

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 821 140**

51 Int. Cl.:

G01N 24/08 (2006.01)

C08F 2/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **15.11.2017** **PCT/US2017/061769**

87 Fecha y número de publicación internacional: **24.05.2018** **WO18093877**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **15.11.2017** **E 17812110 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **02.09.2020** **EP 3542151**

54 Título: **Métodos de medición del contenido de sólidos en una composición de catalizador en suspensión**

30 Prioridad:

17.11.2016 US 201662423637 P

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

23.04.2021

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

DESHPANDE, KISHORI;
GOBBI, GIAN y
RAU, NATHAN

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 821 140 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

Métodos de medición del contenido de sólidos en una composición de catalizador en suspensión

Campo técnico

La presente descripción se refiere a métodos de medición del contenido de sólidos en una composición de catalizador en suspensión.

El documento WO-A-2010/021768 describe un método para determinar el contenido de sólidos en una suspensión que comprende: preparar un factor de corrección de la migración para una composición de catalizador; determinar un valor porcentual en peso de líquido para una suspensión de catalizador que comprende la composición de catalizador a partir de una señal de respuesta de RMN de la suspensión de catalizador; y calcular un valor porcentual en peso de sólidos para la suspensión de catalizador a partir del valor porcentual en peso del líquido de RMN y el factor de corrección de la migración.

Antecedentes

Los procedimientos de lecho fluidificado en fase gaseosa se utilizan para producir una amplia variedad de polímeros. En un procedimiento de lecho fluidificado en fase gaseosa convencional, una corriente gaseosa que contiene uno o más monómeros se hace pasar a un reactor de lecho fluidificado que contiene un lecho de partículas de polímero en crecimiento en una zona de polimerización, mientras se introduce de forma continua o de forma intermitente un catalizador de polimerización en la zona de polimerización. El producto polimérico deseado se retira de la zona de polimerización, se desgasifica, se estabiliza y se envasa para su envío.

Las reacciones dentro de la zona de polimerización de los procedimientos de lecho fluidificado en fase gaseosa requieren un balance de masas preciso de cada componente para producir el polímero deseado. Por ejemplo, las reacciones que tienen un error de proporción tan pequeño como 2% pueden producir productos que no se pueden utilizar. Una dificultad en el funcionamiento de un lecho fluidificado en fase gaseosa como un procedimiento continuo, es que los componentes de la reacción no se pueden pesar en la reacción. Más bien, los caudalímetros volumétricos se utilizan con un ordenador de control del flujo para inferir el flujo de masa compensando la temperatura y la presión del procedimiento. Sin embargo, estas mediciones se deben realizar por separado y cada una introduce incertidumbre. Es posible que la medición resultante no siempre sea lo suficientemente segura para un procesamiento continuo utilizando el lecho fluidificado en fase gaseosa.

Al error se suma el hecho de que es probable que varíe el porcentaje de contenido de sólidos de sólidos en la composición de catalizador en suspensión inyectada en la zona de polimerización. Es importante conocer el porcentaje de contenido de sólidos en la composición de catalizador en suspensión, ya que esta información ayuda a determinar la actividad de catalizador de la composición de catalizador en suspensión. La adición de demasiado catalizador o muy poco catalizador y las propiedades del polímero resultante serán diferentes de las propiedades establecidas para el producto polimérico particular. Por tanto, conocer el porcentaje de contenido sólido de la composición de catalizador en suspensión permite al usuario elaborar de forma más precisa y repetible un producto polimérico constante utilizando diferentes lotes de la composición de catalizador en suspensión.

Por lo tanto, existe una necesidad en la técnica de una medición rápida y precisa del porcentaje del contenido de sólidos de sólidos en una composición de catalizador en suspensión.

Compendio

La presente invención proporciona un método para medir de forma rápida y precisa un porcentaje de contenido de sólidos (PSC) de sólidos en masa en una composición de catalizador en suspensión que tiene sólidos y un líquido de suspensión para los sólidos. El método se define en la reivindicación 1. Los sólidos de la composición de catalizador en suspensión incluyen un catalizador para su uso con una provisión de partida polimerizable en un reactor de polimerización para producir un polímero. El método incluye preparar una muestra de prueba de la composición de catalizador en suspensión. Se obtiene primero el espectro de resonancia magnética nuclear H^1 en el dominio del tiempo (TD RMN- H^1) utilizando un espectrómetro en el dominio del tiempo (TD)-RMN y la muestra de prueba de la composición de catalizador en suspensión para su uso en la producción del polímero en el reactor de polimerización. El primer espectro de TD RMN- H^1 se mide en el espectrómetro de TD-RMN a una temperatura en el intervalo de 10°C a 70°C. En una realización adicional, el primer espectro de TD RMN- H^1 se mide en el espectrómetro de TD-RMN a una temperatura en el intervalo de 10°C a 40°C. Se determina un valor de una señal de voltaje (a) a partir del primer espectro de TD RMN- H^1 que representa la composición de catalizador en suspensión.

Además, se prepara una muestra pura del líquido de suspensión (es decir, solo el líquido de suspensión) para los sólidos de la composición de catalizador en suspensión. Se obtiene el segundo espectro de TD RMN- H^1 utilizando el espectrómetro de TD-RMN para la muestra pura del líquido de suspensión para los sólidos de la composición de catalizador en suspensión. El segundo espectro de TD RMN- H^1 se mide en el espectrómetro de TD RMN a la misma temperatura utilizada para obtener el primer espectro de TD RMN- H^1 . Se determina un valor de una señal de voltaje (b) a partir del segundo espectro TD RMN- H^1 que representa el líquido de suspensión para los sólidos de la

composición de catalizador en suspensión.

El PSC de los sólidos en una composición de catalizador en suspensión se determina con la Ecuación I:

$$\text{PSC} = (1 - a / b \times d_b / d_a) \times 100\% \quad \text{Ecuación I}$$

donde x representa la multiplicación matemática, a y b se describen como anteriormente, d_b es la densidad del líquido de suspensión para los sólidos de la composición de catalizador en suspensión y d_a es la densidad de la composición de catalizador en suspensión para su uso en la producción del polímero en el reactor de polimerización. Ambas densidades d_b y d_a se miden a la misma temperatura utilizada para obtener el primer espectro de TD RMN- H^1 .

Breve descripción de las figuras

La fig. 1 es un gráfico de paridad para los % en peso de sólidos medidos y reales obtenidos de acuerdo con la presente descripción.

La fig. 2 es un gráfico de las mediciones de % en peso de sólidos de las suspensiones de catalizador tomadas mediante mediciones de la planta y mediante el método de la presente descripción.

Descripción detallada

Como se señaló, aunque las prácticas de fabricación actuales proporcionan la síntesis de catalizadores de una formulación catalíticamente activa, persisten cuestiones tales como la medición precisa del contenido de sólidos en la suspensión del catalizador. Se necesita un conocimiento preciso del contenido de sólidos en la suspensión de catalizador para la estimación correcta del metal activo en el catalizador (p. ej., aluminio y circonio), así como para calcular la productividad del catalizador. Estos objetivos se pueden lograr con la presente descripción ya que proporciona un método para medir de forma rápida y precisa un porcentaje de contenido de sólidos (PSC) de sólidos en masa en una composición de catalizador en suspensión que tiene sólidos y un líquido de suspensión para los sólidos.

Específicamente, el método de la presente descripción se realiza utilizando un espectrómetro de resonancia magnética nuclear (RMN) en el dominio del tiempo (TD), donde el uso del TD-RMN para el presente método no requiere el uso de patrones de calibración o factores de correlación de "migración" determinados de forma independiente. El presente método también proporciona una mejora en la precisión (menos de 1 por ciento (%) de error relativo) sobre el enfoque convencional (típicamente 10-15% de error) que implica patrones de calibración. El método es útil para medir un PSC de sólidos en masa en una composición de catalizador en suspensión que tiene sólidos en un intervalo de 10% a 50% en masa. La presente descripción también proporciona un método para medir el contenido de sólidos en suspensiones de catalizador ternario (gas, líquido y sólidos), como se tratará con más detalle en la presente memoria. Sin embargo, antes de tratar más detalles específicos de la presente descripción, se observa que los métodos de la presente descripción son aplicables con cualquier sólido suspendido en un disolvente hidrocarbonado, donde los sólidos no contienen ningún material que actúe como agente de relajación de RMN.

Los sólidos de la composición de catalizador en suspensión incluyen un catalizador para su uso con una provisión de partida polimerizable en un reactor de polimerización para producir un polímero. El método incluye preparar una muestra de prueba de la composición de catalizador en suspensión. Se obtiene el primer espectro de resonancia magnética nuclear H^1 (RMN) en el dominio del tiempo (TD) utilizando un espectrómetro de TD-RMN y la muestra de prueba de la composición de catalizador en suspensión para su uso en la producción del polímero en el reactor de polimerización. El primer espectro de TD RMN- H^1 se mide en el espectrómetro de TD-RMN a una temperatura en el intervalo de 10°C a 70°C. En una realización adicional, el primer espectro de TD RMN- H^1 se mide en el espectrómetro de TD-RMN a una temperatura en el intervalo de 10°C a 40°C. Se determina un valor de una señal de voltaje (a) a partir del primer espectro de TD RMN- H^1 que representa la composición de catalizador en suspensión. La señal de voltaje (a) se puede medir a partir de una señal del espectro de TD RMN- H^1 , donde la señal se representa como función del tiempo. Para las diversas realizaciones, la señal de voltaje (a) se mide desde el primer espectro de TD RMN- H^1 en un intervalo de 65 microsegundos (μs) a 75 μs . Sin embargo, el intervalo en el que se puede medir la señal de voltaje (a) no está limitado de 65 μs a 75 μs , ya que este intervalo puede cambiar dependiendo de la combinación de sólidos y el líquido de suspensión para los sólidos de la composición de catalizador en suspensión.

Además, se prepara una muestra pura del líquido de suspensión para los sólidos de la composición de catalizador en suspensión. Se obtiene un segundo espectro de TD RMN- H^1 utilizando el espectrómetro de TD-RMN para la muestra pura del líquido de suspensión para los sólidos de la composición de catalizador en suspensión. El segundo espectro de TD RMN- H^1 se mide en el espectrómetro de TD-RMN a la misma temperatura utilizada para obtener el primer espectro de TD RMN- H^1 . Se determina el valor de la señal de voltaje (b) a partir del segundo espectro de TD RMN- H^1 que representa el líquido de suspensión para los sólidos de la composición de catalizador en suspensión. La señal de voltaje (b) se puede medir a partir de la señal del segundo espectro de TD RMN- H^1 , donde la señal se representa como función del tiempo. Para las diversas realizaciones, la señal de voltaje (b) se mide a partir del segundo espectro de TD RMN- H^1 en el intervalo de 65 microsegundos (μs) a 75 μs . Sin embargo, el intervalo en el que se puede medir la señal de voltaje (b) no está limitado de 65 μs a 75 μs , ya que este intervalo puede cambiar dependiendo del líquido de suspensión para los sólidos de la composición de catalizador en suspensión. Para las diversas realizaciones, el

intervalo en el que se mide la señal de voltaje (a) a partir del primer espectro de TD RMN-H¹ también será el intervalo en el que la señal de voltaje (b) se mide a partir del segundo espectro de TD RMN-H¹.

El porcentaje de contenido de sólidos (PSC) de sólidos en una composición de catalizador en suspensión se determina a continuación con la Ecuación I:

$$5 \quad \text{PSC} = (1 - a / b \times d_b / d_a) \times 100\% \quad \text{Ecuación I}$$

donde x representa la multiplicación matemática, a y b se describen como anteriormente, d_b es la densidad del líquido de suspensión para los sólidos de la composición de catalizador en suspensión y d_a es la densidad de la composición de catalizador en suspensión para su uso en la producción del polímero en el reactor de polimerización. Ambas densidades d_b y d_a se miden a la misma temperatura utilizada para obtener el primer espectro de TD RMN-H¹. La densidad se puede medir de acuerdo con técnicas conocidas, incluido el uso de densímetros/analizadores digitales o ASTM D792-13, entre otros.

La composición de catalizador en suspensión se prepara combinando un catalizador con un líquido de suspensión para formar la composición de catalizador en suspensión. En un procedimiento ilustrativo, el catalizador se puede combinar y/o hacerse reaccionar con el líquido de suspensión para formar la composición de catalizador en suspensión. La composición de catalizador en suspensión se puede enviar después a un dispositivo de mezcla. Después de un tiempo de contacto suficiente en el dispositivo de mezcla, la composición de catalizador en suspensión se retira del dispositivo de mezcla y se introduce en un reactor de polimerización utilizando un sistema de alimentación de catalizador en suspensión. Las Patentes de Estados Unidos Núm. 6.606.675, 6.608.149 y 6.956.089 proporcionan ejemplos de tales sistemas de alimentación de catalizador en suspensión.

La descripción actual también proporciona un sistema para alimentar la composición de catalizador en suspensión que incluye un sistema de alimentación en suspensión que tiene un medidor de flujo de la suspensión y un dispositivo de inyección de catalizador, donde el medidor de flujo de la suspensión mide el caudal de la composición de catalizador en suspensión al dispositivo de inyección del catalizador. El medidor de flujo de la suspensión mide el flujo de la composición de catalizador en suspensión a través del sistema de alimentación en suspensión. El medidor de flujo de la suspensión puede tener un diseño adecuado para medir el flujo de la composición de catalizador en suspensión. Por ejemplo, el medidor de flujo de la suspensión puede ser un medidor de flujo tipo Coriolis, tal como el Micromotion CFM-010M. Los medidores de flujo de tipo Coriolis pueden generar una presión diferencial de aproximadamente 20 a 70 kPa (3 a 10 psi) a velocidades de flujo típicas del sistema de inyección.

El líquido de suspensión para los sólidos puede ser un líquido portador hidrocarbonado. Los ejemplos de un líquido portador hidrocarbonado incluyen un alcano tal como isopentano o hexano, o puede ser un co-monómero de alqueno, tal como hexeno, buteno u otro líquido adecuado que normalmente se añade al procedimiento. Un líquido de suspensión adecuado ayuda preferiblemente a la dispersión de la composición de catalizador en suspensión una vez que la mezcla sale del dispositivo de inyección en el reactor de polimerización. Los ejemplos específicos incluyen Hydrobrite 380 (Sonneborn, Petrolia PA) y el disolvente Isopar C (Exxon Mobil, Irving TX).

El sistema también puede utilizar un gas portador para ayudar a transportar la composición de catalizador en suspensión al reactor de polimerización. El gas portador puede ser un gas inerte, por ejemplo nitrógeno. Un dispositivo de control de gas portador puede controlar el flujo del gas portador. El sistema puede incluir adicionalmente un mezclador de portador/catalizador. El mezclador de portador/catalizador puede ser un dispositivo de mezcla en línea diseñado para un flujo descendente que proporciona la mezcla de la composición de catalizador en suspensión. En al menos una realización, el mezclador de portador/catalizador se ubica antes de que se inyecte el gas portador en la corriente mixta. Las velocidades de flujo del líquido de suspensión y del gas portador afectan al caudal de la composición de catalizador en suspensión. Por tanto, en algunas realizaciones, el caudal del líquido de suspensión o el caudal del gas portador se pueden ajustar para ajustar el caudal de la composición del catalizador.

El caudal de la composición de catalizador en suspensión se puede controlar, por ejemplo, aumentando o disminuyendo mediante un sistema de control automatizado. Los sistemas de control automatizados pueden ser un sistema de control automatizado, incluidos los sistemas de control de distribución electrónicos o los sistemas de control por ordenador. En otras realizaciones, el control se puede realizar manualmente.

Los catalizadores adecuados para la presente descripción incluyen catalizadores Ziegler-Natta, catalizadores a base de cromo, catalizadores de metaloceno y/o catalizadores bimodales que se utilizan con un líquido de suspensión para formar una composición de catalizador en suspensión. Como se menciona en la presente memoria, la composición de catalizador en suspensión utilizada para preparar la muestra de prueba de la composición de catalizador en suspensión se puede caracterizar por tener un intervalo de 10 por ciento (%) a 50% de sólidos sobre una base de masa-masa. Preferiblemente, la composición de catalizador en suspensión utilizada en la preparación de la muestra de prueba puede tener un intervalo de 10 por ciento (%) a 30% de sólidos sobre una base de masa-masa.

Los ejemplos específicos de tales catalizadores incluyen los catalizadores UCATTM de Univation Corporation. Estos catalizadores incluyen tanto catalizadores de Ziegler-Natta (UCATTM A y UCATTM J) como catalizadores de cromo (UCATTM B, UCATTM G, ACCLAIMTM K-100 Series); catalizadores de metaloceno XCATTM (XCATTM HP-100, XCATTM EZ-100); y catalizadores bimodales PRODIGYTM. Un ejemplo preferido de la composición de catalizador en suspensión

incluye PRODIGY™ BMC-200, un catalizador bimodal (BMC), que es una formulación de catalizador que da como resultado un polímero bimodal en un solo reactor. El catalizador PRODIGY™ BMC-200 comprende un catalizador HN5 de polietileno (PE) de alto peso molecular (HMW) y un catalizador de PE de bajo peso molecular (LMW), p. ej., X-1 y un activador común de metil aluminoxano (MAO) en carga de sílice Cab-O-Sil® (calidad TS-610, Cabot Corporation, Tuscola IL). La composición de catalizador en suspensión de la presente descripción también puede incluir un catalizador de ajuste, como se conoce.

Con referencia de nuevo al reactor de polimerización, los dispositivos de inyección de catalizador pueden tener un diseño adecuado para inyectar la composición de catalizador en suspensión en el reactor de polimerización. Las Patentes de Estados Unidos Núm. 6.606.675, 6.608.149 y 6.956.089 comentan composiciones de catalizador en suspensión, los sistemas para producir las composiciones de catalizador en suspensión y el equipo (dispositivos) de inyección adecuados para su uso con la descripción actual. Los dispositivos de inyección de catalizador pueden comprender un tubo de inyección de catalizador que pasa al reactor a través de un envase y se extiende al lecho fluido. La profundidad de inserción depende típicamente del diámetro del reactor y se puede extender en aproximadamente 1/20 a 1/2 del diámetro del reactor, aproximadamente 1/10 a 1/2, o aproximadamente 1/5 a 1/3 del diámetro del reactor. El tubo de inyección puede estar soportado dentro de una estructura (tubo de soporte) dentro del lecho fluido para proporcionar integridad estructural. Este tubo de soporte puede ser una tubería de paredes gruesas con un diámetro interno de aproximadamente 0,64 cm a aproximadamente 12,7 cm (de 1/4 pulgadas a 5 pulgadas). El tubo de soporte se puede extender a través de la pared del reactor hasta aproximadamente la longitud del tubo de inyección, permitiendo que el tubo de inyección se extienda más allá de aproximadamente 25,4 cm (10 pulgadas). En algunas realizaciones, el tubo de inyección puede terminar justo dentro del extremo del tubo de soporte. El extremo del tubo de soporte en el reactor se puede cortar plano y perpendicular al eje del tubo, o se puede ahusar en un ángulo que varía de aproximadamente 10 a 80 grados. El extremo del tubo de soporte puede estar pulido o revestido con un material antiestático o antiincrustante.

Se puede introducir un flujo de fluido de purga (típicamente monómero de nueva aportación, etileno, hexano, isopentano, gas reciclado y similares) desde el exterior del reactor por el tubo de soporte para ayudar a la dispersión de la composición de catalizador permitiendo la producción de partículas granulares de resina de buena morfología con disminución de la aglomeración y un APS (tamaño de partícula promedio) en el intervalo de aproximadamente 0,01 cm a 0,3 cm (de 0,005 a 0,10 pulgadas). El flujo de fluido de purga ayuda a minimizar las incrustaciones del extremo del tubo de inyección de catalizador y los tubos de soporte. En algunas realizaciones, la salida del tubo de soporte puede estar configurada con una boquilla en el extremo para formar un chorro o una dispersión de fluido de purga para ayudar a la distribución de la composición del catalizador. En algunas realizaciones, el diámetro interno del tubo de soporte se reduce gradualmente en una forma cónica para crear una boquilla para acelerar y/o dispersar el flujo de fluido.

Las realizaciones descritas en la presente memoria pueden ser adecuadas para su uso en un procedimiento de polimerización en el que la composición de catalizador en suspensión se alimenta a los puntos de inyección del reactor de polimerización. Los procedimientos pueden incluir la polimerización en lecho fluido en fase gaseosa de una o más olefinas, al menos una de las cuales puede ser etileno, propileno u otros monómeros, en presencia de catalizador de la composición de catalizador en suspensión (véanse, por ejemplo, las Patentes de Estados Unidos Núm. 4.543.399, 4.588.790, 5.028.670, 5.317.036, 5.352.749, 5.405.922, 5.436.304, 5.453.471, 5.462.999, 5.616.661 y 5.668.228). Otros procedimientos de polimerización, particularmente los procedimientos de lecho fluido en fase gaseosa pueden comprender un fluido de ciclo que comprende una fase gaseosa y una fase líquida.

El procedimiento de esta descripción puede estar dirigido a un procedimiento de polimerización en fase gaseosa de uno o más monómeros olefínicos que tienen de 2 a 30 átomos de carbono, preferiblemente de 2 a 12 átomos de carbono, o de 2 a 8 átomos de carbono. La descripción es muy adecuada para la polimerización de dos o más monómeros olefínicos de etileno, propileno, buteno-1, penteno-1, 4-metil-penteno-1, hexeno-1, octeno-1 y deceno-1. Otros monómeros útiles en el procedimiento pueden incluir monómeros etilénicamente insaturados, diolefinas que tienen de 4 a 18 átomos de carbono, dienos conjugados o no conjugados, polienos, monómeros vinílicos y olefinas cíclicas. Los monómeros no limitantes útiles en la descripción pueden incluir norborneno, norbornadieno, isobutileno, isopreno, vinilbenzociclobutano, estirenos, estireno sustituido con alquilo, etilideno norborneno, dicitlopentadieno y ciclopenteno. En una clase de realizaciones, se puede producir un copolímero de etileno, en el que, con etileno, se pueden polimerizar un co-monómero que tiene al menos una alfa-olefina que tiene de 3 a 15 átomos de carbono, de 4 a 12 átomos de carbono o de 4 a 8 átomos de carbono, en el procedimiento de fase gaseosa.

La presión del reactor en un procedimiento en fase gaseosa puede variar de aproximadamente 690 kPa manométricos (100 psig) a aproximadamente 4.138 kPa manométricos (600 psig), de aproximadamente 1.379 kPa manométricos (200 psig) a aproximadamente 2.759 kPa manométricos (400 psig), o de aproximadamente 1.724 kPa manométricos (250 psig) a aproximadamente 2.414 kPa manométricos (350 psig). La temperatura del reactor en un procedimiento en fase gaseosa durante la etapa de contacto puede variar de aproximadamente 30°C a aproximadamente 120°C, de aproximadamente 60°C a aproximadamente 115°C, de aproximadamente 70°C a 110°C o de aproximadamente 70°C a aproximadamente 95°C.

Otros procedimientos en fase gaseosa contemplados por la descripción pueden incluir procedimientos de polimerización en serie o multietapa. Asimismo, los procedimientos en fase gaseosa contemplados por la descripción

pueden incluir los descritos en las Patentes de Estados Unidos Núm. 5.627.242, 5.665.818 y 5.677.375 y publicaciones Europeas EP-A-0 794 200, EP-B1-0 649 992, EP-A-0 802 202 y EP-B-634 421.

La descripción también puede estar dirigida a un procedimiento de polimerización, por ejemplo, un procedimiento de polimerización en fase gaseosa, para polimerizar propileno solo o con uno o más de otros monómeros que incluyen etileno y/u otras olefinas que tienen de 4 a 12 átomos de carbono. Los polímeros a base de propileno que se pueden producir en el procedimiento incluyen polipropileno atáctico, polipropileno isotáctico y polipropileno sindiotáctico. Otros polímeros de propileno incluyen copolímeros de propileno al azar, de bloque o de impacto.

El método de la presente descripción puede utilizar una variedad de espectrómetros de TD RMN. Como apreciará un experto en la técnica, un espectrómetro de TD RMN es diferente de un RMN con transformada de Fourier (FT), donde el presente método utiliza sólo un espectrómetro de TD RMN. Preferiblemente, el espectrómetro de TD RMN es un espectrómetro de TD RMN-H¹. Más preferiblemente, el espectrómetro de TD RMN-H¹ es un espectrómetro TD RMN-H¹ (TD RMN-H¹) de mesa. Un ejemplo de tal espectrómetro TD RMN-H¹ de mesa incluye un Sistema TD RMN-H¹ de mesa Bruker Minispec MQ20.

Preferiblemente, el espectrómetro de TD-RMN se hace funcionar de manera que al obtener el primer espectro de TD RMN-H¹ utilizando el espectrómetro de TD-RMN y la muestra de prueba de la composición de catalizador en suspensión se mide la muestra de prueba en el espectrómetro de TD-RMN a una temperatura en el intervalo de 10°C a 70°C. Un ejemplo específico de este intervalo de temperatura incluye medir el primer espectro de TD RMN-H¹ en el espectrómetro de TD-RMN a una temperatura en el intervalo de 10°C a 40°C. En una realización adicional, el espectrómetro de TD-RMN también se puede hacer funcionar de manera que al obtener el primer espectro de TD RMN-H¹ utilizando el espectrómetro de TD-RMN y la muestra de prueba de la composición de catalizador en suspensión y obtener el segundo espectro de TD RMN-H¹ utilizando el espectrómetro de TD-RMN para la muestra pura del líquido de suspensión para los sólidos de la composición de catalizador en suspensión incluye medir el primer espectro de TD RMN-H¹ y el segundo espectro de TD RMN-H¹ en el espectrómetro TD-RMN a la misma temperatura en el intervalo de 10°C a 70°C.

Con respecto a las señales detectadas con el espectrómetro de TD-RMN, la disminución (caída) de la magnetización en el plano xy con el tiempo, $M_{xy}(t)$, se denomina Señal de Caída de Inducción Libre (FID). La señal FID aparece después de aplicar un pulso de radiofrecuencia (RF) a la muestra. Para la presente descripción, el pulso de RF inclina la magnetización de la muestra H¹ a 90 grados para que se mueva desde el eje z al plano xy, creando así la magnetización xy que se detecta y se obtiene como espectro de TD RMN-H¹. Es posible establecer ángulos de inclinación distintos de 90 grados, pero 90 es el ángulo de inclinación preferido.

La constante de tiempo que describe la tasa de caída de la señal de RMN se denomina T₂. Los líquidos tienen valores de T₂ que son mayores que los de los sólidos, por lo que la FID para un sólido es bastante rápida, mientras que para un líquido es más lenta, más gradual y prolongada en el tiempo. Si la FID se muestrea después de que cualquier señal de hidrógeno asociada con la fase sólida haya caído a cero, la intensidad de la señal será atribuible únicamente a la fase líquida. Por tanto, el método de la presente descripción implica la detección de la fase líquida de la suspensión. Para una cantidad dada de composición de catalizador en suspensión, la intensidad de señal de RMN-H¹ normalizada para el peso (obtenida a 70 µs después de un pulso de excitación de 90°), se puede comparar con la señal normalizada para el peso obtenida de una muestra pura del líquido de suspensión para los sólidos de la composición de catalizador en suspensión. La ecuación I proporciona esta comparación:

$$PSC = (1 - a / b \times d_b / d_a) \times 100\% \quad \text{Ecuación I}$$

donde se proporcionan la señal de voltaje (a) del primer espectro de TD RMN-H¹ que representa la composición de catalizador en suspensión y la señal de voltaje (b) del segundo espectro de TD RMN-H¹ que representa el líquido de suspensión y sus respectivas densidades proporcionan el PSC. Como se señaló anteriormente, x en la Ecuación I es el símbolo de multiplicación matemática.

Conocer el PCS de la composición de catalizador en suspensión ayudará a establecer un rendimiento de catalizador de referencia y ayudará a identificar los parámetros de procedimiento y formulación para mejorar la optimización y el rendimiento del sistema. Por ejemplo, al determinar la productividad de catalizador en la composición de catalizador en suspensión, el método incluye adicionalmente producir el polímero en el reactor de polimerización con la composición de catalizador en suspensión y la provisión de partida polimerizable. Se determina una tasa de producción (masa/hora) del polímero que se produce en el reactor de polimerización con la composición de catalizador en suspensión y la provisión de partida polimerizable. También se determina un caudal en suspensión (masa/hora) de la composición de catalizador en suspensión con respecto al reactor de polimerización que proporciona la tasa de producción (masa/hora) del polímero que se produce en el reactor de polimerización. La productividad de catalizador en la composición de catalizador en suspensión se puede determinar a continuación con la Ecuación II:

$$Productividad \left(\frac{\text{masa del polímero}}{\text{masa de catalizador}} \right) = \frac{\text{tasa de producción del polímero} \left(\frac{\text{masa}}{\text{hora}} \right)}{\text{Caudal en Suspensión} \left(\frac{\text{masa}}{\text{hora}} \right) * PSC} \quad \text{Ecuación II.}$$

También se ha descubierto que la presencia de gas en las muestras de prueba de la composición de catalizador en

suspensión puede interferir en la obtención precisa de espectros de RMN-H¹ para las muestras de prueba. Por ejemplo, se ha descubierto que el gas nitrógeno presente en las muestras de prueba puede interferir en la obtención precisa de espectros de RMN-H¹ para las muestras de prueba.

La presente descripción ayuda a superar esta cuestión diluyendo primero la composición de catalizador en suspensión antes de realizar mediciones en las muestras de prueba. La preparación de la muestra de prueba de la composición de catalizador en suspensión puede incluir diluir una masa predeterminada de la composición de catalizador en suspensión con una masa del líquido de suspensión. Preferiblemente, la masa predeterminada para diluir la composición de catalizador en suspensión está en una razón en masa de 10:1 a 25:1 (masa predeterminada de la composición de catalizador en suspensión: masa predeterminada del líquido de suspensión) para producir una muestra diluida. Una razón en masa más preferida es de 14:1 a 20:1 (masa predeterminada de la composición de catalizador en suspensión: masa predeterminada del líquido de suspensión) para producir la muestra diluida, donde la razón en masa de 20:1 es la más preferida.

La muestra diluida se utiliza después para formar la muestra de prueba de la composición de catalizador en suspensión. La muestra de prueba formada con la muestra diluida se desgasifica laminando la muestra diluida. Por ejemplo, al preparar la muestra diluida de la composición de catalizador en suspensión, se utiliza un rodillo tubular para laminar la muestra diluida para eliminar las burbujas de gas de la muestra diluida de la composición de catalizador en suspensión. Para la desgasificación, las muestras de prueba se pueden laminar a temperatura ambiente (23°C) durante un tiempo de laminado predeterminado de 5 minutos a 10 minutos.

Después del laminado durante el tiempo del laminado predeterminado, se pueden utilizar las muestras de prueba (p. ej., la muestra de prueba de la composición de catalizador en suspensión y la muestra pura del líquido de suspensión para los sólidos de la composición de catalizador en suspensión) para preparar el primer espectro de TD RMN-H¹ y el segundo espectro de TD RMN-H¹ como se describe en la presente memoria. Las densidades de las muestras de prueba (muestra diluida de la composición de catalizador en suspensión y muestra diluida del líquido de suspensión) también se determinan, como se describe en la presente memoria, y el PSC de los sólidos en masa en la composición de catalizador en suspensión se determina con la Ecuación I, como se describe en la presente memoria.

Las expresiones, a menos que se especifique lo contrario, "consiste esencialmente en" y "que consiste esencialmente en" no excluyen la presencia de otras etapas, elementos o materiales, se mencionen específicamente o no en esta memoria descriptiva, siempre que tales etapas, elementos, o materiales, no afecten las características básicas y novedosas de la descripción, además, no excluyen impurezas y variaciones normalmente asociadas con los elementos y materiales utilizados.

Todos los documentos de prioridad se incorporan en la presente memoria como referencia para todas las jurisdicciones en las que se permite tal incorporación y en la medida en que tal descripción sea coherente con la descripción de la presente descripción. Adicionalmente, todos los documentos y referencias citados en la presente memoria, incluidos los procedimientos de prueba, publicaciones, patentes, artículos de revistas, etc., se incorporan en la presente memoria completamente como referencia para todas las jurisdicciones en las que se permite tal incorporación y en la medida en que tal descripción sea coherente con la descripción de la presente descripción.

Si bien la descripción se ha descrito con respecto a una serie de realizaciones y ejemplos, los expertos en la técnica, que se benefician de esta descripción, apreciarán que se pueden idear otras realizaciones que no se aparten del alcance de la invención tal como se define en las reivindicaciones adjuntas.

Ejemplos

Materiales

PRODIGY™ BMC-200 (Univation Technologies), un catalizador bimodal (BMC).

Aceite mineral, Hydrobrite 380 (Sonneborn, Petrolia PA).

Disolvente Isopar C (Exxon Mobil, Irving TX).

Espectrómetro de TD-RMN - Sistema de TD-RMN de mesa Bruker Minispec MQ20.

HN5 (Univation Technologies), un catalizador no basado en metaloceno sustituido.

CAB-O-SIL® TS-610 (CABOT Corporation), carga de sílice pirógena.

Metilaluminoxano (MAO, Sigma Aldrich), activador del catalizador.

Calibración del Soporte físico del Aparato de RMN en el dominio del tiempo

Se utilizó una muestra pura que consistía únicamente en la solución líquida de aproximadamente 7,5:1 de una mezcla de aceite mineral Hydrobrite 380 e Isopar C sin ningún poder catalizador para la calibración del aparato. La composición de catalizador en suspensión y las muestras puras se almacenaron a temperatura ambiente (23°C) y se

mezclaron constantemente utilizando un rodillo. La composición de catalizador en suspensión y las muestras puras se transfirieron a tubos de RMN inmediatamente antes de la adquisición de datos para minimizar la sedimentación.

Se cargaron, utilizando una pipeta larga, la composición de catalizador en suspensión y las muestras puras en tubos de RMN de 10 mm separados hasta una altura de 3 cm, de una en una. El tubo de RMN se tapó y se insertó en el espectrómetro de TD-RMN. Se dejó que las muestras se equilibraran a 35,5°C en el aparato durante 20-30 minutos. Se obtuvo un primer espectro de TD RMN-H¹ utilizando el espectrómetro de TD-RMN y la muestra de prueba de la composición de catalizador en suspensión. Se midió un valor de la señal de voltaje (a) en el primer espectro de TD RMN-H¹ que representa la composición de catalizador en suspensión en un intervalo de 65 µs a 75 µs. Se obtuvo un segundo espectro de TD RMN-H¹ utilizando el espectrómetro de TD-RMN y la muestra pura del líquido de suspensión para los sólidos de la composición de catalizador en suspensión. Se midió un valor de la señal de voltaje (b) en el segundo espectro de TD RMN-H¹ que representa el líquido de suspensión para los sólidos de la composición de catalizador en suspensión en un intervalo de 65 µs a 75 µs. La densidad de la composición de catalizador puro y en suspensión también se midió con precisión utilizando un densitómetro DMA 4500 (Anton Parr, Ashland VA).

Basándose en la señal de RMN de las muestras en suspensión pura y del catalizador, así como las respectivas densidades de solución, el soporte lógico del aparato calculó el PSC utilizando la Ecuación I, como se proporciona en la presente memoria. Para comprobar la precisión del método, se prepararon muestras con una cantidad conocida de catalizador mezclando el disolvente puro con el polvo de catalizador. La concentración de sólidos para estos patrones de calibración de precisión se midió utilizando el método descrito anteriormente. La gráfica de paridad para estas muestras que se muestra en la Fig. 1, demuestra una medición precisa de sólidos utilizando este método con un error de ± 0,3% en peso.

Adicionalmente, los resultados de la Fig. 1 también ayudan a establecer el intervalo de concentración de sólidos que se puede medir de acuerdo con la presente descripción. Además, las muestras utilizadas para generar el gráfico de paridad (Fig. 1) fueron de diferentes lotes de producción con diferente densidad de polvo. La alta precisión de medición (± 0,3% en peso) para todas las muestras valida la aplicabilidad de la presente descripción para muestras en polvo independientemente de la densidad de partículas del polvo.

Finalmente, además de las muestras de calibración, también se midió el contenido de sólidos de las muestras en suspensión elaboradas en una planta de producción. Estas muestras suelen contener burbujas de nitrógeno atrapadas, que pueden hacer que los métodos de TD-RMN anteriores sean inexactos. Para superar este problema, se añadieron con precisión aproximadamente 0,5 g de Isopar C a 10 g de la suspensión para obtener una solución transparente libre de gas. Conociendo el factor de dilución, la concentración de sólidos se calculó utilizando la siguiente fórmula:

$$\% \text{ en peso de sólidos} = (\% \text{ en peso de la suspensión} + \% \text{ en peso de Isopar C}) * \% \text{ en peso de sólidos medidos} / \% \text{ en peso de la suspensión} \quad \text{Ecuación III}$$

Utilizando este enfoque, se midió el % en peso de sólidos en muestras de plantas de las suspensiones de catalizador y se comparó con los valores informados por la planta. La Fig. 2 sugiere que los valores de las plantas diferían hasta en un 15% del método de RMN más preciso.

REIVINDICACIONES

1. Un método de medición del porcentaje de contenido de sólidos (PSC) de sólidos en masa en una composición de catalizador en suspensión que tiene sólidos y un líquido de suspensión para los sólidos, en donde los sólidos de la composición de catalizador en suspensión incluyen un catalizador para su uso con una provisión de partida polimerizable en un reactor de polimerización para producir un polímero, comprendiendo el método:
 - 5 preparar una muestra de prueba de la composición de catalizador en suspensión;
 - obtener un primer espectro de resonancia magnética nuclear H^1 (RMN) en el dominio del tiempo (TD) utilizando un espectrómetro RMN en el dominio del tiempo (TD) y la muestra de prueba de la composición de catalizador en suspensión utilizada para producir el polímero en el reactor de polimerización, donde el primer espectro de TD RMN- H^1 se mide en el espectrómetro de TD-RMN a una temperatura en el intervalo de 10°C a 70°C;
 - 10 determinar un valor de una señal de voltaje (a) a partir del primer espectro de TD RMN- H^1 que representa la composición de catalizador en suspensión;
 - preparar una muestra pura del líquido de suspensión para los sólidos de la composición de catalizador en suspensión;
 - 15 obtener un segundo espectro de TD RMN- H^1 utilizando el espectrómetro de TD-RMN para la muestra pura del líquido de suspensión para los sólidos de la composición de catalizador en suspensión, donde el segundo espectro de TD RMN- H^1 se mide en el espectrómetro de TD-RMN a la misma temperatura utilizada para obtener el primer espectro de TD RMN- H^1 ;
 - 20 determinar un valor de una señal de voltaje (b) a partir del segundo espectro de TD RMN- H^1 que representa el líquido de suspensión para los sólidos de la composición de catalizador en suspensión; y
 - determinar el porcentaje de contenido de sólidos (PSC) de sólidos en masa en una composición de catalizador en suspensión con la Ecuación I:

$$PSC = (1 - a / b \times d_b / d_a) \times 100\% \quad \text{Ecuación I}$$
 - 25 donde x representa la multiplicación matemática, a y b se describen como anteriormente, d_b es una densidad del líquido de suspensión para los sólidos de la composición de catalizador en suspensión y d_a es una densidad de la composición de catalizador en suspensión utilizada para producir el polímero en el reactor de polimerización, donde ambas densidades d_b y d_a se miden a la temperatura utilizada para obtener el primer espectro de TD RMN- H^1 .
2. El método de la reivindicación 1, en donde la preparación de la muestra de prueba de la composición de catalizador en suspensión para su uso en la producción del polímero en el reactor de polimerización incluye:
 - 30 diluir una masa predeterminada de la composición de catalizador en suspensión con una masa del líquido de suspensión a una razón en masa de 10:1 a 25:1
 - para producir una muestra diluida; y
 - preparar la muestra de prueba de la composición de catalizador en suspensión con la muestra diluida.
3. El método de la reivindicación 2, en donde la preparación de la muestra diluida de la composición de catalizador en suspensión incluye laminar la muestra diluida y eliminar las burbujas de gas de la muestra diluida de la composición de catalizador en suspensión.
4. El método de la reivindicación 1, en donde la obtención del primer espectro de TD RMN- H^1 y la obtención del segundo espectro de TD RMN- H^1 incluyen el uso para el espectrómetro de TD-RMN, de un espectrómetro de TD RMN- H^1 de mesa.
- 40 5. El método de la reivindicación 1, en donde el PSC de la composición de catalizador en suspensión utilizado para preparar la muestra de prueba de la composición de catalizador en suspensión caracterizado por el método, tiene un intervalo de 10% a 50% de sólidos sobre una base de masa-masa.
6. El método de cualquiera de las reivindicaciones 1-5, en donde la obtención del primer espectro de TD RMN- H^1 utilizando el espectrómetro de TD-RMN y la muestra de prueba de la composición de catalizador en suspensión y la obtención del segundo espectro de TD RMN- H^1 utilizando el espectrómetro de TD-RMN para la muestra pura del líquido de suspensión para los sólidos de la composición de catalizador en suspensión incluyen medir el primer espectro de TD RMN- H^1 y el segundo espectro de TD RMN- H^1 en el espectrómetro de TD-RMN a la misma temperatura en el intervalo de 10°C a 70°C.
- 45 7. El método de la reivindicación 1, en donde el líquido de suspensión para los sólidos incluye un líquido portador hidrocarbonado.
- 50

8. El método de la reivindicación 1, que incluye producir el polímero en el reactor de polimerización con la composición de catalizador en suspensión y la provisión de partida polimerizable;

determinar una tasa de producción en masa/hora del polímero que se produce en el reactor de polimerización con la composición de catalizador en suspensión y la provisión de partida polimerizable;

5 determinar un caudal de suspensión en masa/hora de la composición de catalizador en suspensión en el reactor de polimerización que proporciona la tasa de producción en masa/hora del polímero que se produce en el reactor de polimerización; y

determinar la productividad de la composición de catalizador en suspensión con la Ecuación II:

$$10 \quad \text{Productividad} \left(\frac{\text{masa del polímero}}{\text{masa de catalizador}} \right) = \frac{\text{Tasa de producción del polímero} \left(\frac{\text{masa}}{\text{hora}} \right)}{\text{Caudal en suspensión} \left(\frac{\text{masa}}{\text{hora}} \right) * \text{PSC}} \quad \text{Ecuación II.}$$

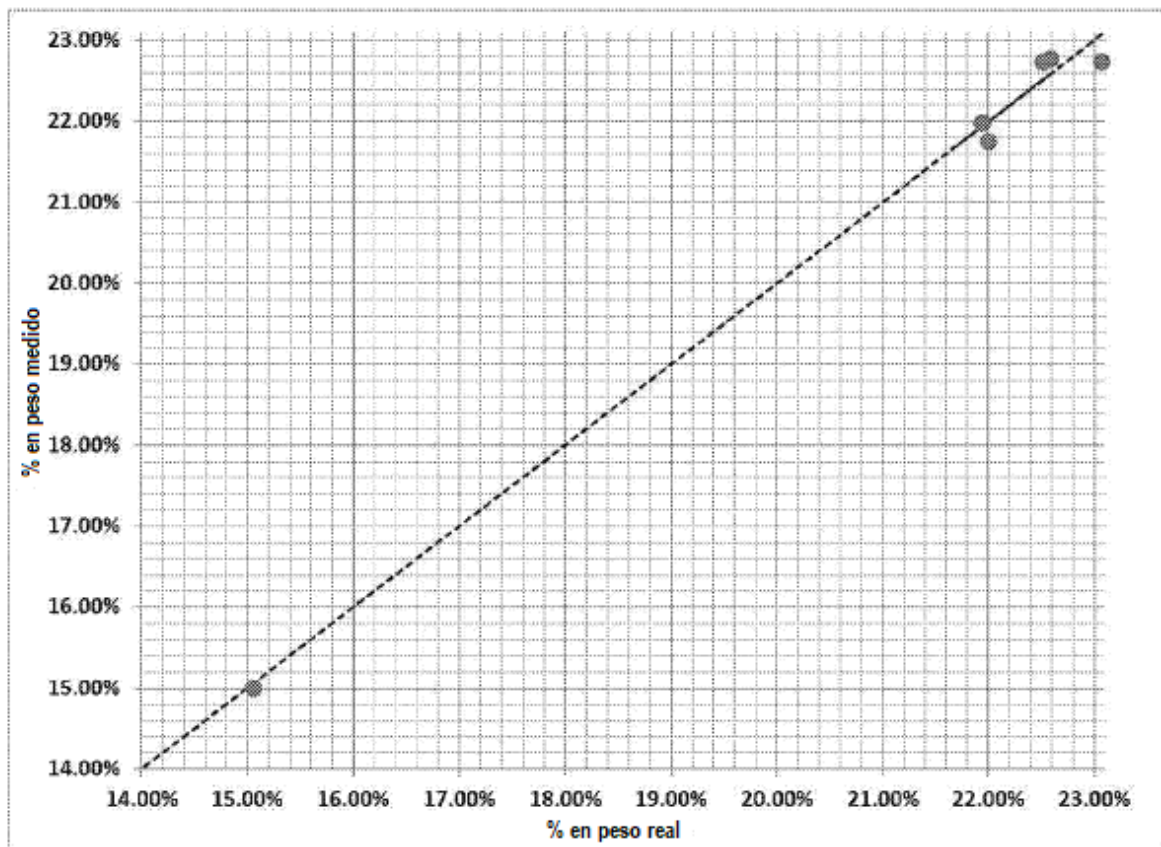


FIG. 1

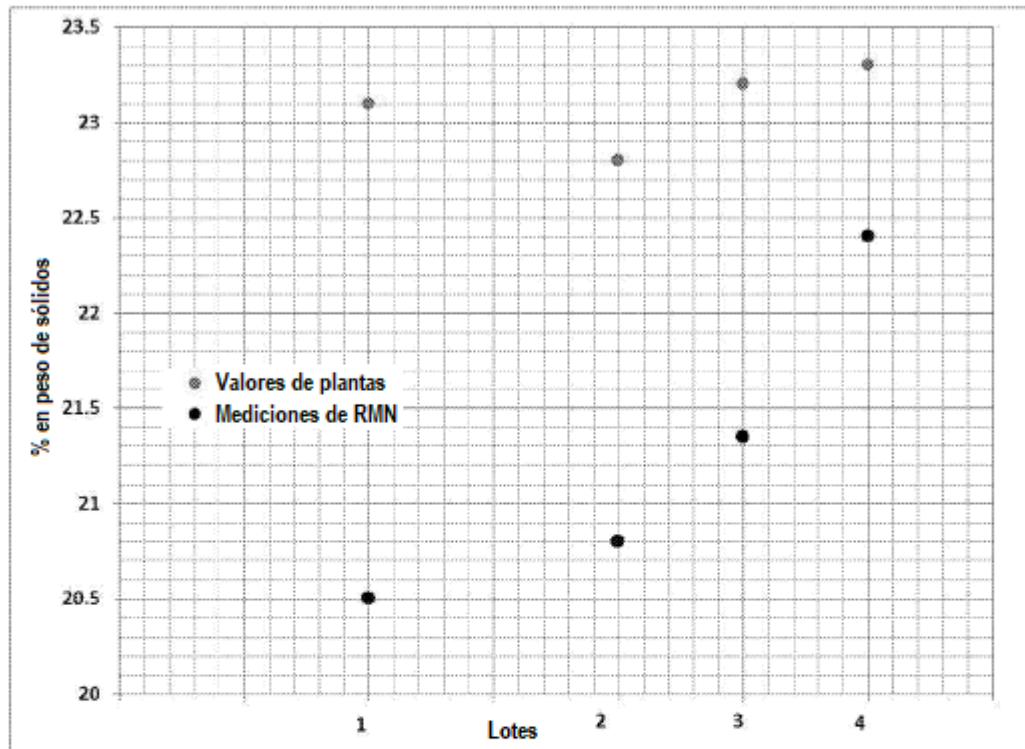


FIG. 2