



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS
ESPAÑA



⑪ Número de publicación: **2 987 855**

⑮ Int. Cl.:

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

⑫

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

⑯ Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **04.09.2013 E 21206074 (3)**

⑯ Fecha y número de publicación de la concesión europea: **24.07.2024 EP 3968020**

⑭ Título: **Un método para determinar la temperatura de adherencia de una resina**

⑯ Prioridad:

07.09.2012 US 201261698286 P

⑯ Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

18.11.2024

⑯ Titular/es:

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

⑯ Inventor/es:

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

⑯ Agente/Representante:

DEL VALLE VALIENTE, Sonia

ES 2 987 855 T3

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

DESCRIPCIÓN

Un método para determinar la temperatura de adherencia de una resina

5 **Campo de la invención**

En la presente memoria se describe un sistema para controlar un reactor de polimerización de poliolefina, que incluye determinar un régimen operativo antiadherente para una reacción de polimerización de poliolefina para evitar que los materiales en la reacción se aglomeren y operar un reactor de polimerización de poliolefina dentro del régimen operativo antiadherente.

10 **Antecedentes**

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

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

30 Durante un tiempo, se pensó que la temperatura de la corriente gaseosa externa al reactor, también conocida como temperatura de la corriente de reciclado, no podía disminuirse por debajo del punto de rocío de la corriente de reciclado, sin causar problemas, tales como la aglomeración de polímeros o el taponamiento del sistema reactor. El punto de rocío de la corriente de reciclado es la temperatura a la que comienza a formarse condensado líquido en la corriente de reciclado gaseosa. El punto de rocío se puede calcular conociendo la composición del gas, y se define termodinámicamente mediante una ecuación de estado. Sin embargo, como se describe en las patentes de EE. UU. n.º US-4.543.399 y US-4.588.790, se descubrió que una corriente de reciclado se puede enfriar hasta una temperatura por debajo del punto de rocío, en un proceso de polimerización en lecho fluidizado, dando como resultado la condensación de una parte de la corriente de gas reciclado fuera del reactor. La corriente resultante que contiene líquido arrastrado puede entonces devolverse al reactor sin provocar fenómenos de aglomeración o taponamiento. El proceso de condensar intencionadamente una parte de la corriente de reciclado, se conoce en la industria como operación en "modo condensado". Cuando la temperatura de la corriente de reciclado se reduce a un punto por debajo de su punto de rocío en la operación en modo condensado, puede ser posible un aumento en la producción de polímero.

40 45 El enfriamiento de la corriente de reciclado hasta una temperatura por debajo de la temperatura del punto de rocío del gas, produce una mezcla bifásica gas/líquido que puede haber arrastrado sólidos contenidos en ambas fases. La fase líquida de esta mezcla bifásica gas/líquido en la operación en modo condensado, generalmente es arrastrada en la fase gaseosa de la mezcla. La vaporización del líquido ocurre sólo cuando se agrega calor o se reduce la presión. Por ejemplo, como se describe en las patentes de EE. UU. n.º US-4.543.399 y US-4.588.790, la vaporización puede ocurrir cuando la mezcla bifásica entre en el lecho fluidizado, proporcionando la resina el calor de vaporización requerido. La vaporización proporciona así un medio adicional de extracción de calor de reacción del lecho fluidizado.

50 55 60 La capacidad de enfriamiento del gas reciclado se puede aumentar aún más mientras a una temperatura de reacción dada y una temperatura del medio de transferencia de calor de enfriamiento dada. Esto se puede realizar añadiendo al reactor materiales no polimerizantes y no reactivos, que sean condensables a las temperaturas encontradas en el intercambiador de calor del proceso. Estos se conocen colectivamente como agentes de condensación inducida (ICA, por sus siglas en inglés). Las concentraciones crecientes de ICA en el reactor provocan aumentos correspondientes en la temperatura del punto de rocío del gas del reactor, lo que promueve niveles más altos de condensación para tasas de producción más altas (limitadas por la transferencia de calor) desde el reactor. Los ICA adecuados se seleccionan en función de sus propiedades específicas de calor y de punto de ebullición. En particular, se selecciona un ICA de manera tal que una parte relativamente elevada del material se condense a las temperaturas del agua de enfriamiento disponibles en las plantas de producción de polímeros, que son compuestos que típicamente tienen un punto de ebullición de aproximadamente 20-40 °C. Los ICA incluyen hexano, isohexano, pentano, isopentano, butano, isobutano y otros compuestos de hidrocarburos que de manera similar son no reactivos en el proceso de polimerización.

La patente de EE. UU. n.º US-5.352.749 describe los límites de las concentraciones de gases condensables, ya sean ICA, comonómeros o combinaciones de los mismos, que pueden tolerarse en el sistema de reacción. Por encima de ciertas concentraciones límite, los gases condensables pueden provocar una pérdida repentina de fluidización en el reactor y la consiguiente pérdida de capacidad para controlar la temperatura en el lecho fluido.

5 Los límites superiores de los ICA en el reactor pueden depender del tipo de polímero que se produzca. Por ejemplo, las patentes de EE. UU. n.º US-5.352.749, US-5.405.922 y US-5.436.304 caracterizan este límite mediante el seguimiento de la relación entre la densidad aparente fluidizada y la densidad aparente sedimentada. A medida que se aumentaba la concentración de isopentano, descubrieron que la relación de densidad aparente disminuía constantemente. Cuando la concentración de isopentano era lo suficientemente alta, correspondiente a una relación de densidad aparente de 0,59, descubrieron que se perdió la fluidización en el reactor. Por tanto, determinaron que esta relación (0,59) era un punto de no retorno, por debajo del cual el reactor dejaría de funcionar debido a la pérdida de fluidización. Como se describe en la publicación PCT WO 2005/113615 (A2), los intentos de operar reactores de polimerización con concentraciones excesivas de ICA, pueden provocar que las partículas de polímero suspendidas en el lecho fluido se vuelvan cohesivas o “adherentes” y, en algunos casos, provocar que el lecho fluido se solidifique en forma de un gran trozo.

10 Además de la complejidad del control de la adherencia al usar los ICA, los diferentes productos poliméricos varían ampliamente en su capacidad para tolerar materiales de ICA, teniendo algunos una tolerancia relativamente alta (expresada en presión parcial del ICA en el reactor), p. ej., 50 psia (344,738 kilopascales), mientras que otros polímeros pueden tolerar tan solo 5 psia (34,4738 kilopascales). En estos últimos polímeros, las tasas de producción limitadas por transferencia de calor en condiciones similares, son sustancialmente inferiores. Se sabe que los polímeros que poseen una distribución de composición de comonómeros más uniforme tienen una mayor tolerancia a la presión parcial del ICA en el reactor. Los catalizadores de metalloceno típicos son un buen ejemplo de catalizadores que pueden producir polímeros con una composición de comonómeros más uniforme. Sin embargo, en algún momento incluso estos polímeros producidos con metalloceno alcanzan una concentración límite de ICA que induce adherencia. La concentración límite de ICA depende de varios factores, además del tipo de polímero, incluida la temperatura del reactor, el tipo de comonómero y la concentración. Además, como el efecto de la temperatura, el nivel de ICA y los niveles de comonómeros afectan la aparición de la adherencia, hasta ahora ha sido difícil determinar el punto en el que comienza a producirse la adherencia.

15 30 Dos artículos de Process Analysis & Automation Limited (PAA), titulados “Agglomeration Detection by Acoustic Emission”, nota de aplicación de PAA: 2002/111 (2000), y “Acoustic Emission Technology - a New Sensing Technique for Optimizing Polyolefin Production” (2000), sugieren que el control del proceso en la producción de poliolefinas en lecho fluidizado, se puede realizar utilizando sensores de emisión acústica ubicados en diversas posiciones en el reactor y en las tuberías de reciclado. Estas publicaciones pretenden resolver el problema de la detección de grandes aglomerados de polímeros en un reactor, tal como trozos o láminas, en lugar de detectar la adherencia de las partículas de resina, y proporcionan sólo un ejemplo específico, que muestra la detección de un trozo de aproximadamente 1,5 metros de diámetro dentro de un reactor comercial de lecho fluido. No se menciona la detección de la adherencia o cohesividad del polímero. De hecho, los documentos de la PAA describen la detección de aglomerados después de que se hayan formado en el reactor, en lugar de la detección de la adherencia de la resina que, si no se comprueba, podría conducir a la formación de los aglomerados.

20 35 40 45 La publicación de solicitud PCT número WO 2003/051929 describe el uso de la teoría matemática del caos para detectar la aparición y presencia de láminas en un reactor de lecho fluido. Sin embargo, al igual que los artículos de la PAA, la referencia no describe cómo predecir cuándo una resina en un reactor se volverá adherente, ni ningún método que permita la operación segura de un reactor de polimerización cerca de su límite de capacidad de enfriamiento final para velocidades máximas de producción.

45 50 55 El documento WO 2005/113615 y la correspondiente publicación de solicitud de patente de EE. UU. n.º US-2005/0267269, describen la determinación en un laboratorio de una temperatura crítica por debajo de la cual la resina en un reactor de polimerización no puede volverse adherente, y el uso de esta temperatura crítica predeterminada para controlar el reactor.

60 65 70 75 La publicación de patente de EE. UU. n.º US-2007/060721 A1, describe la monitorización de la adherencia de la resina durante el funcionamiento de un reactor de polimerización, mediante la generación de una serie temporal de lecturas de emisiones acústicas del contenido del reactor durante el funcionamiento en estado estacionario. Luego se generan y procesan mediciones adicionales de emisiones acústicas para determinar si se desvían de las emisiones acústicas indicativas del funcionamiento del reactor en estado estacionario. Dicha desviación se trata como una indicación de la aparición de una excesiva adherencia de las partículas de polímero en el reactor. Se pueden tomar medidas correctivas (p. ej., se pueden ajustar los niveles de los ICA y/o de los monómeros, y/o la temperatura del reactor) cuando se determine que las mediciones de emisión acústica se desvían de las de un reactor en estado estacionario. Sin embargo, esta solicitud no enseña la generación de una temperatura de referencia por encima de la cual se prediga que la resina en un reactor se volverá adherente.

80 85 90 95 Otras referencias de antecedentes incluyen las publicaciones de solicitudes de patente de EE. UU. n.º US-2004/063871, US-2005/0267269, US-2007/073010, y WO 2005/049663 y WO 2006/009980; y “Model Prediction for

Reactor Control™, Ardell y col., Chemical Engineering Progress, American Inst. Of Chem. Eng., Estados Unidos, vol. 79, núm. 6, (junio de 1983).

Incluso dentro de las limitaciones de las operaciones convencionales, el control de los reactores es complejo, lo que aumenta aún más la dificultad de encontrar condiciones operativas que puedan dar como resultado tasas de producción más altas. Sería deseable proporcionar un método para determinar una condición operativa estable para la polimerización en lecho fluidizado con gas, especialmente si se opera en modo condensado, para facilitar el diseño óptimo de la planta y la determinación de las condiciones de proceso deseables para tasas de producción óptimas o máximas en un diseño de planta dado. También sería deseable tener un mecanismo en los reactores comerciales de fase gaseosa para detectar la aparición de adherencia, que sea un indicador mejor o más temprano de la aparición de adherencia que las técnicas convencionales (p. ej., monitorizando la densidad aparente fluidizada, como se describe en la patente de EE. UU. núm. US-5.352.749). Un mecanismo de este tipo permitiría a los operadores determinar cuándo se están acercando las condiciones de limitación de la adherencia, y les permitiría tomar medidas correctivas antes de que ocurran eventos de discontinuidad, manteniendo a la vez los reactores en o cerca de las condiciones de máxima concentración de ICA, permitiendo tasas de producción más altas con sustancialmente menos riesgo. El documento US-2010/144981 A1 describe un método para controlar una transición desde una reacción de polimerización inicial hasta una reacción de polimerización objetivo, al optimizar la relación de alimentación y la relación de concentración de comonómeros y monómeros que ingresen al reactor.

20 Resumen

La invención, tal como se define en la reivindicación independiente, proporciona un sistema para controlar un reactor. El sistema comprende un reactor de polimerización que incluye un cromatógrafo de gases, un sistema de medición de temperatura y un sistema de control. El sistema de control incluye un procesador y un sistema de almacenamiento, en donde el sistema de almacenamiento incluye instrucciones legibles por máquina. Las instrucciones legibles por máquina están configuradas para indicar al procesador que mida la temperatura del reactor de polimerización utilizando el sistema de medición de temperatura, que mida la concentración de un agente de condensación inducida (ICA) y otro fluido condensable en el reactor de polimerización, utilizando el cromatógrafo de gases, que calcule una presión parcial equivalente $((P_{ICA})_{equiv})$ del ICA en el reactor a partir de la concentración del ICA y el otro fluido condensable en el reactor de polimerización, ubicando la operación del reactor en un espacio bidimensional definido por una dimensión de temperatura del reactor y una dimensión $((P_{ICA})_{equiv})$, y que compare la ubicación en el espacio bidimensional con un régimen antiadherente definido como el espacio entre una curva de límite de temperatura superior (UTL, por sus siglas en inglés) y una curva de límite de temperatura inferior (LTL, por sus siglas en inglés).

35 Breve descripción de los dibujos

La Figura 1A es un esquema simplificado de un sistema de reacción que puede monitorizarse y controlarse.

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

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

45 Las Figuras 3A y 3B son dibujos de un dispositivo de prueba utilizado para medir la temperatura de adherencia.

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

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

La Figura 6 es un gráfico de la presión parcial de isopentano (iC_5) frente a la temperatura del dispositivo de prueba, que muestra la adherencia de una resina elaborada utilizando un catalizador de metalloceno.

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

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

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

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

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

La Figura 12 es un diagrama de flujo de proceso de un método para operar un reactor en un régimen antiadherente.

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

5 La Figura 14 es un gráfico de una tirada de una planta piloto, que muestra el funcionamiento en régimen líquido en un primer estudio de caso.

10 La Figura 15 es un gráfico de las operaciones dentro de un régimen antiadherente durante una tirada de una planta comercial.

La Figura 16 es un gráfico de una tirada de una planta piloto, que muestra operaciones en un régimen líquido que condujeron a la adherencia de la resina.

15 La Figura 17 es un gráfico de una tirada comercial dentro de una ventana operativa segura.

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

20 La Figura 19 es otro gráfico de una tirada de una planta piloto realizada en un régimen líquido que conduce a la adherencia de la resina.

Descripción detallada

25 En la presente memoria se describen sistemas y métodos para determinar un régimen operativo antiadherente (un régimen “seguro”) para un reactor de polimerización, y operar el reactor de polimerización dentro del régimen antiadherente. Tal como se utiliza en la presente memoria, un régimen operativo antiadherente indica un régimen en el que la adherencia de la resina no es problemática. Los métodos pueden incluir el desarrollo de un modelo del régimen operativo antiadherente que puede integrarse en un sistema de control o utilizarse en un sistema independiente para recomendar cambios para controlar los parámetros de reacción.

30 Los parámetros utilizados en el desarrollo de un modelo del régimen operativo antiadherente pueden basarse en valores medidos durante determinaciones experimentales de adherencia de la resina. Para cualquier resina objetivo única, la adherencia de la resina se puede medir en función de la temperatura y la presión parcial equivalente de un agente de condensación inducida (ICA). Por ejemplo, esto se puede realizar colocando la resina en un reactor 35 autoclave agitado, con una cantidad medida de un ICA, tal como isopentano (iC₅), y aumentando lentamente la temperatura hasta que la resina se pegue, provocando que el agitador se detenga. A continuación, se puede construir un modelo que prediga la temperatura de adherencia en función de la temperatura del reactor y una presión parcial equivalente del ICA. La presión parcial equivalente se utiliza para tener en cuenta otros materiales condensables que puedan encontrarse en el reactor, tal como el hexeno y diversos isómeros del hexeno. El modelo suele ser específico 40 para el tipo de resina utilizada.

45 El modelo y el punto de rocío del ICA utilizado en la reacción de polimerización, se utilizan para determinar un régimen operativo antiadherente. Durante la reacción de polimerización, el reactor se controla para mantener la temperatura y la concentración del ICA dentro del régimen operativo antiadherente. El régimen operativo antiadherente puede proporcionar orientación para ayudar a maximizar las tasas de producción sin aglomeración, al controlar los 50 parámetros de reacción para que permitan aumentar tanto la temperatura como el contenido de ICA, permitiendo así la eliminación de más calor de reacción.

55 A lo largo de esta descripción, la expresión “diluyente” (o “diluyente condensable” o “gas diluyente condensable”) denota gas condensable (o una mezcla de gases condensables) presente en un reactor de polimerización con resina polimérica que se está produciendo. El diluyente es condensable a las temperaturas encontradas en el intercambiador de calor del proceso. Ejemplos de diluyentes incluyen agentes de condensación inducida (ICA), comonómeros, 60 isómeros de comonómeros, y combinaciones de los mismos. Dichos materiales pueden incluir isobutano, isopentano, hexeno y otros materiales en el reactor.

55 Con referencia a un producto que se produce mediante una reacción continua, la expresión valor “instantáneo” de una propiedad del producto en la presente memoria, denota el valor de la propiedad de la cantidad del producto más recientemente producida. La cantidad más recientemente producida típicamente se somete a mezcla con cantidades del producto producidas previamente, antes de que una mezcla del producto recientemente y previamente producido salga del reactor. Por el contrario, con referencia a un producto que se produzca mediante una reacción continua, el valor “promedio” (o “promedio del lecho”) (en un momento “T”) de una propiedad en la presente memoria, denota el valor de la propiedad del producto que salga del reactor en el momento T.

65 La expresión “resina polimérica seca” (o “versión seca” de resina polimérica) se usa en la presente memoria para indicar una resina polimérica que no contiene cantidades sustanciales de gas disuelto. Un ejemplo de resina polimérica seca es un polímero que se haya producido previamente en un reactor de polimerización y que luego se haya purgado

hasta obtener sustancialmente todos los comonómeros e ICA sin reaccionar que se habían disuelto en el polímero en el momento de la producción. Como se analiza en la presente memoria, una versión seca de resina polimérica tiene un comportamiento de fusión significativamente diferente al que tendría la misma resina polimérica si estuviera en presencia de una cantidad significativa de gas diluyente condensable y comonómero.

- 5 La expresión polietileno indica un polímero de etileno y, opcionalmente, una o más alfa-olefinas C₃-C₁₀, mientras que la expresión poliolefina indica un polímero de una o más alfa-olefinas C₂-C₁₀.
- 10 La Figura 1A es una vista en sección transversal simplificada de un sistema 100 de polimerización que puede monitorizarse y controlarse según realizaciones. El sistema 100 de polimerización incluye un reactor 102 de lecho fluidizado. El reactor 102 de lecho fluidizado tiene un extremo inferior 104, una sección 106 superior expandida, una sección recta 108 y una placa distribuidora 110 dentro de la sección recta 108. Un lecho fluidizado 112 de polímero granular y partículas de catalizador está contenido dentro de la sección recta 108. El lecho se fluidiza mediante el flujo constante de gas reciclado 114 a través de la placa distribuidora 110. El caudal del gas reciclado 114 se regula para hacer circular el lecho fluidizado 112, como se ilustra en la Figura 1A.
- 15 El sistema 100 de polimerización tiene un alimentador 116 de catalizador para controlar la adición del catalizador 118 de polimerización a una zona 120 de reacción dentro del lecho fluidizado 112. Dentro de la zona 120 de reacción, las partículas de catalizador reaccionan con el etileno y el comonómero y, opcionalmente, otros gases de reacción, para producir las partículas de polímero granulares. A medida que se producen nuevas partículas de polímero, otras partículas de polímero se extraen continuamente del lecho fluidizado a través de un sistema 122 de descarga de producto. Después de pasar a través del sistema 122 de descarga de producto, los gránulos de polímero se desgasifican (o “purgan”) con un flujo de nitrógeno inerte, para eliminar sustancialmente todos los materiales de hidrocarburos disueltos.
- 20
- 25
- 30
- 35
- 40
- 45
- 50
- 55
- 60
- 65
- El sistema 100 de polimerización también tiene un circuito de enfriamiento que incluye una línea 124 de gas reciclado, un enfriador 126 de gas circulante y un compresor 128, acoplado al reactor 102 de lecho fluidizado. Durante la operación, el gas circulante enfriado del enfriador 126 fluye a través de la entrada 130 hacia el reactor 102 de lecho fluidizado, luego se propaga hacia arriba a través del lecho fluidizado 112, y sale del reactor 102 de lecho fluidizado a través de la salida 132.
- La sección expandida 106 también se conoce como “zona de reducción de velocidad”, y está diseñada para minimizar las cantidades de arrastre de partículas procedentes del lecho fluidizado. El diámetro de la sección expandida 106 generalmente aumenta con la distancia desde la sección recta 108. El diámetro aumentado provoca una reducción en la velocidad del gas reciclado 114, lo que permite que la mayoría de las partículas arrastradas vuelvan a asentarse en el lecho fluidizado 112, minimizando de ese modo las cantidades de partículas sólidas que son “transportadas” desde el lecho fluidizado 112 a través de la línea 124 de gas reciclado.
- Uno o más sensores 134 de temperatura pueden ubicarse en el lecho fluidizado, y utilizarse con un sistema de control y el circuito de enfriamiento, para controlar la temperatura T_{rx} del lecho fluidizado 112 cerca del punto de ajuste del proceso. El gas 136 calentado del reactor, que transporta energía térmica desde el reactor 102 de lecho fluidizado, se extrae de la salida 132 y se bombea mediante el compresor 128 al refrigerador 126, en donde se reduce la temperatura de los gases 136 calentados del reactor, y cualesquiera ICA presentes se condensan en un líquido. El gas reciclado 114 del enfriador 126, incluido cualquier líquido condensado, fluye hacia la entrada 130 del reactor para enfriar el lecho fluidizado 112. Los sensores de temperatura (no mostrados) cerca de la entrada y la salida del enfriador 126, pueden proporcionar retroalimentación a un sistema de control (Figura 1B) para regular la cantidad en la que el enfriador 126 reduce la temperatura del gas reciclado 114 que ingresa al reactor 102 de lecho fluidizado.
- El reactor 102 de lecho fluidizado también puede incluir sensores 132 de temperatura superficial, montados en posiciones a lo largo de una pared de la sección recta 108 del reactor 102 de lecho fluidizado, para así sobresalir hacia el lecho desde la pared del reactor en una pequeña cantidad, p. ej., aproximadamente de 3,175 milímetros a 6,35 milímetros (de un octavo a un cuarto de pulgada). Los sensores 132 de temperatura superficial están configurados y colocados para detectar la temperatura T_w de la resina cerca de la pared del reactor 102 de lecho fluidizado durante la operación.
- Los sensores 134 de temperatura en el lecho fluidizado 112 pueden incluir un sensor de temperatura de resistencia colocado y configurado para detectar la temperatura del lecho durante la operación del reactor, en una ubicación dentro del reactor 102 de lecho fluidizado más allá de la pared del reactor. El sensor de temperatura de resistencia puede montarse de modo que sobresalga hacia el lecho más profundamente que los sensores 132 de temperatura superficial, p. ej., aproximadamente de 20,32 centímetros a 45,72 centímetros (de 8 a 18 pulgadas) más allá de la pared del reactor.
- Se pueden emplear otros sensores y otros aparatos para medir otros parámetros de reacción durante una reacción de polimerización. Los parámetros de reacción pueden incluir propiedades del producto de resina instantáneas y promediadas en lecho, p. ej., índice de fusión y densidad del producto de resina polimérica que se produce mediante el sistema 100 de polimerización durante una reacción de polimerización. Las propiedades del producto de resina se miden convencionalmente tomando muestras periódicas de la resina a medida que sale del reactor, p. ej.,

aproximadamente una vez por hora, y realizando las pruebas apropiadas en un laboratorio de control de calidad. Los resultados de estas pruebas pueden utilizarse para ajustar el modelo durante las operaciones.

- 5 Otros parámetros de reacción medidos pueden incluir la composición del gas del reactor, p. ej., concentraciones y presiones parciales de gases reactivos, ICA, gases inertes, e isómeros de otros materiales, tales como nitrógeno, hidrocarburos inertes y similares. La composición del gas del reactor se puede medir con un sistema 138 de cromatografía de gases.
- 10 Las variables de control del proceso se controlan para obtener la productividad deseada para el sistema 100 de polimerización y las propiedades para la resina. Por ejemplo, los parámetros utilizados para controlar la composición de la fase gaseosa dentro del reactor 102 de lecho fluidizado, pueden incluir la concentración de ICA y comonómeros, la presión parcial del monómero, y el tipo y propiedades de los catalizadores, y la temperatura del proceso de reacción. Por ejemplo, se sabe que una reacción de polimerización durante una transición puede controlarse al controlar las variables de control del proceso, para garantizar que el producto, p. ej., la resina granular, tenga propiedades que cumplen con una especificación inicial establecida al inicio de la transición, el producto producido durante la transición deje de cumplir con la especificación inicial establecida en un primer momento, y el producto tenga propiedades que cumplen con una especificación final establecida al final de la transición. En los métodos descritos en la presente memoria, la adherencia de la resina durante la reacción se controla mediante un sistema de control que ajusta (o regula) la temperatura y la presión parcial equivalente del ICA utilizado en la reacción.
- 15 20 La Figura 1B es un diagrama de bloques simplificado de un sistema 140 de control que puede utilizarse para controlar el sistema 100 de polimerización. El sistema 140 de control puede ser un sistema de control distribuido (DCS, por sus siglas en inglés), un controlador digital directo (DDC, por sus siglas en inglés), un controlador lógico programable (PLC, por sus siglas en inglés), o cualquier otro sistema adecuado o combinación de sistemas, capaces de aceptar datos y proponer nuevas configuraciones de control basadas en el modelo descrito en la presente memoria. El sistema 140 de control tiene un procesador 142 que implementa instrucciones legibles por máquina desde un sistema 144 de almacenamiento. Los procesadores ilustrativos pueden incluir un procesador de un solo núcleo, un procesador de múltiples núcleos, un procesador virtual, un procesador virtual en una implementación en la nube, un circuito integrado de aplicación específica (ASIC, por sus siglas en inglés), o cualquier combinación de estos sistemas. Los dispositivos 25 30 35 40 45 50 55 60 65 144 de almacenamiento ilustrativos pueden incluir memoria de acceso aleatorio (RAM, por sus siglas en inglés), memoria de solo lectura (ROM, por sus siglas en inglés), discos duros, discos duros virtuales, unidades RAM, sistemas de almacenamiento en la nube, sistemas de almacenamiento óptico, instrucciones codificadas físicamente (por ejemplo, en un ASIC), o cualquier combinación de estos sistemas.
- El sistema 144 de almacenamiento puede incluir un modelo 146 de adherencia y una representación bidimensional, o mapa, de un régimen antiadherente 148 que utilice datos del proceso y de la resina, para generar configuraciones de control para el sistema 100 de polimerización. Los ajustes a las configuraciones de control se pueden determinar basándose en la salida de los sensores 134 y 132 de temperatura, el GC 138, y los datos 150 de laboratorio, entre otros. Después de determinar nuevas configuraciones de control, el sistema 140 de control puede realizar o recomendar ajustes, por ejemplo, a los sistemas 152 de enfriamiento de proceso, los sistemas 154 de adición y de reciclado de ICA, los sistemas 156 de control de flujo, y los sistemas 158 de parada de emergencia, entre otros. Por lo tanto, las variables de control se pueden utilizar junto con el modelo descrito en la presente memoria, para ajustar los parámetros del reactor para mantener las operaciones del reactor en un régimen operativo seguro.
- Las enseñanzas descritas en la presente memoria permiten aumentar las tasas de producción del reactor, p. ej., aumentando la temperatura del reactor y el ICA, evitando al mismo tiempo las condiciones en el reactor que puedan conducir a una adherencia excesiva o la formación de líquidos en el reactor. Estos métodos utilizan datos disponibles sobre el proceso y las propiedades de la resina, y pueden implementarse en las plantas, ya sea en línea, en sistemas de control de procesos, o fuera de línea, p. ej., utilizando hojas de cálculo, bases de datos, o programas de aplicaciones específicas.
- Como se describe en la presente memoria, el modelo compensa los compuestos que se encuentren en el sistema 100 de polimerización durante las reacciones de polimerización, tales como reacciones de polimerización de polietileno que utilicen catalizadores de metalloceno. Por ejemplo, los isómeros de diversos comonómeros son relativamente inertes y pueden acumularse en reactores equipados con sistemas de recuperación. Debido a que estos isómeros pueden encontrarse en cantidades sustanciales, pueden tener un impacto en la adherencia. En consecuencia, los modelos que simplemente utilizan la concentración de ICA pueden no predecir con precisión los regímenes operativos que evitan la adherencia.
- El cromatógrafo 138 de gases (GC) se puede utilizar para proporcionar datos de composición de isómeros, además del ICA. Por ejemplo, los datos de la GC pueden analizarse para caracterizar por separado el comonómero de 1-hexeno y los isómeros C₆ y C₆₊ del comonómero en muestras de gas de ciclo del reactor. En algunas reacciones de polimerización comerciales, se pueden obtener concentraciones de isómeros tan altas como el 2,5 por ciento en moles (del gas total del reactor) en el sistema del reactor, que pueden ser sustancialmente mayores que la concentración de aproximadamente el 1 el 1,5 por ciento en moles de comonómero de 1-hexeno. A estos niveles, los propios isómeros (excluyendo el comonómero) pueden producir una mayor tendencia de la resina a adherirse y aglomerarse. Estos

datos pueden incorporarse al modelo como un término denominado “presión parcial efectiva” del ICA. La presión parcial efectiva del ICA ajusta la presión parcial del ICA en función de la cantidad de ICA presente.

Pruebas de adherencia para desarrollar parámetros del modelo

5 En la patente de EE. UU. núm. US-7.774.178 (la patente '178), las pruebas realizadas en un reactor de planta piloto, en ausencia de polimerización, midieron la temperatura de adherencia de la resina para una variedad de resinas catalizadas por Ziegler-Natta y metalloceno. La temperatura de adherencia se midió para estas resinas con isopentano y sin isopentano presente en el gas del ciclo. Las otras condiciones del proceso que se mantuvieron constantes para cada prueba incluyeron la presión parcial de etileno, la concentración de hidrógeno y la concentración de hexeno. Los datos de los experimentos de temperatura de adherencia al lecho se compararon con un modelo de temperatura de inicio de fusión (MIT, por sus siglas en inglés) que se utilizó para especificar un límite de temperatura de proceso para productos de polietileno, en función de las propiedades de la resina y las condiciones de reacción.

10 15 Las Figuras 2A y 2B son gráficos que muestran una determinación de la curva de temperatura de inicio de fusión (MIT, por sus siglas en inglés) a partir de una serie de curvas de calorimetría diferencial de barrido (DSC, por sus siglas en inglés). En la Figura 2A, el eje x 202 representa la temperatura en grados Celsius, mientras que el eje y 204 representa el flujo de calor. Una MIT 206 se identifica como un punto de intersección de las líneas tangentes 208 y 210 entre dos secciones de la curva de DSC. La línea tangente 210 más pronunciada representa un flujo de energía más alto, que se produce cuando la resina cambia de fase. Se puede trazar una secuencia de valores de MIT 206 frente a la densidad de la resina, como se muestra en la Figura 2B. En la Figura 2B, el eje x 212 representa la densidad, mientras que el eje y 214 representa los valores para la MIT de cada una de las resinas individuales, según lo determinado por los gráficos de DSC.

20 25 A partir de los datos, se determinó que un modelo de MIT predijo de manera general una mayor disminución en la temperatura de inicio de fusión debido a la presencia de hidrocarburos, en comparación con el cambio en la temperatura de adherencia observado experimentalmente, p. ej., se observó un desplazamiento entre la MIT para la resina seca frente a la resina en presencia de hidrocarburos. Se desarrolló un modelo que correlacionaba la adherencia con las propiedades teóricas de las resinas involucradas. En varios casos, el cambio modelado en la MIT coincidió 30 con el cambio observado en la temperatura de adherencia.

35 Además de las temperaturas reales de adherencia, la patente '178 identificó que el isopentano reduce la temperatura de adherencia de las resinas de metalloceno. Con aproximadamente un 15 % molar de isopentano en el gas del ciclo, la temperatura de adherencia se reduce entre 5 y 6 °C. Además, las bajas concentraciones de comonómero de hexeno típicamente utilizadas con catalizadores de metalloceno, no afectaron la temperatura de adherencia de la resina.

40 45 Sin embargo, la patente '178 identificó que la señal de densidad aparente fluidizada de alta velocidad y el análisis del termopar superficial no proporcionaron mejora significativa alguna en la determinación de la temperatura de adherencia de la resina. Además, los cálculos de la temperatura de inicio de fusión no predijeron con precisión las temperaturas de adherencia determinadas por la planta piloto o la magnitud del efecto cuando el isopentano se encontraba en el reactor.

50 55 En otro estudio realizado en la misma planta piloto, la temperatura de adherencia de la resina se midió mediante pruebas de sedimentación en lecho a diferentes concentraciones de agentes condensantes (isohexano e iC₅) para resinas elaboradas con los diversos catalizadores del estudio anterior, para permitir la comparación con los resultados anteriores. Se determinó que la concentración equivalente del isohexano es aproximadamente 2,5 veces menor que la del isopentano (iC₅). Estos resultados se pueden utilizar para validar el modelo creado en este estudio para capturar la ventana de operabilidad de los catalizadores de metalloceno.

60 65 Configuración experimental de laboratorio y datos de muestra

70 75 Se realizaron pruebas de adherencia en un dispositivo de prueba, como se describe en la presente memoria, para obtener una mejor comprensión de la ventana de operabilidad en la producción de resina con diversos catalizadores de metalloceno. A través de pruebas con diversos catalizadores, se determinó que se podían desarrollar parámetros únicos para cada una de las diversas resinas elaboradas con diferentes catalizadores. El riesgo de adherencia asociado a la resina elaborada con estos catalizadores podría reducirse mediante el uso de una combinación de temperatura, objetivos de MI/densidad/MFR, presión parcial del etileno, concentración de agente de condensación inducida (iC₅ o isohexano) y aditivos de continuidad.

80 85 90 Las Figuras 3A y 3B son dibujos de un aparato 300 de prueba que puede utilizarse para medir la temperatura de adherencia. El aparato 300 utiliza un reactor autoclave 302 que tiene un motor mezclador 304. El motor mezclador 304 hace girar una paleta 306 de mezclador que se inserta en un lecho de resina en el autoclave 302. La temperatura en el autoclave 302 se eleva lentamente hasta que el par requerido para girar la paleta 306 del mezclador supere el par disponible del motor mezclador 304, y la paleta 306 del mezclador deje de girar, indicando la temperatura a la que la resina se adhiere o aglomera. Un motor mezclador 304 ilustrativo que puede utilizarse es un motor accionado por aire Modelo n.º 2AM-NCC-16, fabricado por Gast Manufacturing, Inc. En la Figura 3A, el motor mezclador 304 hace

girar un acoplador magnético 308 que, a su vez, hace girar la paleta 306 del mezclador. Un acoplador magnético 308 ilustrativo que puede utilizarse es un MagneDrive® 2, fabricado por Autoclave Engineers.

- 5 El dispositivo 300 de prueba puede realizar experimentos de adherencia en condiciones secas, y también en presencia de agentes de condensación inducida, tales como el isopentano (iC_5) y el isohexano (iC_6). Aunque se presentan detalles para un aparato 300 de prueba específico, se entenderá que cualquier dispositivo capaz de medir consistentemente el par de una paleta de mezclador giratoria puede utilizarse para desarrollar el modelo para una resina particular.
- 10 La Figura 4 es un diagrama de flujo del proceso que muestra un método 400 para medir la temperatura de adherencia. El método 400 puede utilizarse, por ejemplo, con el dispositivo 300 de prueba de las Figuras 3A y 3B. El método 400 comienza en el bloque 402 con el tamizado de una muestra de resina. El tamizado elimina los aglomerados que pueden interferir con las mediciones de adherencia. Por ejemplo, la muestra de resina se puede tamizar a través de una malla número 12 (con aberturas de aproximadamente 1,68 mm). En el bloque 404, se añade una cantidad medida de resina al dispositivo de prueba. Por ejemplo, se pueden añadir aproximadamente 300 g de resina polimérica tamizada al dispositivo 300 de prueba de las Figuras 3A y 3B. En el bloque 406, el dispositivo de prueba se coloca al vacío antes de agregar un ICA, tal como iC_5 , para asegurar una medición adecuada de la presión parcial del ICA. En el bloque 408 se añade una cantidad de ICA al dispositivo de prueba para alcanzar una presión parcial prevista. Por ejemplo, utilizando el dispositivo 300 de prueba de las Figuras 3A y 3B, se prueban cinco niveles para cada resina probada, correspondientes a 0, aproximadamente 25 cc, aproximadamente 50 cc, aproximadamente 100 cc, o aproximadamente 200 cc de iC_5 añadido. A continuación, en el bloque 410, el dispositivo de prueba se agita a velocidad constante. Por ejemplo, utilizando el motor 304 de agitación accionado por aire del dispositivo 300 de prueba de las Figuras 3A y 3B, se aplica una presión de nitrógeno constante de aproximadamente 30 psi (aproximadamente 207 kPa) para mantener un par constante.
- 15 20 25 30 35 40 La Figura 4 es un diagrama de flujo del proceso que muestra un método 400 para medir la temperatura de adherencia. El método 400 comienza en el bloque 402 con el tamizado de una muestra de resina. El tamizado elimina los aglomerados que pueden interferir con las mediciones de adherencia. Por ejemplo, la muestra de resina se puede tamizar a través de una malla número 12 (con aberturas de aproximadamente 1,68 mm). En el bloque 404, se añade una cantidad medida de resina al dispositivo de prueba. Por ejemplo, se pueden añadir aproximadamente 300 g de resina polimérica tamizada al dispositivo 300 de prueba de las Figuras 3A y 3B. En el bloque 406, el dispositivo de prueba se coloca al vacío antes de agregar un ICA, tal como iC_5 , para asegurar una medición adecuada de la presión parcial del ICA. En el bloque 408 se añade una cantidad de ICA al dispositivo de prueba para alcanzar una presión parcial prevista. Por ejemplo, utilizando el dispositivo 300 de prueba de las Figuras 3A y 3B, se prueban cinco niveles para cada resina probada, correspondientes a 0, aproximadamente 25 cc, aproximadamente 50 cc, aproximadamente 100 cc, o aproximadamente 200 cc de iC_5 añadido. A continuación, en el bloque 410, el dispositivo de prueba se agita a velocidad constante. Por ejemplo, utilizando el motor 304 de agitación accionado por aire del dispositivo 300 de prueba de las Figuras 3A y 3B, se aplica una presión de nitrógeno constante de aproximadamente 30 psi (aproximadamente 207 kPa) para mantener un par constante.
- 45 La Figura 5 es un gráfico 500 de la temperatura y la velocidad del agitador durante una prueba de temperatura de adherencia en el dispositivo 300 de prueba de las Figuras 3A y 3B. El eje x 502 representa la duración de la prueba en minutos, mientras que el eje y 504 izquierdo representa en grados Celsius la temperatura del dispositivo de prueba. El eje y 506 derecho representa la velocidad del mezclador en RPM. Durante la prueba, se aumenta lentamente la temperatura 508 en el reactor. Durante la mayor parte de la prueba, la velocidad del mezclador es relativamente constante. Sin embargo, a medida que la resina comienza a aglomerarse, la velocidad del mezclador comienza a disminuir, como lo indica el número 512 de referencia, antes de detenerse. El punto en el que la velocidad del mezclador cae a cero, es la temperatura 514 de adherencia. Como se señaló, la prueba se repite a varios niveles diferentes de adición del ICA (p. ej., iC_5), lo que proporciona datos que pueden utilizarse para caracterizar la temperatura de adherencia.
- 50 55 60 La Figura 6 es un gráfico 600 de la presión parcial del isopentano (iC_5) frente a la temperatura del dispositivo de prueba, que muestra la adherencia de una resina elaborada utilizando un catalizador de metalloceno. En este ejemplo, la resina tiene un índice de fusión (MI, por sus siglas en inglés) de 41,72, una densidad de 0,954 g/cc y una relación de flujo de fusión (MFR, por sus siglas en inglés) de 18,5. En el gráfico 600, el eje x 602 representa la temperatura en grados Celsius, mientras que el eje y 604 representa la presión parcial del iC_5 . Una curva 606 de referencia indica la presión parcial del iC_5 a la temperatura del dispositivo de prueba. Las curvas 608, 610, 612 y 614 posteriores indican la presión parcial de la resina después de la adición de aproximadamente 200 cc de iC_5 608, aproximadamente 100 cc de iC_5 610, aproximadamente 50 cc de iC_5 612, y aproximadamente 25 cc de iC_5 614. Los puntos 616, 618, 620 y 622 en los que termina cada curva indican la temperatura de adherencia a la presión parcial respectiva.
- 65 La Figura 7 es un gráfico de la temperatura de adherencia de la resina frente a la presión parcial del iC_5 para la resina descrita con respecto a la Figura 6. Los elementos enumerados de la misma manera son como se analiza con respecto a la Figura 6. El eje y 702 representa la temperatura de adherencia en grados Celsius. La temperatura 704 de adherencia de la resina proporciona una correlación sustancialmente lineal con la concentración de iC_5 en el reactor.
- 70 Desarrollo del modelo
- 75 80 85 Las pruebas de adherencia descritas con respecto a las Figuras 1 a 7, se realizaron en 12 resinas diferentes generadas por tres catalizadores de metalloceno, denominados en la presente memoria Catalizador 1, Catalizador 2 y Catalizador 3. Para cada resina, se realizaron cinco niveles diferentes de iC_5 para obtener una correlación fiable, como se describe con respecto a la Figura 7. La densidad de la resina varió de 0,912 g/cc a 0,954 g/cc, el MI varió de 0,5 a 42 g/10 min, y el MFR varió de 16 a 36. La temperatura de adherencia se correlacionó como una función lineal de la concentración de iC_5 . Los resultados de las pruebas permitieron el desarrollo de un modelo para predecir la temperatura de adherencia de la

resina $T_{adherencia}$ que abarcó los sistemas catalizadores de metaceno probados. Los coeficientes de las funciones lineales se generaron en función de la densidad de la resina, MI y MFR. Aunque las resinas de prueba se elaboraron utilizando catalizadores de metaceno, como el modelo se genera empíricamente, los parámetros se pueden ajustar para otros sistemas catalíticos, por ejemplo, repitiendo las tiradas de desarrollo del modelo para esas resinas.

5 La ecuación del modelo básico utilizada para predecir la temperatura de adherencia de la resina generada por estos tres catalizadores, se muestra en la Ecuac. 1.

$$T_{adherencia} = -C_1 * (P_{IC5})_{equiv.} + C_2 \quad \text{Ecuac. 1}$$

10 En la Ecuac. 1, los parámetros identificados como C_1 y C_2 se determinan como se muestra en las Ecuac. 2 y 3, respectivamente. Los datos recopilados de las mediciones de temperatura de adherencia descritas anteriormente, se pueden combinar con datos de laboratorio y utilizarse en un análisis de mínimos cuadrados multivariable para generar los coeficientes de las ecuaciones.

$$C_1 = 1,175 \times 10^{-3} * D^{-59,736} * MI^{0,641} \quad \text{Ecuac. 2}$$

$$C_2 = 180,6 * D^{3,07} * MFR^{-0,077} \quad \text{Ecuac. 3}$$

15 20 En las Ecuac. 2 y 3, D representa la densidad de la resina en g/cc, MI representa el índice de fusión de la resina (medido mediante ASTM D 1238 190 °C con 2,16 kg de peso), y MFR representa la relación del HLM (medido mediante ASTM D 1238 a 190 °C con 21,6 kg de peso) al MI. El exceso de isómeros del hexano, p. ej., los hexanos, se contabilizan ajustando la presión parcial del ICA (iC₅) para formar una presión parcial efectiva, como se muestra en la Ecuac. 4.

$$(P_{IC5})_{equiv.} = P_{IC5} + 2,7 * P_6 \quad \text{Ecuac. 4}$$

25 En la Ecuac. 4, P_6 representa la presión parcial de los hexanos en el reactor a la temperatura operativa. El coeficiente, 2,7, se puede cambiar para reflejar la relación entre la presión parcial de los hexanos y la presión parcial del iC₅ u otro ICA utilizado.

30 35 Las Figuras 8A y 8B muestran gráficos del modelo frente a datos experimentales para las diversas resinas. Los elementos numerados de manera similar son tal como se describen con respecto a las Figuras 6 y 7. Para cada gráfico, los parámetros de resina individuales se muestran encima del gráfico como MI/Densidad/MFR. En cada gráfico, las mediciones individuales se muestran como puntos de datos, mientras que el resultado del modelo se muestra como una línea. Como se ve en las Figuras 8A y 8B, el modelo predice sustancialmente los datos experimentales de experimentos de laboratorio para resinas formadas por los diferentes catalizadores de metaceno.

40 45 Las Figuras 9 y 10 ilustran la precisión del modelo. La Figura 9 es un gráfico 900 de la temperatura 902 de adherencia experimental frente a la temperatura 904 de adherencia prevista para una variedad de resinas. La Figura 10 es un gráfico 1000 de residuos 1002 para cada uno de los puntos 1004 de datos de la Figura 9, que muestra los errores promedio 1006 y los errores máximos 1008. El modelo tiene un error promedio de 2 °C y el error máximo es de aproximadamente 5 °C.

Validación del modelo de temperatura de adherencia

50 55 Las predicciones del modelo se validaron frente a experimentos de sedimentación en lecho realizados en un reactor de lecho fluidizado en fase gaseosa a escala de planta piloto. En estos experimentos, se realizó una tirada sin reacción para determinar las temperaturas a las que se aglomeraba la resina. La prueba se inició secando el reactor con una purga de nitrógeno de alta pureza a temperaturas elevadas, p. ej., superiores a aproximadamente 75 °C. La muestra de resina de prueba se pasó a través de un tamiz de malla 10 (con aberturas de aproximadamente 0,25 mm) para retirar los aglomerados y, a continuación, se cargó en el reactor. Utilizando el flujo de nitrógeno, la resina se secó hasta aproximadamente 10 partes por millón en volumen (ppmv) de agua. La resina de prueba se calentó hasta al menos 85 °C y las condiciones del reactor se ajustaron a la presión parcial de etileno, la concentración de comónómero y la concentración de ICA (iC₅) deseadas. A continuación, se recogió una muestra para medir el flujo de fusión y el tamaño de partícula.

60 65 A continuación, se aumentó la temperatura de la resina en aproximadamente 2 °C o 3 °C, a una velocidad de aproximadamente 1 °C cada 30 minutos. Una vez que se alcanzó la temperatura objetivo, se dejó que la temperatura se estabilizara durante 30 minutos. Se anotaron la densidad aparente fluidizada, el peso del lecho y la temperatura superficial. A continuación, se apagó el compresor de circulación, y se dejó que el lecho se asentara sobre la placa distribuidora. Despues de aproximadamente 15 minutos, se volvió a encender el compresor de circulación para fluidizar la resina. Si el lecho no fluidificaba, se finalizaba la prueba. Si el lecho sí fluidificaba, se le daba al reactor unos cinco minutos para que se estabilizara, antes de iniciar el siguiente aumento de temperatura. El procedimiento se repitió hasta que el lecho se aglomeró hasta el punto de perderse la fluidización.

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

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

10 Generalmente, las predicciones del modelo tuvieron un error promedio de 3 °C, respecto a los experimentos de sedimentación del lecho. Teniendo en cuenta la diferencia de tamaño en la configuración experimental y las variaciones dentro de las condiciones del reactor, el modelo predice eficazmente los datos medidos.

15 Tabla 1: Pruebas de temperatura de adherencia de resina de polietileno

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

Uso del modelo de temperatura de adherencia para generar un régimen operativo antiadherente

45 El modelo de temperatura de adherencia se puede combinar con cálculos del punto de rocío para definir una ventana de operabilidad, p. ej., un régimen operativo antiadherente en un mapa de operaciones del reactor, para la elaboración de resinas elaboradas con los catalizadores de metalloceno actualmente probados. Se pueden crear otros modelos que sean específicos de resinas elaboradas con otros catalizadores de metalloceno, catalizadores de Ziegler o catalizadores de cromo, entre otros. Como el modelo se basa en mediciones empíricas de las propiedades de la resina y las condiciones del reactor, también se pueden elaborar resinas generadas a partir de mezclas y combinaciones de catalizadores.

55 La Figura 12 es un diagrama de flujo de proceso de un método 1200 para operar un reactor en un régimen antiadherente. El método 1200 comienza en el bloque 1202 con el desarrollo de un modelo para la temperatura de adherencia. El modelo se puede desarrollar, por ejemplo, usando mediciones realizadas con el método 400 analizado con respecto a la Figura 4, y ajustando los datos medidos para desarrollar parámetros para las Ecuac. 1-4 analizadas con respecto a la Figura 7. En el bloque 1204, se puede determinar un punto de rocío para el ICA (p. ej., iC₅) en cada una de las presiones parciales equivalentes para el ICA. El punto de rocío indica las condiciones de temperatura y presiones parciales equivalentes de ICA por debajo de las cuales el ICA líquido comienza a condensarse en el reactor. La formación de ICA líquido puede aumentar la probabilidad de aglomeración y problemas operativos del caso, al condensarse en las tomas de instrumentación.

60 En el bloque 1206, la temperatura de adherencia y el punto de rocío se pueden utilizar para identificar un régimen antiadherente, como se analiza con respecto a la Figura 13. Una vez que se establezca un régimen antiadherente, en el bloque 1208 se pueden ajustar la concentración y la temperatura de ICA para permanecer en el régimen operativo seguro. Por ejemplo, el inicio de una nueva tirada de producción de resina puede realizarse a una tasa inicial de producción lenta. Luego se puede aumentar lentamente la concentración o la temperatura de ICA, o ambas, para

aumentar la tasa de producción, manteniendo al mismo tiempo el reactor dentro del régimen operativo seguro. Si una alteración en el reactor hace que las operaciones abandonen el régimen antiadherente, o indica que la adherencia puede ser inminente, el sistema de control puede recomendar cambios para obligar a las operaciones a regresar al régimen antiadherente, por ejemplo, bajando o aumentando la temperatura, disminuyendo la cantidad de ICA devuelta por el sistema de reciclado, o inyectando una solución de eliminación para retardar o detener la reacción, entre otros. El sistema de control puede identificar operaciones problemáticas antes de que el reactor se detenga por aglomeración. El método 1200 se analiza con más detalle con respecto a las Figuras 13 a 19.

La Figura 13 es un gráfico 1300 de una ventana de operabilidad para evitar la aglomeración de resinas. Como se muestra en el gráfico 1300, la temperatura del reactor y la presión parcial equivalente del ICA definen un espacio bidimensional, o mapa, para las operaciones del reactor. En el gráfico 1300, el eje x 1302 representa la presión parcial equivalente del ICA, es decir, iC_5 en este ejemplo. La presión parcial equivalente del iC_5 se puede calcular utilizando la fórmula de la Ecuac. 4. El eje y 1304 representa la temperatura de adherencia en grados Celsius. La temperatura de adherencia prevista ($T_{adherencia}$) 1306 del modelo se representa como la línea discontinua superior. Para proporcionar un límite, la $T_{adherencia}$ 1306 se ajusta a un valor inferior para proporcionar un margen de seguridad, utilizando la Ecuac. 5.

$$T_{reactor,máx.} = T_{adherencia} - UTD_{máx.} \quad \text{Ecuac. 5}$$

En la Ecuac. 5, $T_{reactor,máx.}$ representa la temperatura máxima de funcionamiento que se puede utilizar sin un riesgo sustancial de aglomeración. $UTD_{máx.}$ representa un delta de temperatura superior que proporciona un amortiguador entre la temperatura de adherencia medida en los experimentos, y la temperatura a la que la adherencia realmente puede comenzar. Típicamente, se permite un margen de 10 °C por debajo de la temperatura de adherencia para que el reactor opere de forma segura. Por tanto, el valor de la $T_{reactor,máx.}$ proporciona el límite 1308 de temperatura superior para el reactor.

En la Figura 13, el punto de rocío ($T_{rocío}$) 1310 se representa como la línea discontinua inferior. De manera similar a la temperatura máxima de funcionamiento, el punto 1310 de rocío se puede ajustar para proporcionar un margen de seguridad más amplio, utilizando la Ecuac. 6.

$$T_{reactor,min.} = T_{rocío} + LTD_{máx.} \quad \text{Ecuac. 6}$$

En la Ecuac. 6, $LTD_{máx.}$ es un delta de temperatura inferior que representa la condensación capilar, que ocurre aproximadamente 10 °C por encima del punto real de rocío del ICA en el reactor. El valor de la $T_{reactor,min.}$ proporciona el límite 1312 de temperatura inferior del reactor.

El límite 1308 de temperatura superior y el límite 1312 de temperatura inferior definen un régimen antiadherente 1314 para el reactor, dentro del espacio bidimensional. Otra área definida por estos límites 1308 y 1312 es un régimen adherente 1316 en el que la resina comienza a fundirse y, por lo tanto, se vuelve adherente. Otras áreas incluyen un régimen 1318 adherente + líquido, en el que tanto la fusión de la resina como la condensación de iC_5 (u otro ICA) hacen que la resina se pegue con mayor probabilidad. Por debajo del límite 1308 de temperatura superior y el límite 1312 de temperatura inferior hay un régimen líquido 1320, en el que el iC_5 (u otro ICA) comienza a condensarse y hacer que la resina sea adherente.

El cuadrado 1322 representa la condición actual del reactor, mapeada por la temperatura y la presión parcial equivalente del iC_5 . Para operar el reactor sin aglomeración, un operador mantiene el cuadrado 1322, que representa las condiciones actuales del reactor, dentro del régimen antiadherente 1314. El operador puede cambiar los parámetros del reactor para mover el cuadrado 1322 hacia el cuello, en el que se encuentran los límites 1308 y 1312, para aumentar la productividad, manteniéndose a la vez dentro del régimen antiadherente 1314. Puede observarse que a medida que el cuadrado 1322 se acerca al cuello, las operaciones se vuelven menos flexibles y el margen de error disminuye, lo que hace que las alteraciones del proceso, como las excursiones de temperatura y concentración, sean más problemáticas.

Validación del modelo de régimen operativo antiadherente

Se realizaron una serie de experimentos de polimerización en un reactor de planta piloto para determinar la temperatura de adherencia en función de la concentración de iC_5 de las resinas de baja densidad (0,918 g/cc) y las VLDPE (0,912 g/cc) elaboradas tanto con el Catalizador 1 como con el Catalizador 2. Los datos de la tirada se muestran en la Tabla 2, y los resultados pueden utilizarse para validar la ventana de operabilidad prevista por el modelo. También se incluyen los datos de dos tiradas comerciales con el Catalizador 1 en unas instalaciones de producción de tamaño comercial. Cada uno de los casos se ilustra respecto de una de las siguientes figuras, como se indica en la Tabla 2.

Tabla 2: Datos experimentales de tiradas de planta piloto y planta comercial

65

	CASO 1 Figura 14	CASO C1 Figura 15	CASO 2 Figura 16	CASO C2 Figura 17	CASO 3 Figura 18	CASO 4 Figura 19
	Catalizador 1	Catalizador 1	Catalizador 1	Catalizador 1	Catalizador 2	Catalizador 2
5	Tamaño de la instalación	Planta piloto	Comercial	Planta piloto	Comercial	Planta piloto
10	T. de Rxn (°C)	80	80	85	85	80
15	iC ₅ (% molar)	17,29	12,1	18,9	17	20,3
20	iC ₅ PP, psia	58,5 (403,3433 kPa)		64,1 (441,9539 kPa)		74 (510,212 kPa)
25	DP del gas del ciclo (°C)	72,4		75,02		77
30	Densidad	0,9122	0,9122	0,9195	0,9175	0,913
35	MI	0,764	1	0,9	0,96	0,6
40	MFR	16,9	16,9	16,2	16,2	30,8

En las tiradas del Catalizador 1 realizadas en la planta piloto, cuando la concentración de iC₅ aumentaba más allá de cierto límite, se producía condensación en las tomas, lo que dificultaba el control del nivel del lecho. En las tiradas de planta piloto realizadas con el Catalizador 2, se observó formación de trozos, láminas y ensuciamiento de secciones expandidas, por encima de una cierta concentración de iC₅.

La Figura 14 es un gráfico 1400 de una tirada de una planta piloto que muestra la operación en régimen líquido en un primer estudio de caso. Los elementos enumerados de la misma manera son como se describe con respecto a la Figura 13. La tirada utilizó el Catalizador 1 para producir una resina de polietileno de muy baja densidad (VLDPE), con los parámetros de resina y reactor descritos en el Caso 1 en la Tabla 2. El cuadrado 1402 se encuentra debajo del límite 1312 inferior del reactor en el régimen líquido 1320 donde se espera condensación capilar. El cuadrado 1402 indica operaciones del reactor a un 17,3 % molar de iC₅ y una temperatura del reactor de 80 °C, por encima de la cual la operación dio como resultado condensación en las tomas y pérdida de control en el nivel del lecho. Las operaciones se pueden recuperar reduciendo la concentración de iC₅ en el reactor, como se indica mediante una flecha 1404, para reducir la presión parcial equivalente del iC₅, y cambiar las operaciones nuevamente al régimen antiadherente 1314.

La Figura 15 es un gráfico 1500 de operaciones dentro de un régimen antiadherente durante una tirada de una planta comercial. Los elementos enumerados de la misma manera son como se describe con respecto a la Figura 13. El gráfico 1500 muestra la predicción del modelo de la ventana de operabilidad para la producción comercial de una resina de VLDPE con Catalizador 1, con los parámetros de resina y reactor descritos en el Caso C1 en la Tabla 2. El cuadrado 1502 indica operaciones al 12,1 % de iC₅ y una temperatura del reactor de 80 °C. El cuadrado 1502 se encuentra dentro del régimen antiadherente 1314, muy cerca del cuello donde se encuentran los límites 1308 y 1312, lo que significa que ya está cerca del límite máximo de producción segura.

La Figura 16 es un gráfico 1600 de una tirada de una planta piloto que muestra operaciones en un régimen líquido 1320 que condujeron a la adherencia de la resina. Los elementos enumerados de la misma manera son como se describe con respecto a la Figura 13. El gráfico 1600 muestra la predicción del modelo de la ventana de operabilidad para la producción en planta piloto de una resina de polietileno lineal de baja densidad de metalloceno (mLLDPE) con el catalizador con los parámetros de resina y reactor descritos en el Caso 2 en la Tabla 2. El cuadrado 1602 indica operaciones al 18,9 % de iC₅ y una temperatura del reactor de 85 °C, que estaba justo por debajo del límite 1312 de temperatura inferior en el régimen líquido 1320. En esta zona se esperaba condensación capilar, y, posteriormente, el reactor sí tuvo condensación en las tomas y pérdida de control en el nivel del lecho. Las operaciones se pueden recuperar elevando la temperatura, como lo indica una flecha 1604, para disminuir la condensación del iC₅, y cambiar las operaciones nuevamente al régimen antiadherente 1314.

La Figura 17 es un gráfico 1700 de una tirada comercial dentro de un régimen antiadherente 1314. Los elementos enumerados de la misma manera son como se describe con respecto a la Figura 13. El gráfico 1700 muestra la predicción del modelo de la ventana de operabilidad para la producción comercial de resina de mLLDPE elaborada con el Catalizador 1 con los parámetros de resina y reactor descritos en el Caso C2 en la Tabla 2. El punto de operaciones del reactor, indicado por el cuadrado 1702 al 17 % de iC₅ y una temperatura del reactor de 85 °C, estaba dentro del régimen antiadherente 1314, pero estaba cerca del límite 1312 de temperatura inferior. Cualquier aumento en la concentración de iC₅, o disminución de la temperatura, puede mover las operaciones al régimen líquido 1320 causando adherencia o pérdida de control del reactor en la resina. Como la temperatura del reactor a menudo se determina por los requisitos para el control de MFR, el régimen líquido 1320 se puede evitar ajustando el nivel de iC₅ a esa temperatura, como lo indica una flecha 1704.

La Figura 18 es un gráfico 1800 de una tirada de una planta piloto realizada en régimen 1318 tanto de adherencia como de líquido. Los elementos enumerados de la misma manera son como se describe con respecto a la Figura 13. El gráfico 1800 muestra la ventana operativa para la producción de resina de VLDPE con el Catalizador 2 con los parámetros de resina y reactor descritos en el Caso 3 en la Tabla 2. El punto de operaciones del reactor, indicado por el cuadrado 1802 al 20,3 % de iC₅ y una temperatura del reactor de 85 °C, llegó al régimen 1318 de adherencia y líquido donde se produce tanto la fusión de la resina como la condensación del líquido. Como era de esperar, las operaciones en este régimen 1318 dieron como resultado una sección ampliada de suciedad y trozos en el reactor.

La Figura 19 es otro gráfico 1900 de una tirada de una planta piloto realizada en un régimen líquido 1318 que conduce a la adherencia de la resina. Los elementos enumerados de la misma manera son como se describe con respecto a la Figura 13. El gráfico 1900 muestra la ventana operativa para la producción de resina de mLLDPE con el Catalizador 2 con los parámetros de resina y reactor descritos en el Caso 4 en la Tabla 2. El punto de operaciones del reactor, indicado mediante el cuadrado 1902 al 18,3 % de iC₅ y una temperatura del reactor de 80 °C, residía en el régimen líquido 1320 donde se produce la condensación líquida, provocando que la resina se pegue. Operar en este punto resultó en la fragmentación de todo el lecho del reactor.

Como indican los ejemplos de las Figuras 14 a 19, el modelo predice sustancialmente la ventana operativa tanto en un reactor de planta piloto como en una planta comercial. El modelo se puede utilizar para establecer condiciones operativas óptimas para maximizar la tasa de producción al aumentar la concentración de iC₅, sin dejar de permanecer en el régimen antiadherente 1314. Además, el modelo se puede utilizar para identificar operaciones en los regímenes problemáticos 1316, 1318 y 1320, y ajustar las condiciones del reactor antes de que se produzcan problemas operativos o paradas.

Las enseñanzas descritas en la presente memoria se pueden utilizar para determinar un modelo empírico para evitar la adhesión en un reactor. Por ejemplo, la temperatura de adherencia varía linealmente con la presión parcial de iC₅ en una amplia gama de propiedades de la resina. La temperatura de adherencia de las resinas elaboradas con catalizadores de metalloceno se ha correlacionado con la densidad, MI, MFR, temperatura y la presión parcial equivalente del ICA en el reactor. La correlación se validó con pruebas de sedimentación del lecho en un reactor piloto, y se encontró que concordaba dentro de ± 3 °C. Además, se observa que el efecto del tamaño de partícula sobre la temperatura de adherencia de la resina es insignificante dentro del error experimental para la fusión de la resina y la condensación de iC₅. Por lo tanto, los métodos descritos en la presente memoria utilizan la correlación de la temperatura de adherencia y los cálculos del punto de rocío, para determinar una ventana de operabilidad segura para los procesos de polimerización que utilizan catalizadores de metalloceno.

35 Condiciones y materiales de prueba

En la Tabla 1 y en otros lugares de la presente memoria, la densidad del polímero se refiere a la densidad medida según ASTM 1505 y ASTM D-1928. Se prepara una placa y se acondiciona durante una hora a 100 °C para acercarse a la cristalinidad de equilibrio. A continuación, se realiza la medición de la densidad en una columna de gradiente de densidad. A lo largo de esta descripción, la abreviatura "MI" (o l_2) indica índice de fusión. El MI se mide según ASTM D1238 (a 190 °C, 2,16 kg de peso). El índice de flujo (FI o l_{21}) se mide según ASTM D1238 (190 °C, 21,6 kg). La relación del índice de fusión (MIR) se calcula determinando la relación de FI a MI (FI/MI).

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

50 Reactor

Los métodos descritos en la presente memoria pueden utilizarse en cualquier número reactores de planta piloto o de tamaño comercial, incluido cualquier número de diseños. Por ejemplo, el modelo puede utilizarse en reacciones a escala comercial, tales como reacciones de polimerización en lecho fluidizado en fase gaseosa, que pueden monitorizarse y, opcionalmente, también controlarse según la invención. Algunas de tales reacciones pueden ocurrir en un reactor con la geometría del reactor 102 de lecho fluidizado analizado con respecto a la Figura 1.

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

Por ejemplo, el monómero primario puede ser etileno, y el comonómero puede ser 1-hexeno. Los caudales individuales de etileno, hidrógeno y comonómero se controlan para mantener objetivos fijos de composición de gas. La concentración de etileno se controla para mantener una presión parcial de etileno constante. El hidrógeno se controla para mantener constante la relación molar de hidrógeno a etileno. El hexeno se controla para mantener una relación

5 molar de hexeno a etileno constante (o alternativamente, los caudales de comonómero y etileno se mantienen en una relación fija). Las concentraciones de todos los gases se midieron mediante un cromatógrafo de gases en línea, para asegurar una composición relativamente constante en la corriente de gas reciclado. El catalizador sólido o líquido se inyectó directamente en el lecho fluidizado utilizando nitrógeno purificado como vehículo. La tasa de alimentación del catalizador se ajusta para mantener una tasa de producción constante.

10 El lecho del reactor, que contiene las partículas de polímero en crecimiento, se mantuvo en un estado fluidizado mediante el flujo continuo de la alimentación de refuerzo y el gas reciclado a través de la zona de reacción. En algunas implementaciones, se utiliza una velocidad superficial del gas de 0,9144 metros por segundo (1 a 3 pies/seg) para lograr esto, y el reactor funciona a una presión total de 300 psig (2068,43 kPag). Para mantener una temperatura de reactor constante, la temperatura del gas de reciclado se ajusta continuamente hacia arriba o hacia abajo, para acomodar cualquier cambio en la tasa de generación de calor debido a la polimerización. El lecho fluidizado se mantuvo a una altura constante al extraer una parte del lecho a una tasa igual a la tasa de formación del producto en partículas.

15 20 25 30 35 El producto se elimina de forma continua, o casi continua, a través de una serie de válvulas hacia una cámara de volumen fijo, que simultáneamente se ventila de regreso al reactor. Esto permite una eliminación altamente eficiente del producto, al tiempo que se recicla de vuelta al reactor una gran parte de los gases sin reaccionar. Este producto eliminado se purgó para eliminar los hidrocarburos arrastrados, y se trató con una pequeña corriente de nitrógeno humidificado para desactivar cualquier cantidad traza de catalizador residual. En otras realizaciones, un reactor se monitorea y, opcionalmente, también se controla según la invención mientras opera para realizar la polimerización, utilizando cualquiera de una variedad de procesos diferentes (p. ej., procesos en suspensión o en fase gaseosa).

40 45 50 55 60 En algunas realizaciones, una reacción de polimerización que es un proceso continuo en fase gaseosa (p. ej., un proceso en lecho fluido) se monitorea y, opcionalmente, también se controla según las técnicas descritas en la presente memoria. Para realizar dicho proceso, un reactor de lecho fluidizado típicamente comprende 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 pequeña cantidad de partículas de catalizador fluidificadas por el flujo continuo del monómero gaseoso y el diluyente para eliminar el calor de polimerización a través de la zona de reacción. Opcionalmente, algunos de los gases recirculados pueden enfriarse y comprimirse para formar líquidos que aumentan la capacidad de eliminación de calor de la corriente de gas circulante cuando se transmiten a la zona de reacción. Este método de operación se denomina "modo condensado". Puede determinarse fácilmente una velocidad adecuada de flujo de gas mediante un experimento simple. La incorporación de monómero gaseoso a la corriente de gas circulante puede ser a una tasa igual a la tasa a la que el producto de polímero particulado y el monómero asociado al mismo se extraiga del reactor, y la composición del gas que pasa a través del reactor se ajusta para mantener una composición gaseosa esencialmente en estado estacionario dentro de la zona de reacción.

40 45 50 55 60 El gas que sale de la zona de reacción se hace pasar a la zona de reducción de velocidad, donde las partículas arrastradas se retiran. Las partículas y el polvo arrastrados más finos pueden retirarse en un ciclón y/o en un filtro de finos. El gas se comprime en un compresor y se hace pasar a través de un intercambiador de calor, en donde se elimina el calor de polimerización, y luego se devuelve a la zona de reacción.

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

60 65 Cuando se forman olefinas *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 estar presente en cualquier nivel con el monómero de etileno o propileno que logrará la incorporación porcentual en peso deseada del comonómero en la resina terminada. En una realización de la producción de polietileno, el comonómero está presente con etileno en un intervalo de relación molar en la fase gaseosa, de aproximadamente 0,0001 a aproximadamente 50 (comonómero a etileno), y de aproximadamente 0,0001 a aproximadamente 5 en otra realización, y de aproximadamente 0,0005 a aproximadamente 1,0 en otra realización más, y de aproximadamente 0,001 a

aproximadamente 0,5 en otra realización más. Expresado en términos absolutos, al elaborar polietileno, la cantidad de etileno presente en el reactor de polimerización puede variar hasta aproximadamente 1000 atmósferas de presión en una realización, y hasta aproximadamente 500 atmósferas de presión en otra realización, y hasta aproximadamente 100 atmósferas de presión en otra realización más, y hasta aproximadamente 50 atmósferas en otra realización más, y hasta aproximadamente 10 atmósferas en otra realización más.

5 El gas hidrógeno se utiliza a menudo en la polimerización de olefinas para controlar las propiedades finales de la poliolefina. Para algunos tipos de sistemas catalíticos, se sabe que concentraciones crecientes (o presiones parciales) de hidrógeno pueden alterar el peso molecular o el índice de fusión (MI) de la poliolefina generada. El MI puede verse influenciado por lo tanto por la concentración de hidrógeno.

10 La cantidad de hidrógeno en la polimerización puede expresarse como una razón molar en relación con el monómero polimerizable total, por ejemplo, etileno, o una mezcla de etileno y hexeno o propileno. La cantidad utilizada de hidrógeno en el proceso de polimerización es una cantidad necesaria para lograr el MI (o peso molecular) de la resina de poliolefina final. En una realización, la relación molar en la fase gaseosa de hidrógeno a monómero total (H_2 a monómero) es mayor que aproximadamente 0,00001. La relación molar es mayor que aproximadamente 0,0005 en otra realización, mayor que aproximadamente 0,001 en otra realización más, menos de aproximadamente 10 en otra realización más, menos de aproximadamente 5 en otra realización más, menos de aproximadamente 3 en otra realización más, y menos de 0,10 en otra realización más, en donde un intervalo deseable puede comprender cualquier combinación de cualquier límite de relación molar superior con cualquier límite de relación molar inferior descrito en la presente memoria.

15 Expresado de otra manera, la cantidad de hidrógeno en el reactor en cualquier momento puede variar hasta aproximadamente 10 ppm en una realización, o hasta aproximadamente 100 o aproximadamente 3000 o aproximadamente 4000 o aproximadamente 5000 ppm en otras realizaciones, o entre aproximadamente 10 ppm y aproximadamente 5000 ppm en otra realización más, o entre aproximadamente 500 ppm y aproximadamente 2000 ppm en otra realización.

20 25 Un reactor monitorizado y, opcionalmente, también controlado según algunas realizaciones de la invención, puede ser un elemento de un reactor en 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 bajo peso molecular.

30 35 Un reactor monitorizado y, opcionalmente, también controlado según la invención, puede implementar un proceso en fase gaseosa o en suspensión, en presencia de un sistema catalítico metalloceno de tipo ligando voluminoso, y en ausencia de, o esencialmente libre de, cualquier captador, tal como trietilaluminio, trimetilaluminio, triisobutilaluminio y tri-n-hexilaluminio y cloruro de dietilaluminio, dibutilcinc y similares. Por "esencialmente libre", se entiende que estos compuestos no se añaden deliberadamente al reactor ni a ningún componente del reactor y, si están presentes, están presentes en menos de aproximadamente 1 ppm en el reactor.

40 45 Un reactor monitorizado y, opcionalmente, también controlado según la invención, puede emplear uno o más catalizadores combinados con hasta aproximadamente el 10 % en peso de un compuesto de metal-ácido graso, tal como, por ejemplo, un estearato de aluminio, basado en el peso del sistema catalizador (o sus componentes). Otros metales que pueden ser adecuados incluyen otros metales del Grupo 2 y del Grupo 5 al 13. En otras realizaciones, se alimenta al reactor una solución del compuesto de metal-ácido graso. En otras realizaciones, el compuesto de 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, suspensión o como un sólido (preferiblemente, como un polvo) con o sin el sistema catalizador o sus componentes.

50 55 60 En un reactor monitorizado y, opcionalmente, también controlado según algunas realizaciones de la invención, el o los catalizadores soportados se pueden combinar con activadores y se pueden combinar mediante volteo y/u otros medios adecuados, con hasta aproximadamente el 2,5 % en peso (en peso de la composición catalítica) de un agente antiestático, tal como una amina etoxilada o metoxilada, un ejemplo de la cual es KEMAMINE AS-990, disponible de ICI Specialties. Otras composiciones antiestáticas incluyen la familia de compuestos OCTASTAT, más específicamente Octastat 2000, 3000 y 5000.

65 70 Los ácidos grasos metálicos y los agentes antiestáticos se pueden añadir como suspensiones sólidas, soluciones o sólidos (preferiblemente, como un polvo) como alimentaciones separadas al reactor. Una ventaja de este método de adición es que permite el ajuste en línea del nivel del aditivo.

75 80 85 Ejemplos de polímeros que pueden producirse según la invención, incluyen los siguientes: homopolímeros y copolímeros de alfa-olefinas C_2-C_{18} ; cloruros de polivinilo, cauchos de etileno propileno (EPR); cauchos de etileno-propileno dieno (EPDM); polisopreno; poliestireno; polibutadieno; polímeros de butadieno copolimerizados con estireno; polímeros de butadieno copolimerizados con isopreno; polímeros de butadieno con acrilonitrilo; polímeros de isobutileno copolimerizados con isopreno; cauchos de etileno buteno y cauchos de etileno buteno dieno; y policloropreno; homopolímeros y copolímeros de norborneno, con una o más alfa-olefinas C_2-C_{18} ; terpolímeros de una o más alfa-olefinas C_2-C_{18} con un dieno.

90 95 Los monómeros que pueden estar presentes en un reactor monitorizado y, opcionalmente, también controlado según 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, diciclopentadieno, octadieno, incluido metiloctadieno (p. ej., 1-metil-1,6-octadieno y 7-

metil-1,6-octadieno), norbornadieno y etiliden-norborneno; y monómeros fácilmente condensables, por ejemplo, isopreno, estireno, butadieno, isobutileno, cloropreno, acrilonitrilo, olefinas cíclicas, tales como norbornenos.

5 La polimerización en lecho fluidizado se puede monitorizar y, opcionalmente, también controlar según algunas realizaciones de la invención. La reacción puede ser cualquier tipo de reacción de polimerización fluidizada, y puede llevarse a cabo en un único reactor o en múltiples reactores, tales como dos o más reactores en serie.

10 En diversas realizaciones, se puede utilizar cualquiera de los muchos tipos diferentes de catalizadores de polimerización en un proceso de polimerización monitorizado y, opcionalmente, también controlado según la presente invención. Si se desea, se puede utilizar un único catalizador o una mezcla de catalizadores. El catalizador puede ser soluble o insoluble, soportado o no soportado. Puede ser un prepolímero, secado por pulverización con o sin carga, un líquido o una solución, lechada/suspensión o dispersión. Estos catalizadores se utilizan con cocatalizadores y promotores bien conocidos en la técnica. Típicamente, se trata de alquilaluminios, haluros de alquilaluminio, hidruros de alquilaluminio, así como aluminoxanos. Sólo con fines ilustrativos, los ejemplos de catalizadores adecuados incluyen catalizadores de Ziegler Natta, catalizadores a base de cromo, catalizadores a base de vanadio (p. ej., oxichloruro de vanadio y acetilacetonato de vanadio), catalizadores de metalloceno y otros catalizadores de sitio único o similares a los de sitio único, formas catiónicas de haluros de metal (p. ej., trihaluros de aluminio), iniciadores aniónicos (p. ej., butil-líticos), catalizadores de cobalto y mezclas de los mismos, catalizadores de níquel y mezclas de los mismos, catalizadores de metales de tierras raras (es decir, aquellos que contienen un metal con un número atómico en la tabla periódica de 57 a 103), tales como compuestos de cerio, lantano, praseodimio, gadolinio y neodimio.

15 20 25 20 El catalizador puede comprender un metalloceno. Los metallocenos como se describen en la presente memoria, incluyen compuestos de "medio sándwich" y/o "sándwich completo" con uno o más ligandos Cp (ciclopentadienilo y ligandos isolobales al ciclopentadienilo) unidos a al menos un átomo de metal del Grupo 3 al Grupo 12, y uno o más grupos salientes unidos a al menos un átomo de metal. En lo sucesivo, estos compuestos se denominarán "metallocenos" o "componentes de catalizador de metalloceno". El componente catalítico de metalloceno puede estar soportado sobre un material de soporte, y puede estar soportado con o sin otro componente catalítico. En una realización, los uno o más componentes de catalizador de metalloceno se representan mediante la fórmula (I):



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

40 45 50 55 Los ligandos Cp son uno o más anillos o sistemas de anillos, al menos una parte del cual incluye sistemas unidos en π , tales como ligandos cicloalcalcadienilo y análogos heterocíclicos. Los ligandos Cp son distintos de los grupos salientes unidos al compuesto catalizador, en que no son altamente susceptibles a reacciones de sustitución o abstracción. Los ligandos representados por Cp^A y Cp^B en la fórmula (I), pueden ser ligandos de ciclopentadienilo iguales o diferentes o ligandos isolobales de ciclopentadienilo, cualquiera o ambos de los cuales pueden contener heteroátomos, y cualquiera o ambos de los cuales pueden estar sustituidos con al menos un grupo R. Los ejemplos no limitantes de grupos R sustituyentes incluyen grupos seleccionados de radicales hidrógeno, alquilos, alquenilos, alquinilos, cicloalquilos, arilos, acilos, aroilos, alcoxí, ariloxí, alquiltioles, dialquilaminas, alquilamidos, alcoxícarbonilos, ariloxicarbonilos, carbomoílos, alquil- y dialquil-carbamoílos, aciloxí, acilaminos, aroilaminos, y combinaciones de los mismos. En una realización, Cp^A y Cp^B se seleccionan independientemente del grupo que consiste en ciclopentadienilo, indenilo, tetrahidroindenilo, fluorenilo, y derivados sustituidos de cada uno. (Tal como se utiliza en la presente memoria, el término "sustituido" significa que el grupo que sigue a dicho término posee al menos un resto en lugar de uno o más hidrógenos en cualquier posición, restos que se seleccionan de grupos tales como radicales halógenos (p. ej., Cl, F, Br), grupos hidroxilo, grupos carbonilo, grupos carboxilo, grupos amina, grupos fosfina, grupos alcoxi, grupos fenilo, grupos naftilo, grupos alquilo C₁ a C₁₀, grupos alquenilo C₂ a C₁₀, y combinaciones de los mismos. Los ejemplos de alquilos y arilos sustituidos incluyen, pero no se limitan a, radicales acilo, radicales alquilamino, radicales alcoxi, radicales ariloxí, radicales alquiltio, radicales dialquilamino, radicales alcoxícarbonilo, radicales ariloxicarbonilo, radicales carbomoílo, radicales alquil- y dialquil-carbamoílo, radicales aciloxí, radicales acilamino, radicales arilamino, y combinaciones de los mismos.).

60 65 En una realización, cada grupo X saliente en la fórmula (I) anterior, se puede seleccionar independientemente del grupo que consiste en iones de halógeno, hidruros, alquilos C₁₋₁₂, alquenilos C₂₋₁₂, arilos C₆₋₁₂, alquilarilos C₇₋₂₀, alcoxí C₁₋₁₂, ariloxí C₆₋₁₆, alquilariloxí C₇₋₁₈, fluoroalquilos C₁₋₁₂, fluoroarilos C₆₋₁₂, e hidrocarburos que contienen heteroátomos C₁₋₁₂, y derivados sustituidos de los mismos. Tal como se utiliza en la presente memoria, la expresión "grupo saliente" se refiere a uno o más restos químicos unidos al centro metálico del componente catalizador que pueden sustraerse del componente catalizador mediante un activador, produciendo así la especie activa para la polimerización u oligomerización de olefinas.

65 La estructura del componente catalizador de metalloceno puede adoptar muchas formas, tales como se describen, por ejemplo, en las patentes de EE. UU. n.ºUS-5.026.798, US-5.703.187 y US-5.747.406, incluyendo una estructura

dímera u oligomérica, tal como se describe en, por ejemplo, las patentes de EE. UU. n.º US-5.026.798 y US-6.069.213. Otros incluyen los catalizadores descritos en las publicaciones de solicitudes de patente de EE. UU. n.º US2005/0124487A1, US2005/0164875A1 y US2005/0148744. En otras realizaciones, el metaceno se puede formar con un átomo de metal de hafnio, tal como se describe en la patente de EE. UU. n.º US-6.242.545.

- 5 En ciertas realizaciones, los componentes catalizadores de metaceno descritos anteriormente pueden incluir sus isómeros estructurales u ópticos o enantioméricos (mezcla racémica) y, en una realización, pueden ser un enantiómero puro.
- 10 En diversas realizaciones, una reacción de polimerización monitorizada y, opcionalmente, también controlada según la invención, puede emplear otros aditivos, tales como (por ejemplo) partículas particuladas inertes.
- 15 Debe entenderse que si bien algunas realizaciones de la presente invención se ilustran y describen en la presente memoria, la invención no debe limitarse a las realizaciones específicas descritas y mostradas. Salvo que se indique lo contrario, las expresiones “consiste esencialmente en” y “que consiste esencialmente en”, no excluyen la presencia de otras etapas, elementos o materiales, se mencionen o no específicamente en esta memoria descriptiva, siempre que dichas etapas, elementos o materiales, no afecten a las características básicas y novedosas de la invención, adicionalmente, no excluyen impurezas y normalmente asociadas a los elementos y materiales utilizados.
- 20 En aras de la brevedad, solo se describen explícitamente ciertos intervalos en la presente memoria. Sin embargo, los intervalos de cualquier límite inferior pueden combinarse con cualquier límite superior para recitar un intervalo no mencionado explícitamente, así como los intervalos de cualquier límite inferior pueden combinarse con cualquier otro límite inferior para recitar un intervalo no mencionado explícitamente; de la misma manera, los intervalos de cualquier límite superior pueden combinarse con cualquier otro límite superior para recitar un intervalo no mencionado explícitamente. De forma adicional, dentro de un intervalo incluye cada punto o valor individual entre sus puntos finales incluso aunque no se indique explícitamente. Por lo tanto, cada punto o valor individual puede servir como su propio límite inferior o superior combinado con cualquier otro punto o valor individual o cualquier otro límite inferior o superior, para indicar un intervalo no mencionado explícitamente.
- 25
- 30 Tal como se utilizan en la presente memoria, “sustancialmente”, “en general” y otros términos de grado, son modificadores relativos destinados a indicar una variación permisible de la característica así modificada. No pretende limitarse al valor absoluto o característica que modifica, sino más bien poseer más característica física o funcional que su opuesto, y preferiblemente, aproximarse o aproximarse a dicha característica física o funcional.
- 35 Todos los valores numéricos son “aproximadamente” o “de manera aproximada” el valor indicado, y tienen en cuenta el error experimental y las variaciones que se esperaría por un experto en la técnica. Además, se han definido anteriormente diversos términos. En la medida en que un término usado en una reivindicación no se ha definido anteriormente, debe proporcionarse la definición más amplia de personas en la técnica pertinente que han dado ese término como se refleja en al menos una publicación impresa o patente emitida.
- 40 Aunque lo anterior está dirigido a realizaciones de la presente invención, pueden concebirse otras realizaciones adicionales de la invención sin apartarse del alcance básico de la misma, y el alcance de la misma está determinado por las reivindicaciones que siguen.
- 45
- 50
- 55
- 60
- 65

REIVINDICACIONES

1. Un sistema para controlar un reactor (102), que comprende:
un reactor (102) de polimerización, que comprende:
 - 5 un cromatógrafo (138) de gases;
 - un sistema (134) de medición de temperatura; y
 - un sistema (140) de control, que comprende:
 - 10 un procesador (142); y
 - un sistema (144) de almacenamiento, en donde el sistema (144) de almacenamiento comprende instrucciones legibles por máquina configuradas para indicar al procesador (142) que:
 - 15 mida la temperatura del reactor (102) de polimerización utilizando el sistema (134) de medición de temperatura,

caracterizado porque las instrucciones legibles por máquina están configuradas además, para indicar al procesador (142) que:

 - 20 mida la concentración de un agente de condensación inducida (ICA) y otro fluido condensable, en el reactor (102) de polimerización utilizando el cromatógrafo (138) de gases;
 - calcule la presión parcial equivalente ($(P_{ICA})_{equiv.}$) del ICA en el reactor (102) a partir de la concentración del ICA y el otro fluido condensable en el reactor (102) de polimerización;
 - 25 ubique la operación del reactor en un espacio bidimensional definido por una dimensión de temperatura del reactor y una dimensión de presión parcial equivalente ($(P_{ICA})_{equiv.}$); y
 - compare la ubicación de la operación del reactor en el espacio bidimensional con un régimen antiadherente (148) definido como un espacio dentro del espacio bidimensional entre una curva de límite de temperatura superior (UTL) y una curva de límite de temperatura inferior (LTL).
- 30 2. El sistema de la reivindicación 1, en donde el sistema (144) de almacenamiento comprende instrucciones configuradas para indicar al procesador (142) que ajuste las condiciones en el reactor (102) de polimerización para mantener la operación del reactor en el régimen antiadherente (148).
- 35 3. El sistema de la reivindicación 1, en donde el sistema (144) de almacenamiento comprende instrucciones configuradas para indicar al procesador (142) que ajuste las condiciones en el reactor (102) de polimerización para devolver las operaciones del reactor al régimen antiadherente (148).
- 40 4. El sistema de las reivindicaciones 2 o 3, en donde ajustar las condiciones comprende ajustar la temperatura del reactor y/o ajustar la concentración del ICA.
5. El sistema de la reivindicación 1, en donde el sistema (140) de control realiza ajustes automáticos para mantener el reactor (102) en el régimen antiadherente (148).
- 45 6. El sistema de la reivindicación 5, en donde realizar los ajustes automáticos comprende ajustar la temperatura del reactor y/o ajustar la concentración del ICA.
7. El sistema de la reivindicación 1, que comprende un sistema de enfriamiento, en donde el sistema (144) de almacenamiento comprende instrucciones configuradas para indicar al procesador (142) que ajuste el sistema de enfriamiento para cambiar la temperatura del reactor.
- 50 8. El sistema de la reivindicación 1, que comprende un sistema (154) de adición de ICA, o un sistema de adición de comonómeros, o ambos, en donde el sistema (144) de almacenamiento comprende instrucciones configuradas para cambiar la cantidad de ICA o comonómero añadido al reactor (102) para ajustar la presión parcial equivalente ($(P_{ICA})_{equiv.}$).
- 55 9. El sistema de la reivindicación 1, que comprende un sistema de adición de monómeros, un sistema de adición de comonómeros o un sistema de adición de catalizador, o cualquier combinación de los mismos, en donde el sistema (144) de almacenamiento comprende instrucciones configuradas para cambiar la cantidad de un reactivo para cambiar la temperatura del reactor.
- 60 10. El sistema de la reivindicación 1, en donde el reactor (102) de polimerización polimeriza etileno y al menos un comonómero.
11. El sistema de la reivindicación 10, en donde el comonómero es una alfa-olefina C₃-C₁₀.

12. El sistema de la reivindicación 10, en donde la polimerización tiene lugar en presencia de un catalizador seleccionado del grupo que consiste en metallocenos, Ziegler-Natta, cromo, óxido de cromo, AlCl_3 , cobalto, hierro, paladio, y cualquier combinación de los mismos.

5 13. El sistema de la reivindicación 1, en donde el ICA se selecciona del grupo que consiste en hexano, isohexano, pentano, isopentano, butano, isobuteno, y cualquier combinación de los mismos.

10

15

20

25

30

35

40

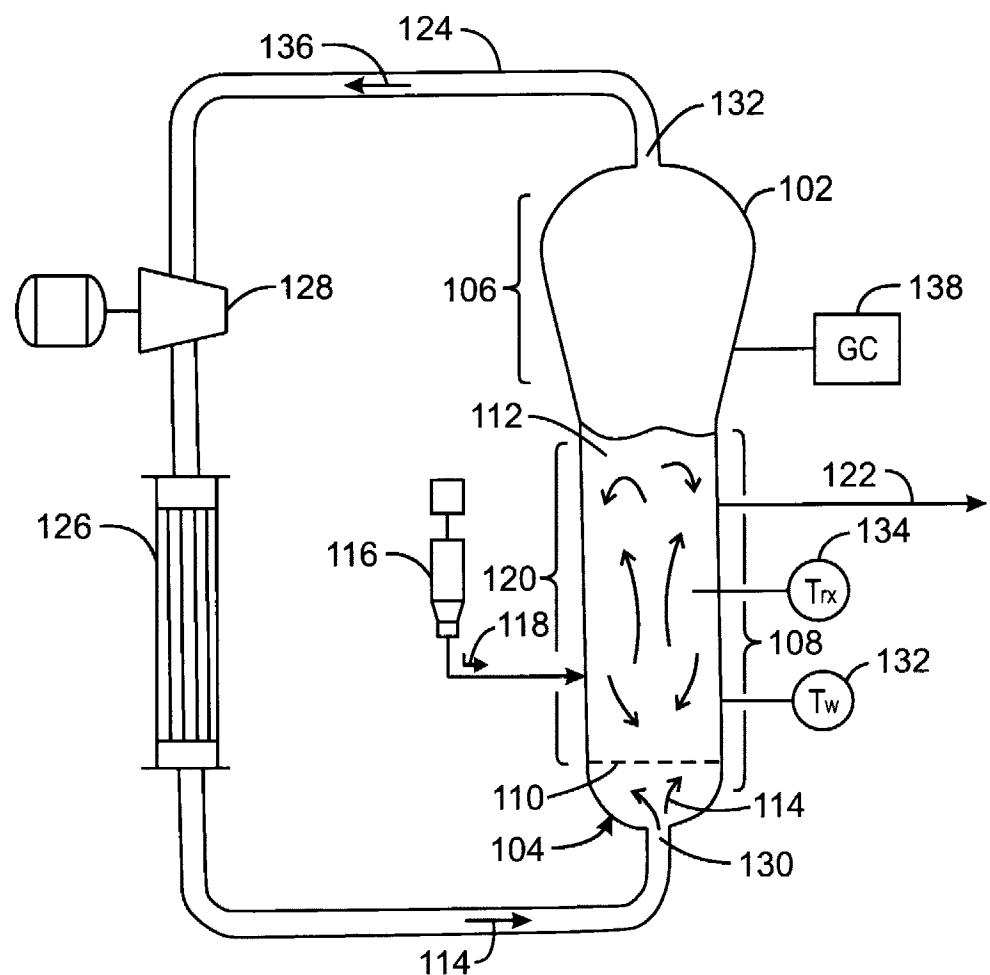
45

50

55

60

65



100
Figura 1A

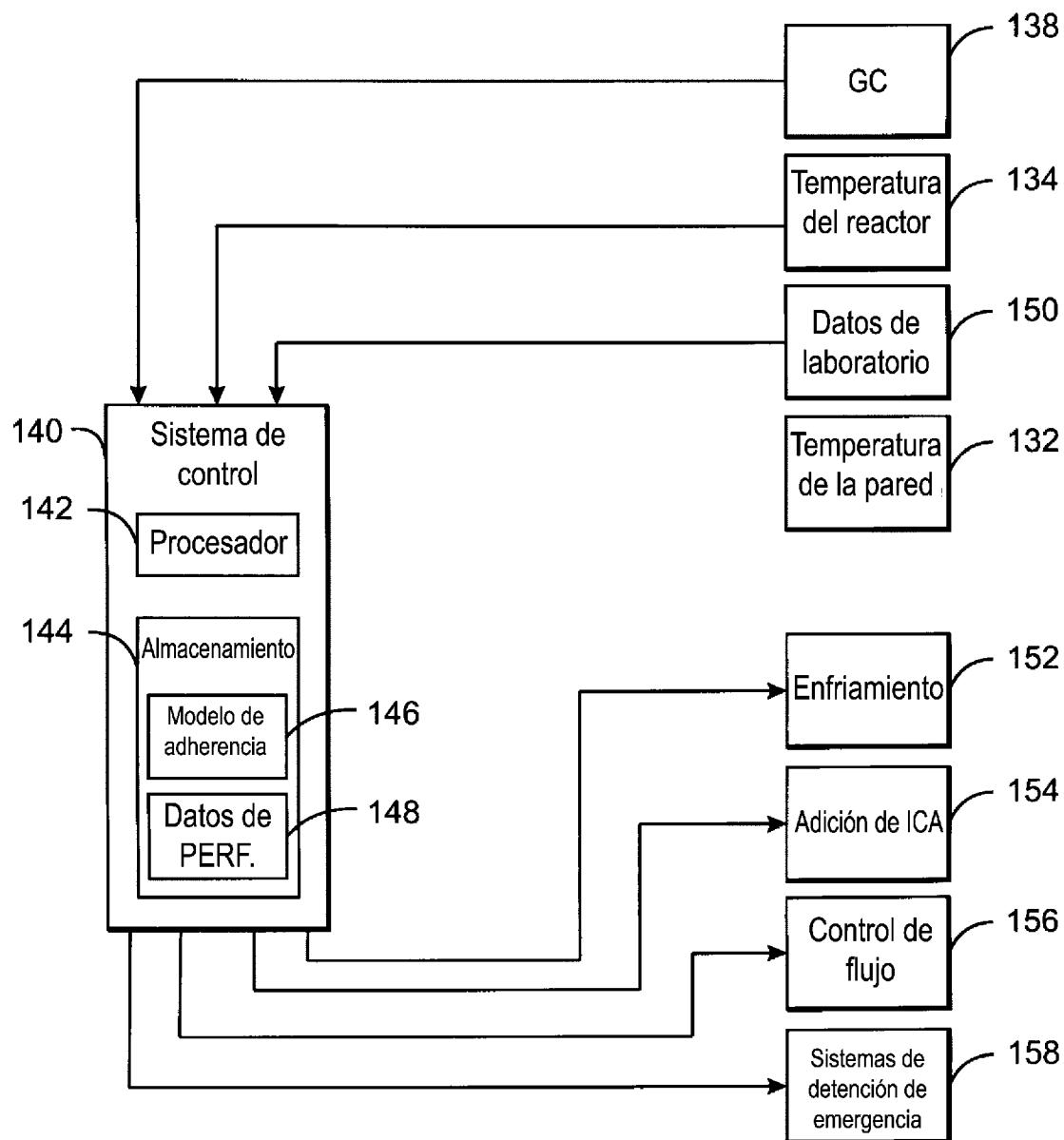


Figura 1B

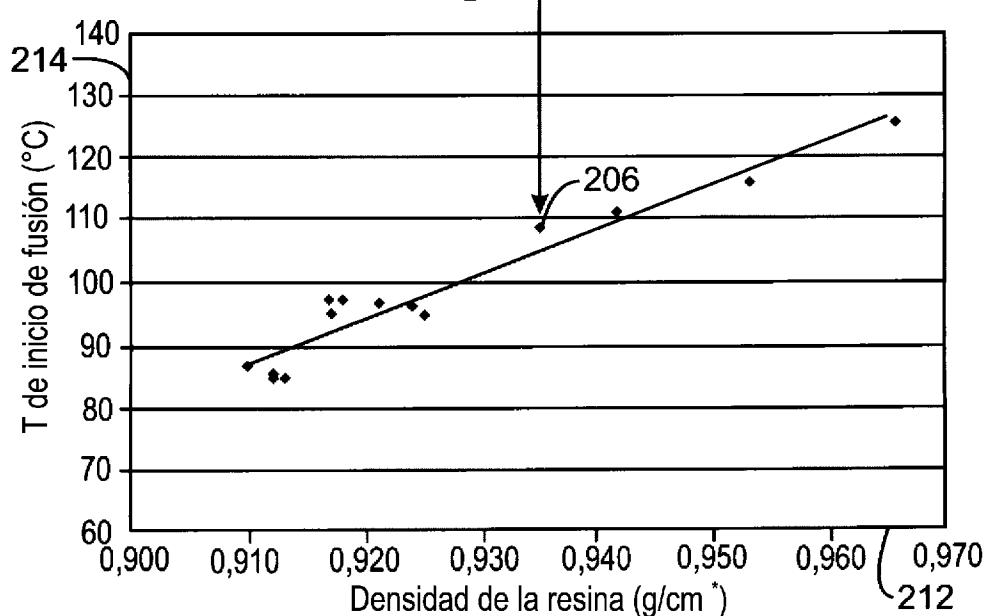
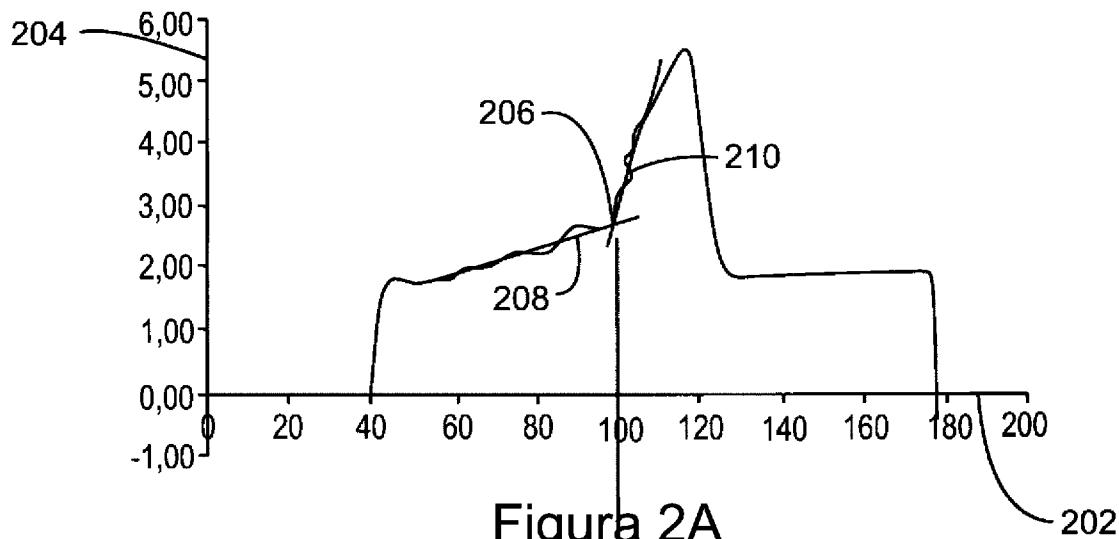


Figura 2B

Estado de la técnica

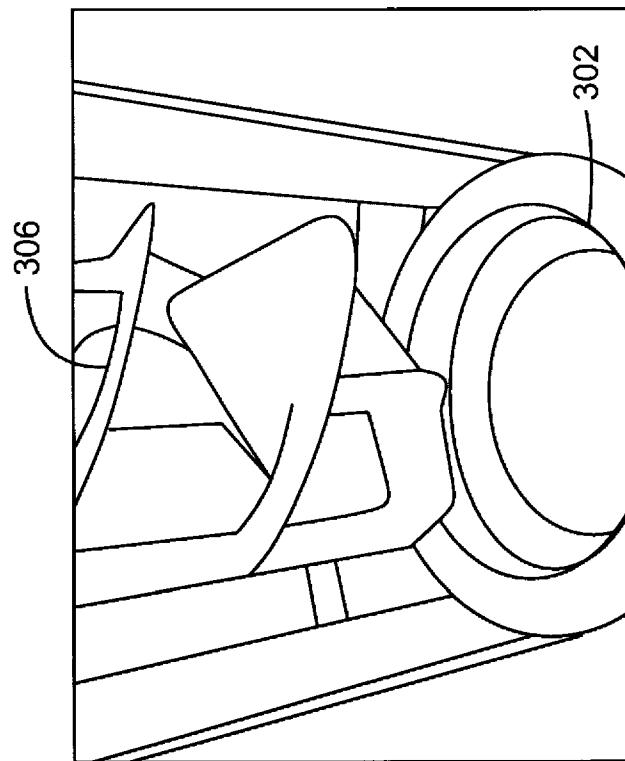


Figura 3B

300

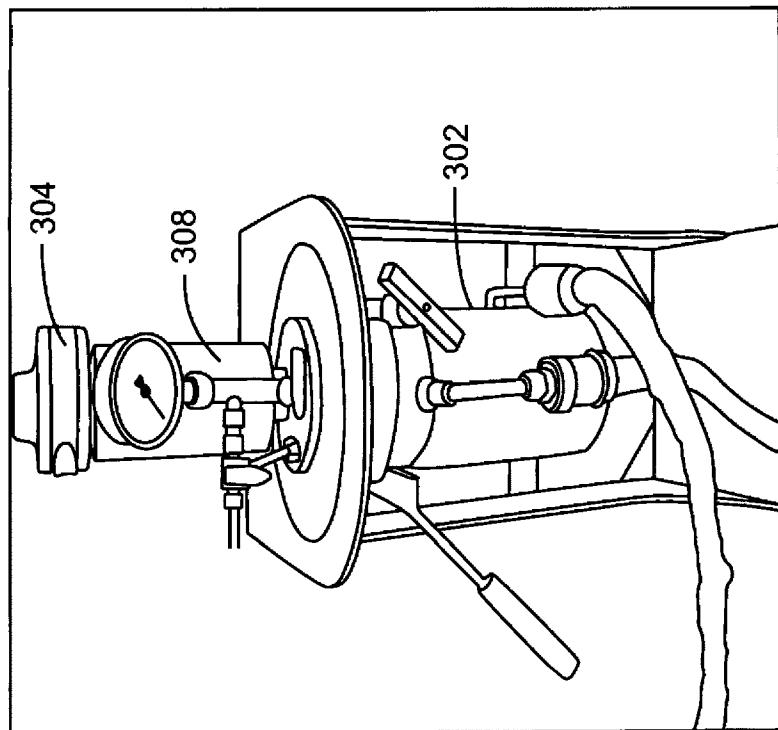
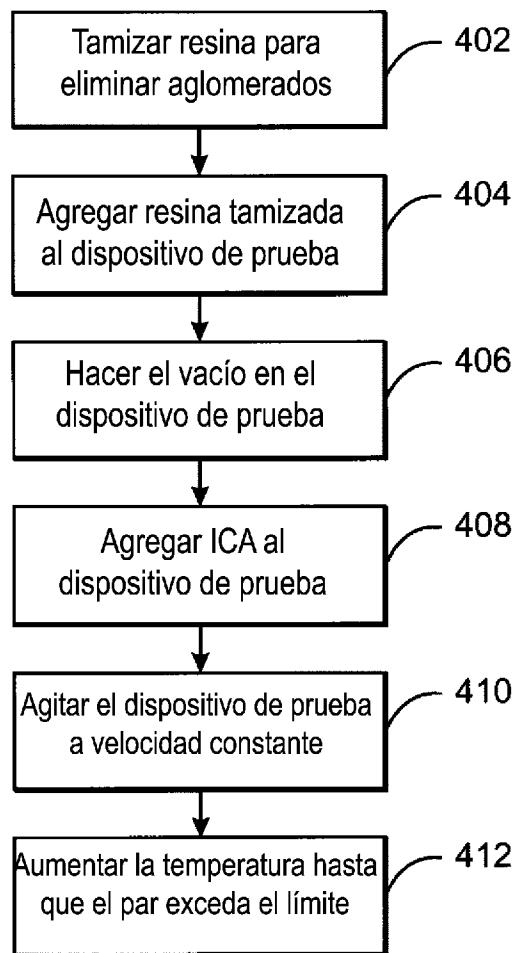
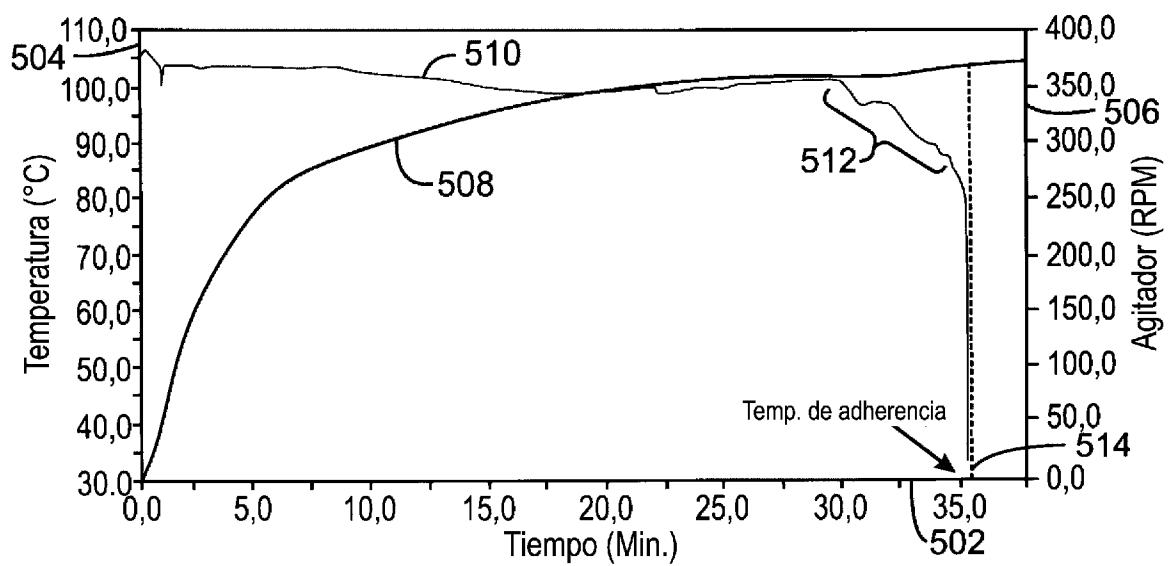


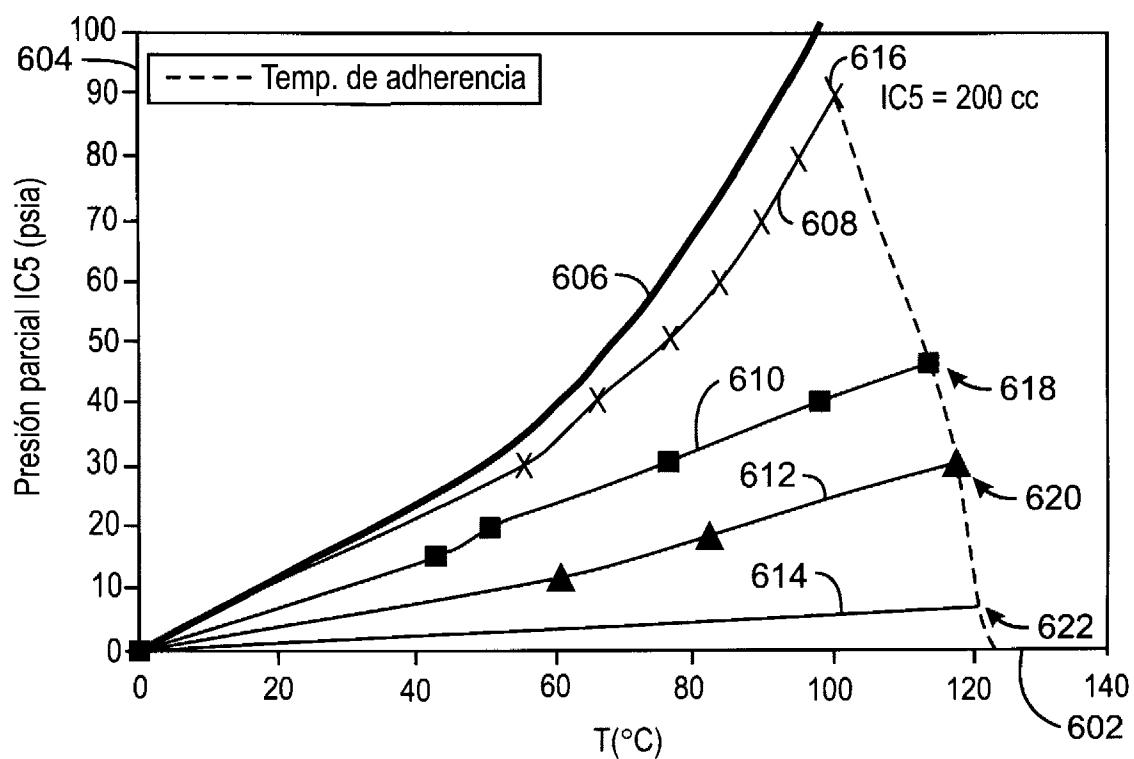
Figura 3A



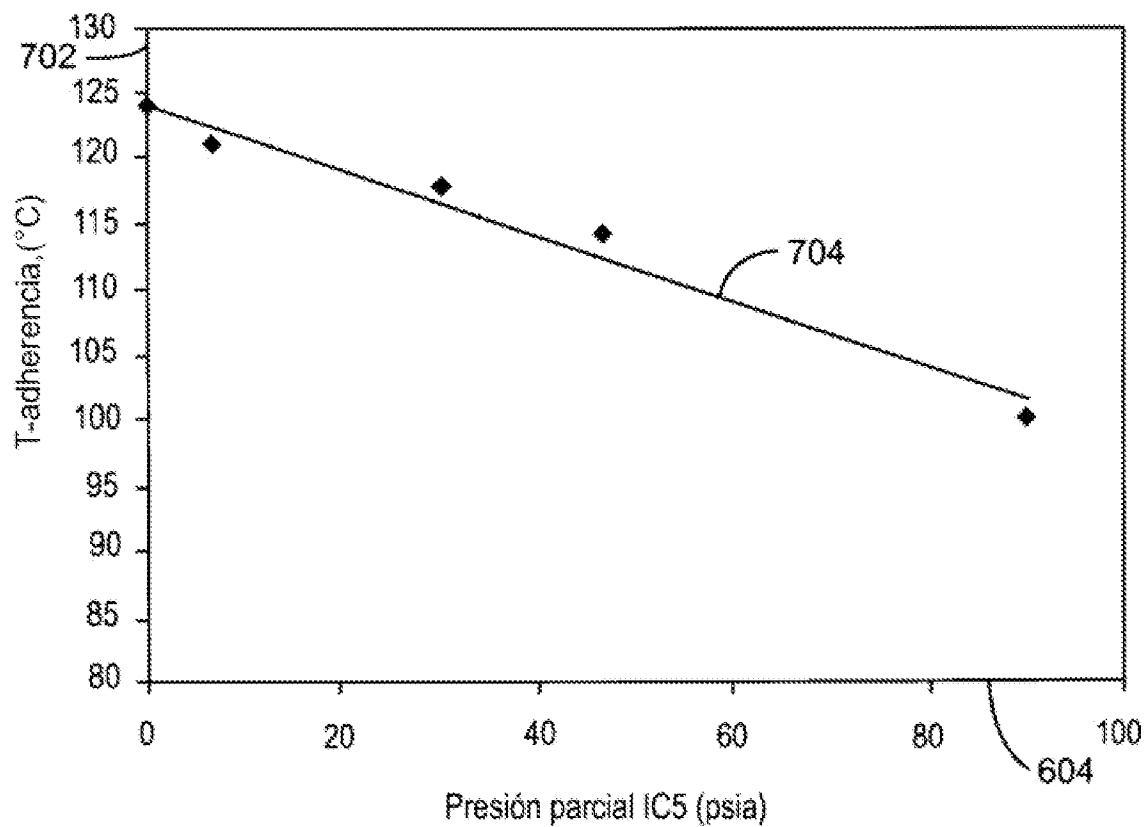
400
Figura 4



500
Figura 5



600
Figura 6



700
Figura 7

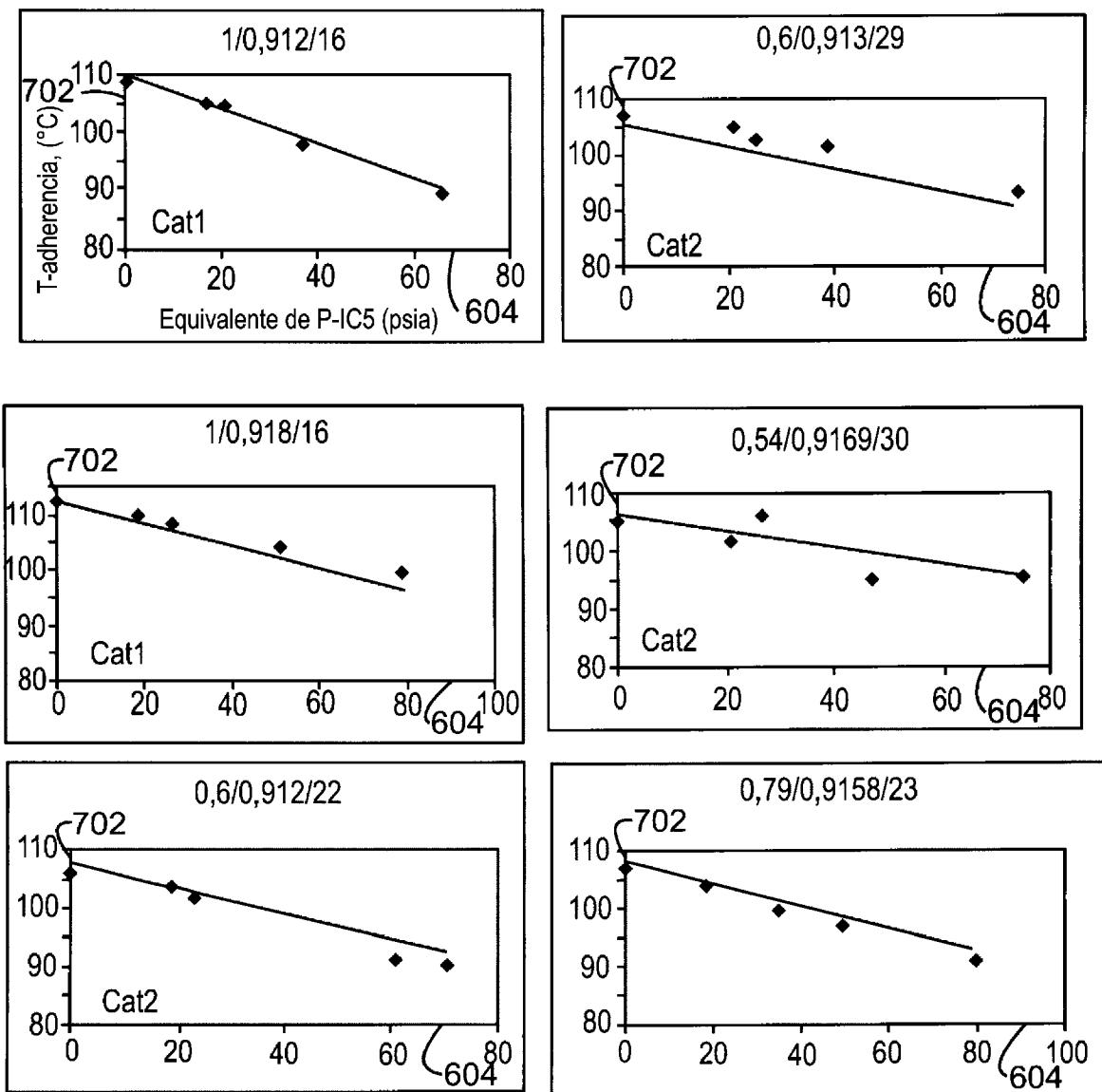


Figura 8A

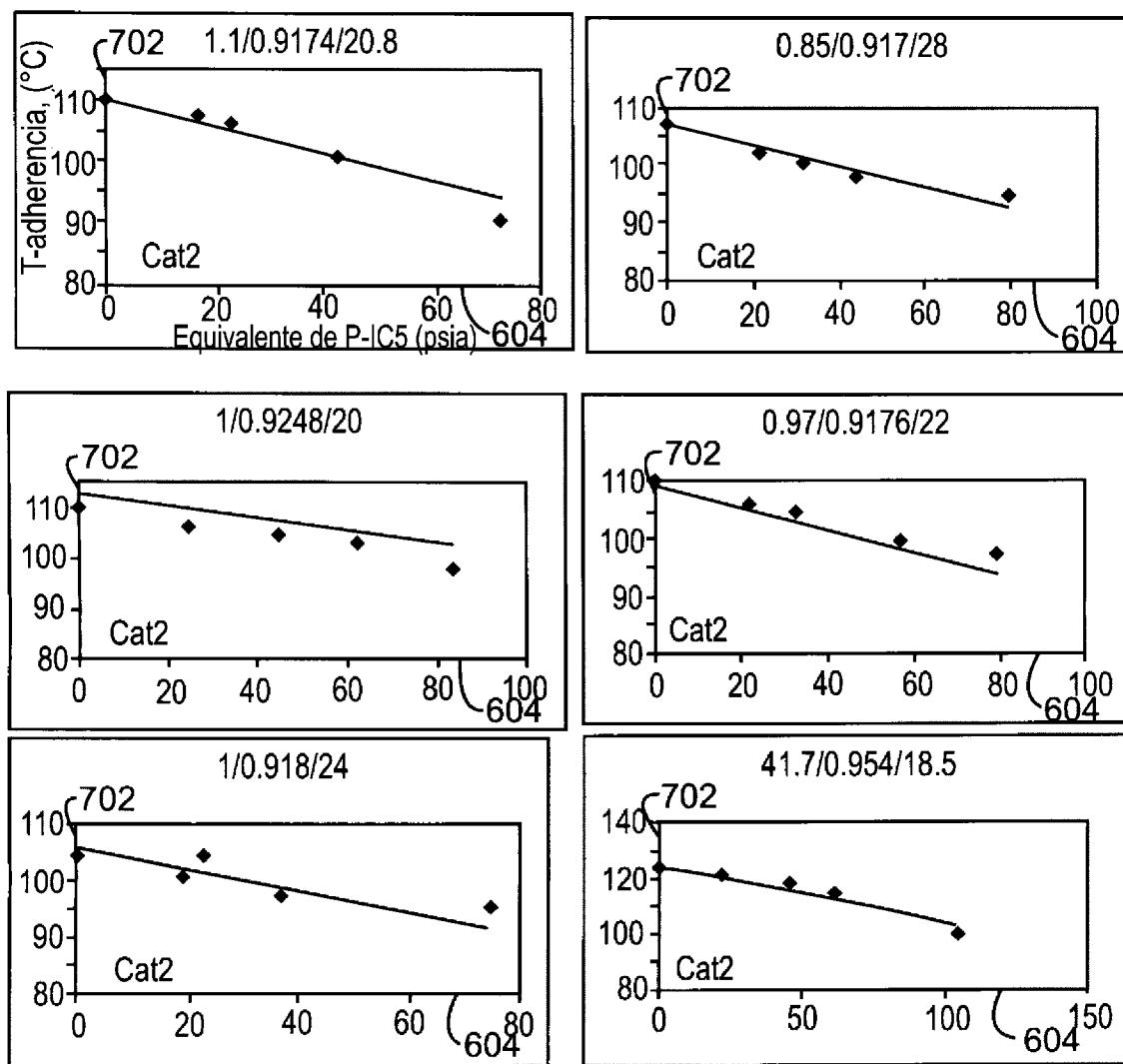
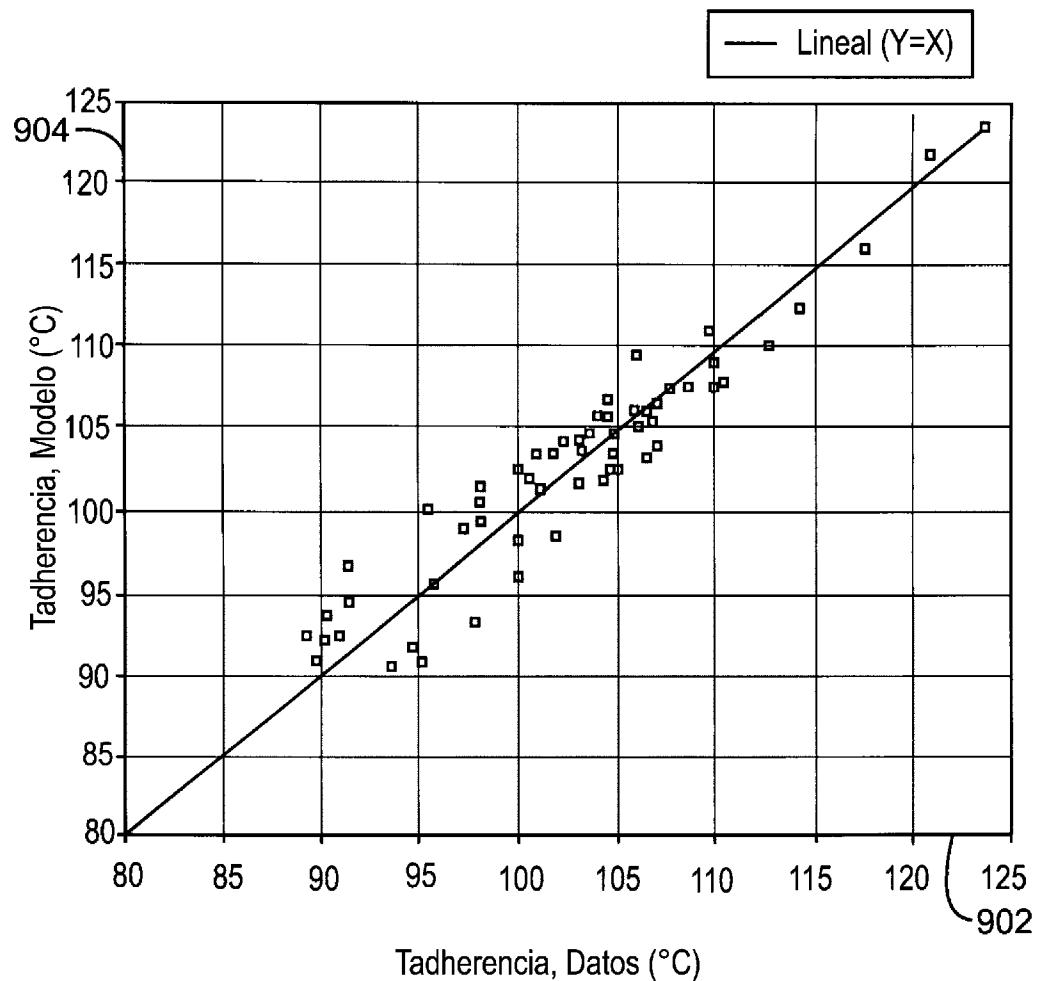
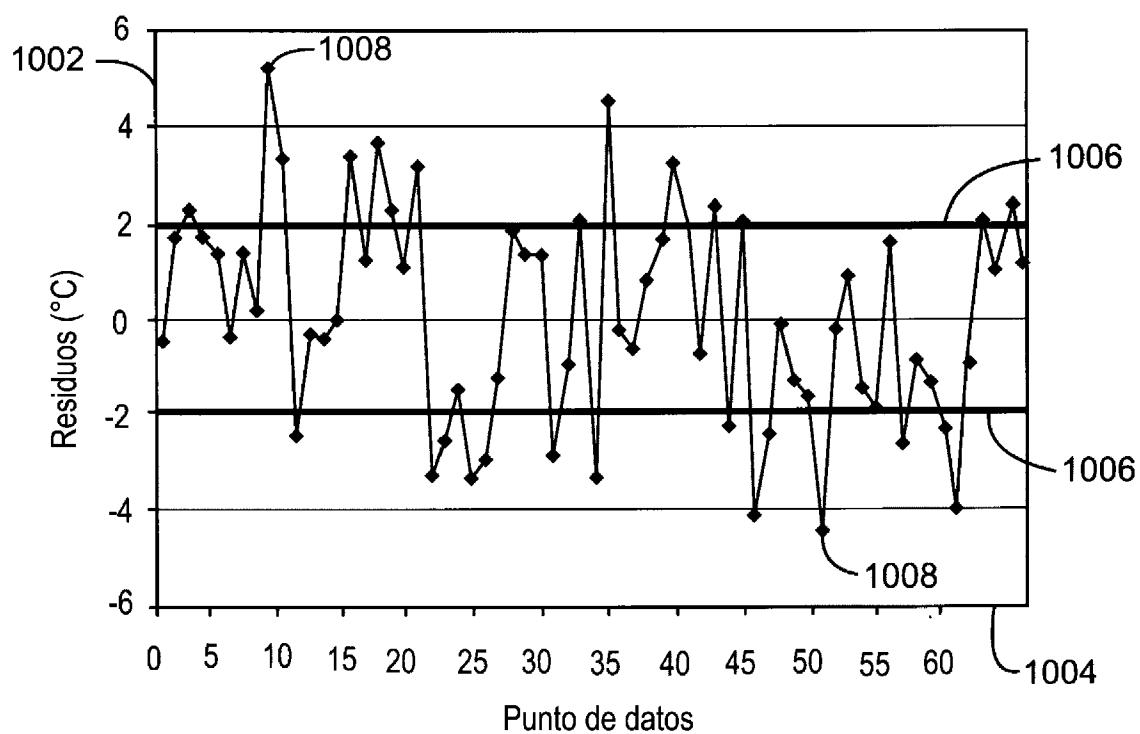


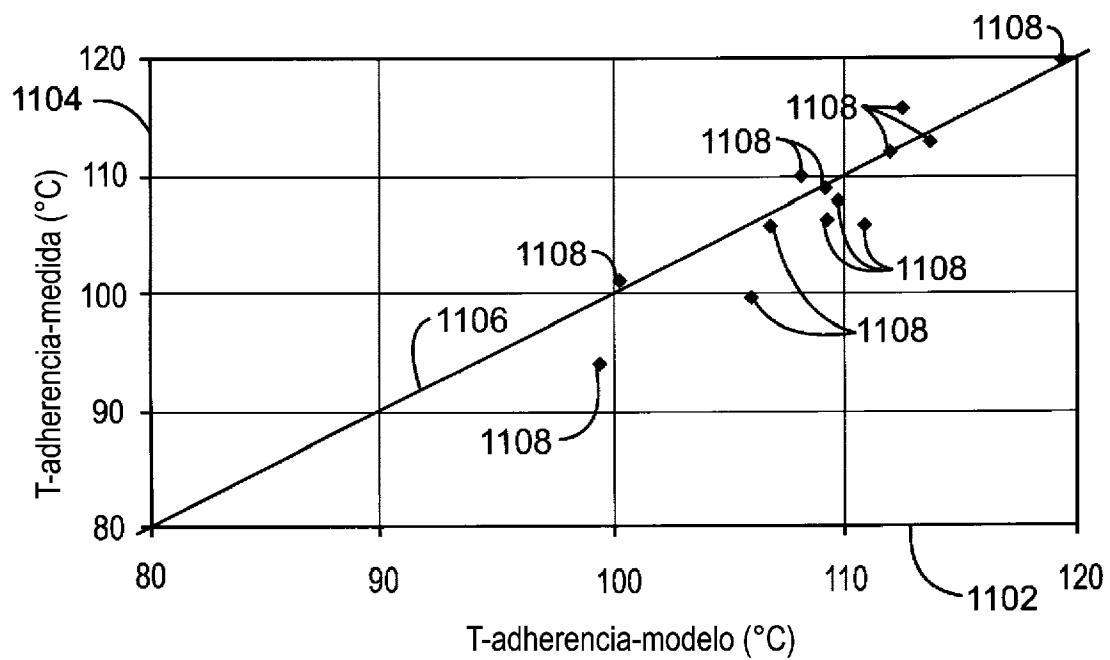
Figura 8B



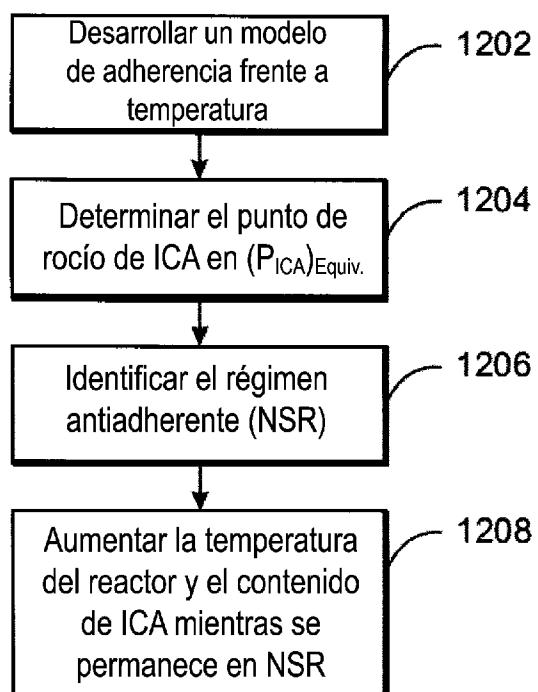
900
Figura 9



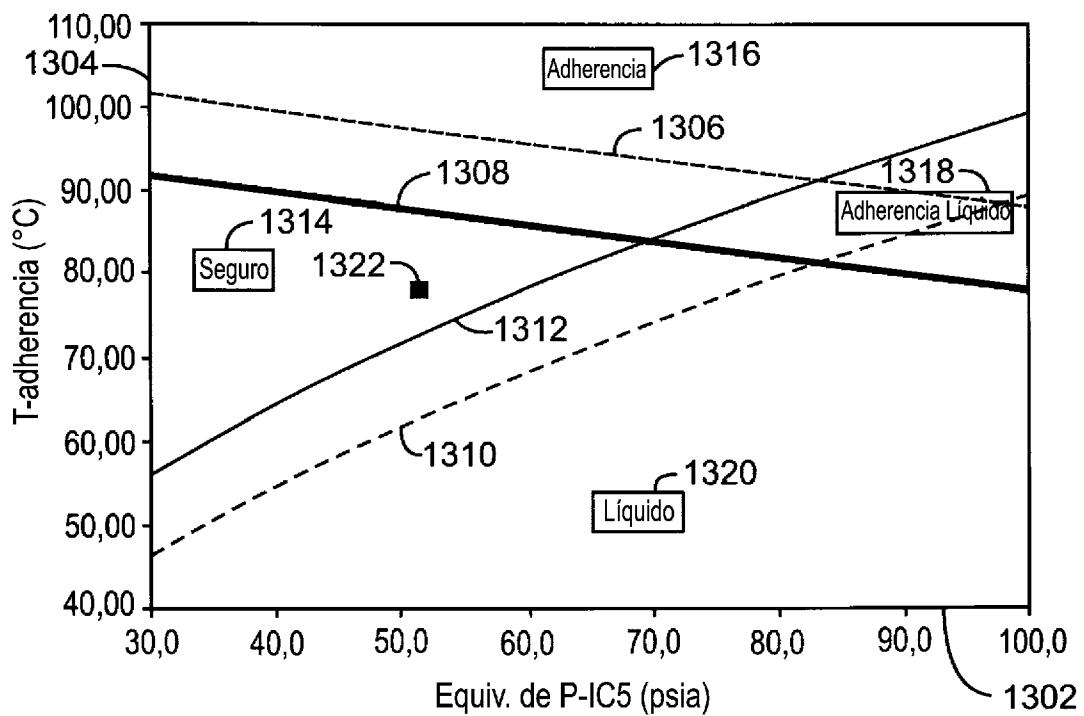
1000
Figura 10



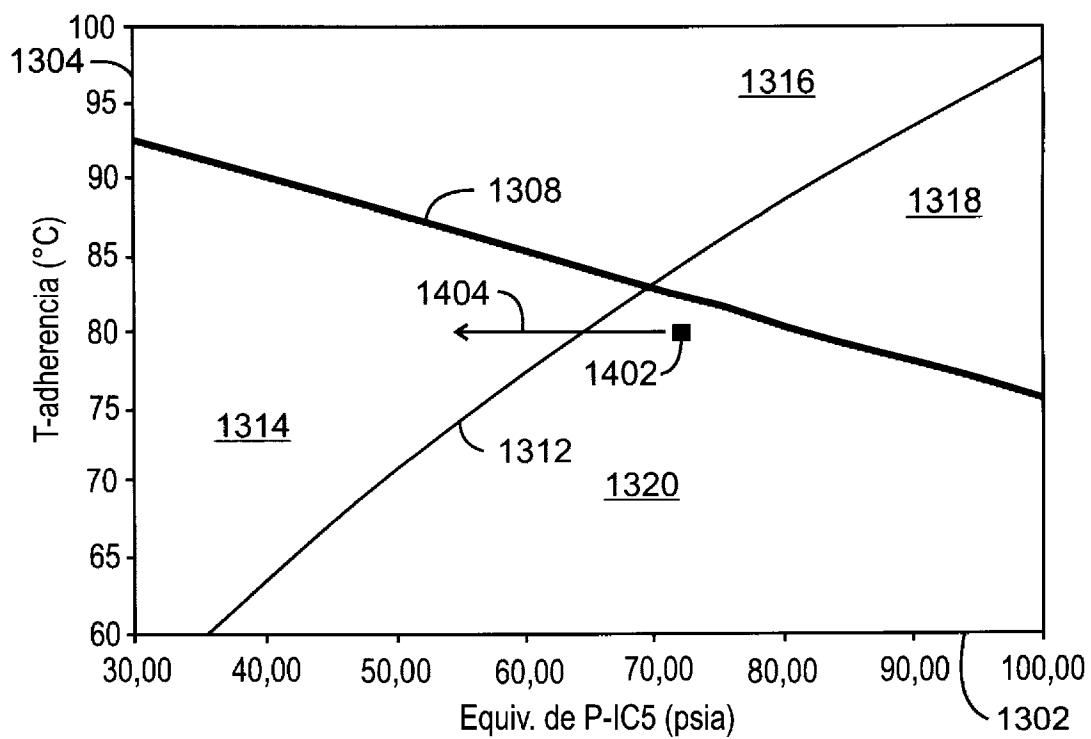
1100
Figura 11



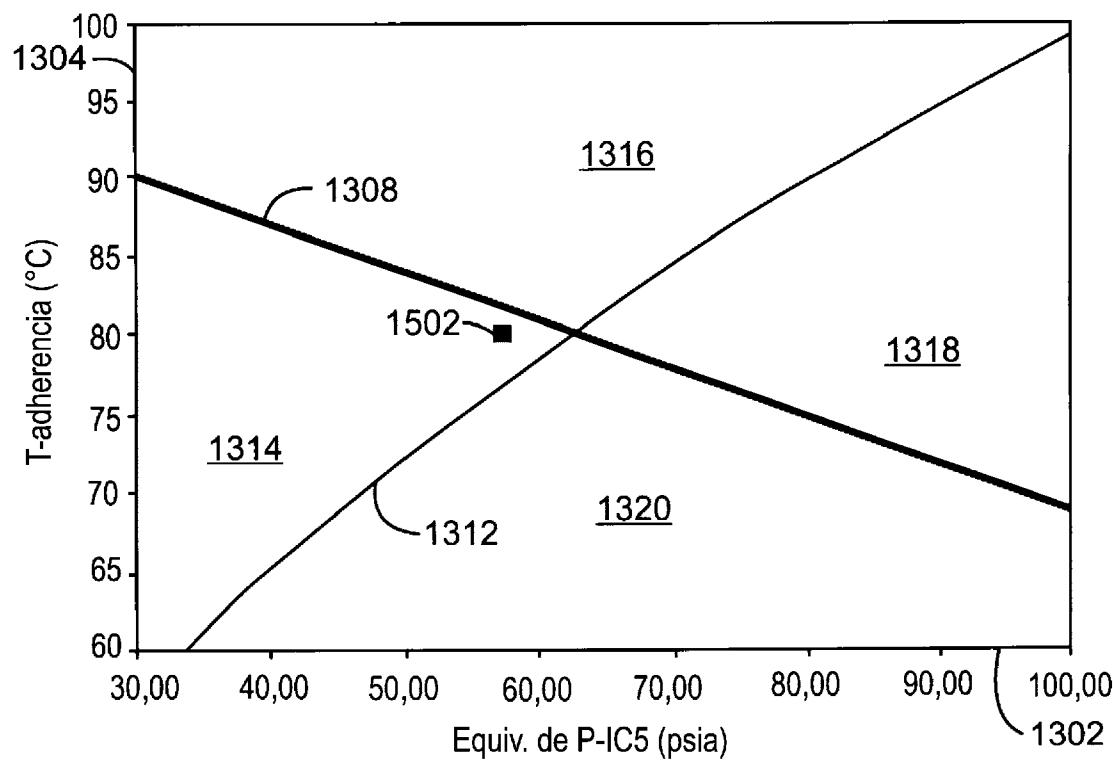
1200
Figura 12



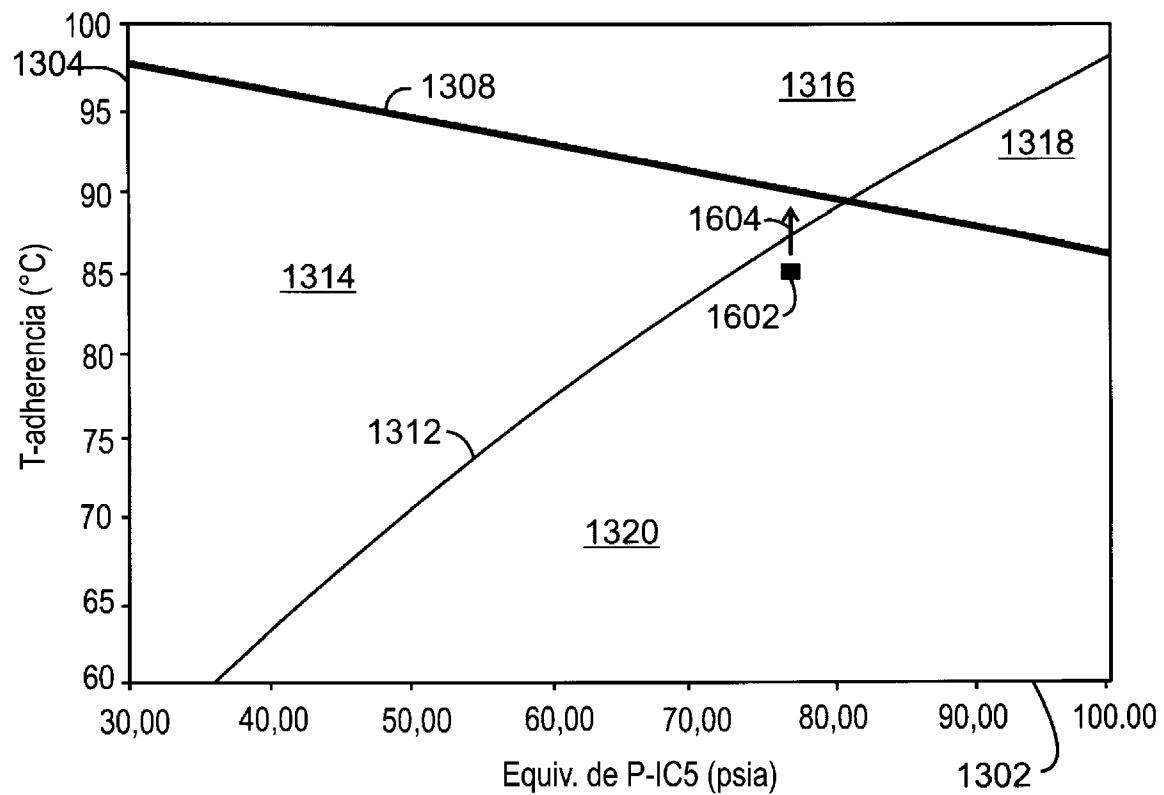
1300
Figura 13



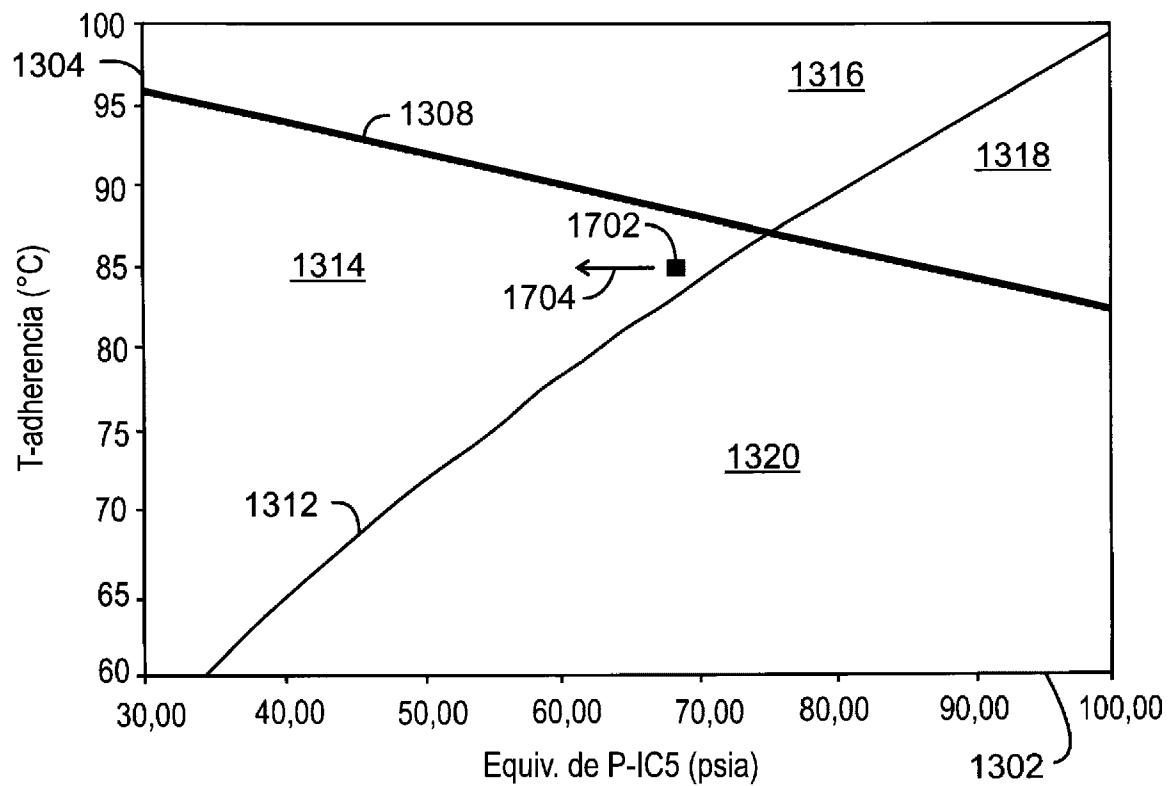
1400
Figura 14



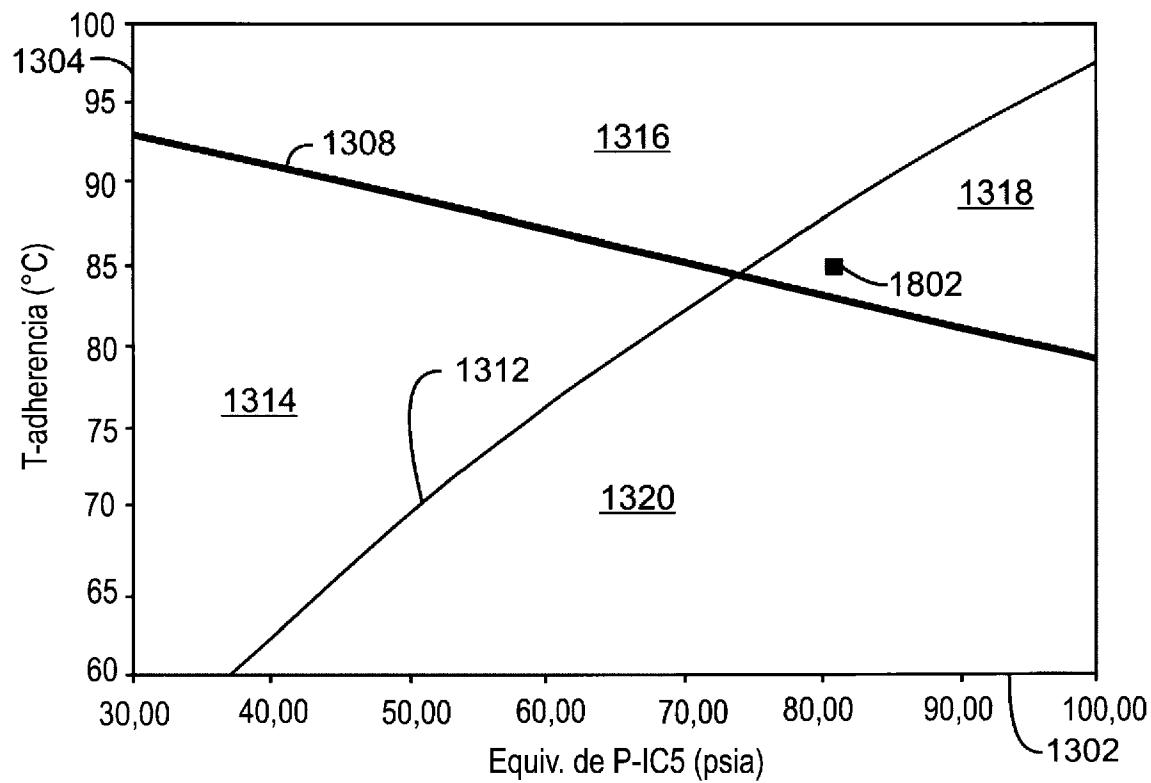
1500
Figura 15



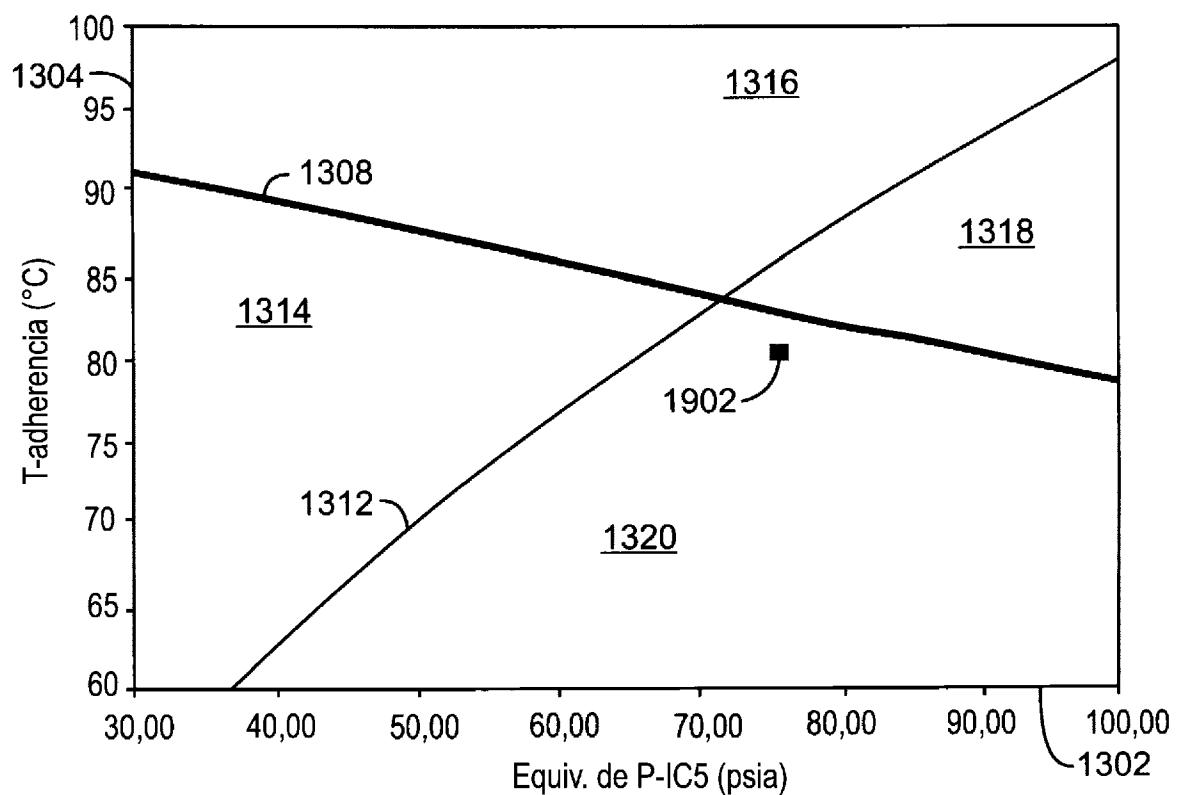
1600
Figura 16



1700
Figura 17



1800
Figura 18



1900
Figura 19