

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 405 556**

51 Int. Cl.:

C08F 10/00 (2006.01)

C08F 2/00 (2006.01)

G05B 17/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **13.07.2007 E 07796858 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **26.12.2012 EP 2059540**

54 Título: **Métodos para determinación en línea del grado de pegajosidad de una resina utilizando un modelo para depresión de la temperatura de iniciación de la fusión**

30 Prioridad:

07.09.2006 US 842719 P

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

31.05.2013

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**PANNELL, RICHARD B.;
HAGERTY, ROBERT O. y
MARKEL, ERIC J.**

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 405 556 T3

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

DESCRIPCIÓN

Métodos para determinación en línea del grado de pegajosidad de una resina utilizando un modelo para depresión de la temperatura de iniciación de la fusión

5

Campo de la invención

La invención se refiere a métodos para monitorización de una reacción de polimerización (v.g., una reacción de polimerización de olefinas conducida en un reactor en fase gaseosa) y determinación de una temperatura de iniciación de la fusión (indicativa de la temperatura a la cual se espera que comience a fundir la resina de polímero en el reactor) a partir de parámetros de reacción monitorizados de acuerdo con un modelo predeterminado, así como el control opcional de la reacción en respuesta a la temperatura de iniciación de la fusión. Realizaciones de la invención se refieren a la monitorización de una reacción de polimerización en fase gaseosa en un reactor de lecho fluido y la determinación sobre una base en línea de una temperatura de iniciación de la fusión (indicativa de la temperatura a la cual se espera que comience a fundir la resina de polímero en el reactor) a partir de parámetros de reacción monitorizados de acuerdo con un modelo de depresión de la temperatura de iniciación de la fusión predeterminado, así como el control opcional de la reacción en respuesta a la temperatura de iniciación de la fusión.

10

15

Antecedentes

20

La expresión "generación en línea" de los datos durante una reacción se utiliza en esta memoria para designar la generación de los datos con rapidez suficiente para que los datos estén disponibles de modo esencialmente instantáneo para uso durante la reacción. La expresión "generación de datos en una modalidad en línea" durante una reacción se utiliza sinónimamente con la expresión de generación en línea de los datos durante una reacción. La generación de los datos a partir de un test de laboratorio (sobre al menos una sustancia empleada o generada en la reacción) no se considera "generación en línea" de datos durante la reacción, si el test de laboratorio consume tanto tiempo que los parámetros de la reacción puedan cambiar significativamente durante el test. Se contempla que la generación de datos en línea puede incluir el uso de una base de datos generada previamente que pueda haber sido generada por cualquiera de una diversidad de vías con inclusión de tests de laboratorio que consumen mucho tiempo.

25

30

Con referencia a un producto que se produce por una reacción continua, la expresión valor "instantáneo" de una propiedad del producto en esta memoria designa el valor de la propiedad de la cantidad de producto producida más recientemente. La cantidad de producto producida más recientemente sufre típicamente mezcladura con cantidades producidas previamente del producto antes que salga del reactor una mezcla del producto recién producido y el producido anteriormente. En contraste, con referencia a un producto que se produce por una reacción continua, un valor "medio" (o "media del lecho") (en un tiempo "T") de una propiedad en esta memoria designa el valor de la propiedad del producto que sale del reactor en el tiempo T.

35

40

A lo largo de esta exposición, la expresión "diluyente" (o "diluyente condensable" o "gas diluyente condensable") designa un gas condensable (o una mezcla de gases condensables) presente en un reactor de polimerización en el que se produce una resina de polímero. El diluyente es condensable a las temperaturas encontradas en el cambiador de calor del proceso. Ejemplos de diluyentes incluyen agentes de condensación inducida (ICAs), comonomeros, isómeros de comonomeros, y combinaciones de los mismos.

45

La expresión "resina de polímero seca" (o "versión seca" de resina de polímero) se utiliza en esta memoria para designar una resina de polímero que no contiene cantidades sustanciales de gas disuelto. Un ejemplo de resina de polímero seca es el polímero que se había producido previamente en un reactor de polimerización y se había purgado luego para eliminar todos (o sustancialmente todos) los comonomeros e ICAs sin reaccionar que se habían disuelto en el polímero en el momento de la producción. Como se expondrá en esta memoria, una versión seca de resina de polímero tiene un comportamiento de fusión significativamente diferente del que tendría la misma resina de polímero si se encontrara en presencia de una cantidad significativa de gas diluyente condensable y comonomero.

50

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

55

A lo largo de esta exposición, la abreviatura "MI" (o I_2) designa el índice de fusión, de acuerdo con ASTM-D-123 8-E238-E.

60

Un método utilizado comúnmente para producción de polímeros es la polimerización en fase gaseosa. Un reactor de lecho fluidizado en fase gaseosa convencional, durante la operación para producir poliolefinas por polimerización, contiene un lecho fluidizado en fase gaseosa que incluye una mezcla de gas de reacción, partículas de polímero

(resina), catalizador, y (opcionalmente) modificadores del catalizador. Típicamente, cualesquiera de varias variables de control del proceso pueden controlarse para hacer que el producto de reacción tenga las características deseadas.

5 Generalmente, en un proceso de lecho fluidizado en fase gaseosa para producir polímeros a partir de monómeros, una corriente gaseosa que contiene uno o más monómeros se hace pasar continuamente a través de un lecho fluidizado en condiciones de reacción en presencia de un catalizador. Esta corriente gaseosa se retira del lecho fluidizado y se recicla de nuevo al reactor. Simultáneamente, el producto polímero se retira del reactor y se añade nuevo monómero para reemplazar el monómero polimerizado. La corriente de gas reciclada se calienta en el reactor por el calor de polimerización. Este calor se retira en otra parte del ciclo por un sistema de refrigeración externo al reactor.

15 Es importante eliminar el calor generado por la reacción a fin de mantener la temperatura de la resina y la corriente gaseosa en el interior del reactor a una temperatura inferior al punto de fusión del polímero y/o la temperatura de desactivación del catalizador. Adicionalmente, la eliminación del calor es importante para prevenir una pegajosidad excesiva de las partículas de polímero que, si se deja sin controlar, puede dar como resultado pérdida de fluidización o aglomeración de partículas pegajosas que puede conducir a la formación de terrones o capas de polímero que no pueden retirarse como producto. Adicionalmente, tales terrones o capas pueden caer sobre la placa distribuidora causando fluidización deteriorada, y obligando en muchos casos a una parada del reactor. La prevención de dicha pegajosidad se ha conseguido por control de la temperatura del lecho fluido a una temperatura inferior a la temperatura de fusión o sinterización de las partículas de polímero. Por encima de esta temperatura de fusión o sinterización, la evidencia empírica sugiere que dicha fusión o sinterización conduce a aglomeración o pegajosidad que, a su vez, si se deja sin controlar, puede conducir a las condiciones anteriores.

25 Se comprende que la cantidad de polímero producida en un proceso de polimerización en lecho fluidizado está relacionada directamente con la cantidad de calor que puede retirarse de la zona de reacción del lecho fluidizado, dado que el calor exotérmico generado por la reacción es directamente proporcional a la velocidad de producción de polímero. En una operación del proceso de reacción en estado estacionario, la tasa de eliminación de calor del lecho fluidizado tiene que ser igual a la tasa de generación de calor, a fin de que la temperatura del lecho se mantenga constante. Convencionalmente, el calor se ha eliminado del lecho fluidizado por refrigeración de la corriente de reciclo de gas en un cambiador de calor externo al reactor.

35 Un requerimiento de un proceso de lecho fluidizado es que la velocidad de la corriente de reciclo gaseosa sea suficiente para mantener la zona de reacción en un estado fluidizado. En un proceso de polimerización convencional en lecho fluidizado, la cantidad de fluido que circula para eliminar el calor de polimerización es mayor que la cantidad de fluido requerida para soporte del lecho fluidizado y para la mezcla adecuada de los sólidos en el lecho fluidizado. La velocidad en exceso proporciona un flujo de gas adicional al, (y a través del) lecho fluido para una capacidad adicional de refrigeración y mezcla más intensiva del lecho del reactor. Sin embargo, a fin de prevenir un arrastre excesivo de sólidos en una corriente gaseosa retirada del lecho fluidizado, la velocidad de la corriente gaseosa tiene que regularse.

45 Durante cierto tiempo, se creía que la temperatura de la corriente gaseosa externa al reactor, conocida de otro modo como la temperatura de la corriente de reciclo, no podía reducirse por debajo del punto de rocío de la corriente de reciclo sin causar problemas de aglomeración del polímero o atascamiento del sistema del reactor. El punto de rocío de la corriente de reciclo es aquella temperatura a la cual comienza a formarse por primera vez un condensado líquido en la corriente de reciclo gaseosa. El punto de rocío puede calcularse conociendo la composición del gas y se define termodinámicamente utilizando una ecuación de estado.

50 Contrariamente a esta creencia, como fue sugerido por Jenkins, et al. en la Patente U.S. Número 4.543.399 y la Patente afín U.S. Número 4.588.790, una corriente de reciclo puede enfriarse hasta una temperatura inferior al punto de rocío en un proceso de polimerización en lecho fluidizado dando como resultado la condensación de una porción de la corriente de gas de reciclo. La corriente resultante que contiene líquido arrastrado se devuelve luego al reactor sin causar los fenómenos mencionados anteriormente de aglomeración y/o atascamiento (que se habían esperado antes de Jenkins). El proceso de condensación intencionada de una porción de la corriente de reciclo se conoce en la industria como operación en "modo condensado" en un proceso de polimerización en fase gaseosa.

60 Las Patentes U.S. arriba citadas concedidas a Jenkins et al. sugieren que cuando una temperatura de una corriente de reciclo se reduce hasta un punto inferior a su punto de rocío en la operación en "modo condensado", es posible un aumento en la producción de polímero comparado con la producción en un modo no condensante debido a un aumento en la capacidad de refrigeración. Por consiguiente, puede conseguirse un aumento sustancial en el rendimiento espacio-temporal, la cantidad de producción de polímero en un volumen de reactor dado, por operación en modo condensado con poco o ningún cambio en las propiedades del producto.

El enfriamiento del sistema de reciclo hasta una temperatura inferior a la temperatura del punto de rocío del gas produce una mixtura bifásica gas/líquido con sólidos contenidos en ambas fases. La fase líquida de esta mixtura bifásica gas/líquido en operación en "modo condensado" se mantiene arrastrada o suspendida en la fase gaseosa de la mixtura. La vaporización del líquido ocurre únicamente cuando se aporta calor o se reduce la presión. En el proceso descrito por Jenkins, et al., la vaporización ocurre cuando la mixtura bifásica entra en el lecho fluidizado, proporcionando la resina (más caliente) el calor de vaporización requerido. La vaporización proporciona así un medio adicional de extracción de calor de reacción del lecho fluidizado. La capacidad de eliminación de calor se incrementa adicionalmente en la operación en modo condensado por las menores temperaturas del gas de la corriente de gas que entra en el lecho fluidizado. Ambos factores aumentan la capacidad global de eliminación de calor del sistema y hacen posible con ello mayores rendimientos espacio-temporales (mayores tasas de producción del reactor por unidad de volumen del lecho fluidizado).

Jenkins, et al., ilustran la dificultad y complejidad de dicho control del reactor en general, y del intento de ampliar la zona de operación estable para optimizar el rendimiento espacio-temporal en un reactor en fase gaseosa, especialmente cuando se opera en modo condensado.

La capacidad de refrigeración del gas de reciclo puede aumentarse adicionalmente mientras se encuentra a una temperatura de reacción dada y a una temperatura dada del medio de transmisión de calor por refrigeración. Una opción descrita consiste en añadir al reactor materiales no polimerizantes y no reactivos, los cuales son condensables a las temperaturas encontradas en el cambiador de calor del proceso. Tales materiales condensables no reactivos se conocen colectivamente como agentes de condensación inducida (ICAs). El aumento de las concentraciones de ICA en el reactor causa aumentos correspondientes en la temperatura del punto de rocío del gas del reactor, lo cual promueve niveles más altos de condensación para tasas de producción mayores (con transmisión de calor limitada) del reactor. Materiales ICA adecuados se seleccionan basándose en sus propiedades de calor específico y punto de ebullición. En particular, un compuesto ICA se selecciona de tal modo que una porción relativamente alta del material se condensa a las temperaturas del agua de refrigeración disponibles en las plantas de producción de polímeros, que son típicamente 20-40°C. Materiales ICA incluyen hexano, isohehexano, pentano, isopentano, butano, isobutano y otros compuestos hidrocarbonados que son análogamente no reactivos en el proceso de polimerización.

La Patente US 5.352.749, concedida a DeChellis et al., da a conocer que existen límites para las concentraciones de gases condensables, sean materiales ICA, comonomeros o combinaciones de los mismos, que pueden tolerarse en el sistema de reacción. Por encima de ciertas concentraciones limitantes, los gases condensables pueden causar una pérdida brusca de fluidización en el reactor, y una pérdida consiguiente en la capacidad de controlar la temperatura en el lecho fluido. La Patente US 5.352.749 arriba citada, y las Patentes US 5.405.922 y 5.436.304, dan a conocer límites superiores de ICA en el reactor, que se discuten, dependiendo del tipo de monómero que se produce. La Patente US 5.352.749 expone que existe una concentración limitante de ICA (isopentano), más allá de la cual los contenidos del reactor pierden bruscamente fluidización. Los autores caracterizaron este límite rastreando la ratio de densidad aparente fluidizada a densidad aparente sedimentada. Dichos investigadores encontraron que, a medida que se incrementaba la concentración de isopentano, disminuía continuamente la ratio de densidad aparente. Cuando la concentración de isopentano se hacía suficientemente alta, correspondiente a una ratio de densidad aparente de 0,59, encontraron que se perdía la fluidización en el reactor. Dichos investigadores determinaron por tanto que esta ratio (0,59) era un punto sin retorno, por debajo del cual el reactor dejará de funcionar debido a pérdida de fluidización.

Aunque no fue apreciado por los autores de US 5.352.749, la pérdida brusca de fluidización para concentraciones de ICA relativamente altas era debida a la formación de polímero pegajoso.

Como se describe en la Publicación de la Solicitud PCT Número WO 2005/113615(A2), los intentos de hacer funcionar reactores de polimerización con concentraciones excesivas de ICA hacen que las partículas de polímero suspendidas en el lecho fluido se vuelvan cohesivas o "pegajosas", y en algunos casos hacen que el lecho fluido se solidifique en forma de un gran terrón. Este problema de pegajosidad se caracteriza por cambios indeseables en la fluidización y mezclado en el lecho fluido que, si se dejan sin controlar, pueden evolucionar a un evento de discontinuidad en el reactor, tal como formación de capa en la sección de reacción del lado directo, formación de capa en el domo de dicho reactor o aterronamiento, cualquiera de los cuales puede conducir a paradas del reactor, que en los reactores de gran escala son costosas. Estas masas sólidas (capas o terrones) de polímero llegan a desprenderse finalmente de las paredes y caen a la sección de reacción, sedimentándose sobre la placa distribuidora, donde aquéllas interfieren con la fluidización, bloquean la abertura de descarga de producto, y usualmente obligan a la parada del reactor para limpieza. El término "evento de discontinuidad" se utiliza para describir una disrupción en la operación continua de un reactor de polimerización causada por formación de capa, aterronamiento o ensuciamiento de la placa distribuidora. Los términos "formación de capa y/o aterronamiento", si bien se utilizan en esta memoria como sinónimos, pueden describir manifestaciones diferentes de problemas

causados por pegajosidad excesiva del polímero en el lecho fluido. En cualquier manifestación (formación de capa o aterronamiento) la pegajosidad excesiva del polímero puede conducir directamente a un evento de discontinuidad del reactor con la pérdida de producción asociada.

- 5 Dos artículos por Process Analysis & Automation Limited (PAA), titulados "Agglomeration Detection by Acoustic Emission," nota de Solicitud PAA: 2002/111 (© 2000) y "Acoustic Emission Technology - a New Sensing Technique for Optimising Polyolefin Production" (© 2000), sugieren el control del proceso en la producción de poliolefinas en lecho fluidizado utilizando sensores acústicos de emisión localizados en diversas posiciones en el reactor y la tubería de reciclo. Estas publicaciones pretenden resolver el problema de detección de grandes aglomerados de polímero en un reactor, tales como terrones o capas, en lugar de detectar la pegajosidad de las partículas de resina, y proporcionan únicamente un ejemplo específico, que muestra la detección de un terrón de aproximadamente 1,5 metros de diámetro dentro de un reactor comercial de lecho fluido. No se hace mención alguna de la detección de pegajosidad o cohesividad del polímero. De hecho, los documentos PAA describen la detección de aglomerados después que se han formado los mismos en el reactor, más bien que la detección de la pegajosidad de la resina que, si se deja sin controlar, podría conducir a la formación de los aglomerados.

La Publicación de Solicitud PCT Número WO 03/051929 describe el uso de la teoría matemática del caos para detectar el comienzo y presencia de formación de capa en un reactor de lecho fluido. Las señales procedentes de una gama de instrumentos, que incluyen sensores de emisión acústicos, sensores de presión diferencial, sensores estáticos, y sensores de temperatura de pared son filtradas por ciertos métodos especificados para construir una "serie temporal" de datos, que se procesan luego por métodos de dinámica no lineal a los que se hace referencia en esta memoria como teoría del caos y se comparan con datos procedentes de un reactor de control que funciona sin formación de capa. El comienzo de la formación de capa se indica por un aumento en el "tiempo de ciclo" medio (con relación a una línea base, el reactor de control), usualmente con una disminución concurrente en la "desviación media" de la serie temporal. Alternativamente, el comienzo de la formación de capa se indica por una disminución en la "entropía" matemática de los datos de la serie temporal, en comparación con un reactor similar que opere sin formación de capa. (Los términos "serie temporal", "tiempo de ciclo", "desviación media", y "entropía" se refieren en esta memoria a parámetros calculados definidos por la teoría del caos.) Esta referencia no da a conocer lecturas de proceso o lecturas de sensores (sin recurso a las complejidades implicadas con la teoría del caos) para generar datos indicativos de condiciones para las cuales se predice que la resina en un reactor se vuelva pegajosa, o cualquier método que permita una operación segura de un reactor de polimerización cerca de su límite de capacidad última de refrigeración para tasas de producción máximas.

Además de la complejidad del control de la pegajosidad mientras se utilizan ICAs, los diferentes productos polímeros varían ampliamente en su capacidad para tolerar los materiales ICA, teniendo algunos de ellos una tolerancia relativamente alta (expresada en presión parcial del ICA en el reactor), v.g. 50 psia (344,7 kPa), mientras que otros polímeros pueden admitir una tolerancia tan pequeña como 5 psia (34,5 kPa). En estos últimos polímeros, las tasas de producción limitadas por transmisión de calor en condiciones similares son sustancialmente menores. Se sabe que los polímeros que poseen una distribución de composiciones de comonomeros más uniforme tienen una mayor tolerancia a la presión parcial del ICA en el reactor. Los catalizadores de metaloceno típicos son un buen ejemplo de catalizadores que pueden producir polímeros que tengan una composición de comonomeros más uniforme. Sin embargo, en algún momento, incluso estos polímeros producidos con metalocenos alcanzan una concentración límite de ICA que induce pegajosidad. La concentración limitante de ICA depende de varios factores, además del tipo de polímero, que incluyen temperatura del reactor, tipo de comonomero y concentración. Adicionalmente, con el efecto de la temperatura, el nivel de ICA y los niveles de comonomeros que afectan todos ellos al comienzo de la pegajosidad, ha sido difícil hasta ahora la determinación del punto en el que comienza a aparecer la pegajosidad.

Incluso dentro de las limitaciones de una operación convencional segura, el control de tales reactores es complejo, aumentado la dificultad e incertidumbre de la experimentación si se desea encontrar condiciones de operación nuevas y mejoradas que puedan dar como resultado mayores tasas de producción. Las plantas en fase gaseosa en gran escala son costosas y altamente productivas. Los riesgos asociados con la experimentación en tales plantas son altos debido a que el tiempo de parada es costoso. Por consiguiente, es difícil explorar experimentalmente el diseño y los límites operativos teniendo en cuenta los costes y los riesgos.

55 Sería deseable proporcionar un método de determinación de una condición operativa estable para la polimerización de gases en lecho fluidizado, especialmente si se opera en modo condensado, a fin de 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.

60 Sería deseable también disponer de un mecanismo en los reactores en fase gaseosa comerciales para detectar el comienzo de pegajosidad que sea un indicador mejor o más precoz del comienzo de pegajosidad que lo son las técnicas convencionales (v.g., monitorización de la densidad aparente fluidizada como se describe en US

5.352.749). Un mecanismo de este tipo permitiría que los operadores determinaran en qué momento se están aproximando las condiciones de pegajosidad límite, y haría posible que los mismos emprendieran una acción correctiva antes que ocurran eventos de discontinuidad (tales como formación de capa y aterronamiento), manteniendo mientras tanto los reactores en o cerca de las condiciones de concentración máxima de ICA, permitiendo mayores tasas de producción con un riesgo sustancialmente menor.

La Publicación de la Solicitud PCT Número WO 2005/113615 y la Publicación de Solicitud de Patente U.S. Número 2005/0267269, publicada el 1 de diciembre de 2005, 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 pegajosa, y el uso de esta temperatura crítica predeterminada para controlar el reactor. Estas referencias definen una "temperatura seca de pegajosidad" de un polímero a producir en un reactor de lecho fluidizado como la temperatura a la cual comienza a producirse aglomeración o ensuciamiento en cualquier superficie de la vasija del reactor, operando el reactor a presión y velocidad normales del gas pero en presencia de nitrógeno sustancialmente puro en lugar de los componentes gaseosos normales, o la temperatura a la cual se registra una caída del 50% en la anchura de banda de la lectura DP del lecho, lo que sea menor (donde "lectura DP del lecho" denota la diferencia de presión medida entre el fondo y la cabeza del lecho fluido). Las mismas definen la "depresión del punto de fusión" como la temperatura en la cual descenderá el punto de fusión del polímero en el reactor debido a la presencia de condensables (ICA y comonomero) a utilizar en el proceso. Las referencias describen también un método que incluye los pasos de determinación de la temperatura seca de pegajosidad de un polímero a producir; determinación de la depresión del punto de fusión para la reacción como resultado de medidas de laboratorio (es decir, por tests realizados en un laboratorio sobre una muestra del polímero o producir, sumergida en un líquido o mixtura de líquidos) en lugar de medidas de los parámetros de reacción generadas por monitorización de la reacción; y finalmente la operación del proceso del reactor en fase gaseosa con una temperatura de lecho inferior a una "temperatura crítica" definida como la temperatura seca de pegajosidad menos la depresión del punto de fusión. Las referencias exponen que la realización de la reacción con la temperatura del lecho inferior a la temperatura crítica puede eliminar la pegajosidad en la resina debida a concentraciones elevadas de condensables.

La Solicitud de Patente U.S. 11/227710, titulada "Method for Operating a Gas-Phase Reactor at or Near Maximum Production Rates While Controlling Polymer Stickiness," presentada por Michael E. Muhle y Robert O. Hagerty en fecha 14 de septiembre 2005, da a conocer la monitorización (durante la operación de un reactor de polimerización) de la pegajosidad de la resina por generación de una serie temporal de lecturas de emisiones acústicas de los contenidos del reactor utilizando sensores de emisión acústicos. Las medidas de emisión acústicas se generan durante una operación de un reactor en estado estacionario (que produce el polímero relevante). Medidas adicionales de emisión acústicas (generadas durante la operación del reactor) se procesan luego para determinar si las mismas se desvían de las emisiones acústicas indicativas de la operación del reactor en estado estacionario. Tal desviación se trata como una indicación del comienzo de pegajosidad excesiva de las partículas de polímero en el reactor. Puede emprenderse también una acción correctiva (v.g., pueden ajustarse los niveles de ICA y/o de monómeros y/o ajustarse la temperatura del reactor) cuando se determina que las medidas de emisión acústica se desvían de las de un reactor en estado estacionario. Sin embargo, esta solicitud no propone la generación de una temperatura de referencia por encima de la cual se predice que la resina contenida en un reactor se volverá pegajosa.

Otras referencias de antecedentes incluyen las Publicaciones de Solicitud de Patente U.S. Núms. 2004/063871, 2007/073010, WO 2005/049663, WO 2005/113610, WO 2006/009980, y "Model Prediction for Reactor Control," Ardell et al., Chemical Engineering Progress, American Inst. Of Chem. Eng., US, vol. 79, Núm. 6 (junio 1983).

Sumario

La materia que constituye el objeto de la presente invención es un método como se expone en la reivindicación 1.

El método de inventiva incluye los pasos de:

durante una reacción de polimerización en un reactor de lecho fluido que produce una resina de polímero, medir parámetros de reacción que incluyen al menos la temperatura del reactor, al menos una propiedad de resina (v.g., densidad e índice de fusión) de la resina de polímero, y concentración (v.g., presión parcial) de al menos un diluyente gaseoso condensable en el reactor (v.g., presiones parciales de ICA, comonomero, y al menos un isómero del comonomero en el reactor);

a partir de la al menos una propiedad de la resina, y utilizando una correlación predeterminada, determinar un valor de temperatura seca de iniciación de la fusión ("MIT seca" o "MIT") para una versión seca de la resina de polímero (es decir, una temperatura para la cual se espera que la versión seca de la resina comience a fundir); y

5 utilizar durante la reacción un modelo de depresión de la temperatura para determinar en una modalidad en línea a partir de al menos uno de los parámetros medidos en el paso (a) y el valor de la temperatura seca de iniciación de la fusión determinado en el paso (b), una temperatura reducida de iniciación de la fusión (designada en esta memoria como "MIT_R") para la resina de polímero en presencia del al menos un gas diluyente condensable, identificando dicho modelo un grado estimado de depresión del valor de MIT seco de la resina de polímero debida a la presencia de al menos un gas diluyente condensable. Preferiblemente, el modelo de depresión MIT implementa la Ecuación de Flory. La temperatura reducida de iniciación de la fusión puede ser una temperatura a la cual se espera que la resina de polímero comience a fundir en presencia del al menos un gas condensable en el reactor. Se cree que el parámetro MIT_R caracteriza la temperatura a la cual comienza a fundir la resina en el reactor (en presencia de gases condensables). Típicamente, MIT_R es al menos sustancialmente igual a MIT - D, donde MIT ("temperatura de iniciación de la fusión") es el valor de MIT seco determinado en el paso (b), y D es un grado estimado de depresión de la MIT debido a la presencia del al menos un diluyente gaseoso condensable con la resina en el reactor.

15 Los pasos (b) y (c) pueden realizarse en cualquiera de una diversidad de modos, que incluyen por acceso a una o más tablas de consulta preparadas de acuerdo con la correlación o el modelo predeterminados.

20 En algunas implementaciones, el valor de MIT seco es una temperatura a la cual se espera que la resina de polímero en el reactor comience a fundir mientras el reactor opera a presión y velocidad del gas normales pero en presencia de nitrógeno sustancialmente puro en lugar de cualquier cantidad significativa de gas diluyente condensable que esté presente realmente en el reactor durante la reacción.

25 Típicamente, el valor de MIT seco se determina en el paso (b) para el polímero particular en el reactor utilizando una correlación de valores de MIT seca frente a propiedades del polímero (v.g., densidad, MI). La correlación se desarrolla a partir de valores de MIT seca que han sido determinados previamente para la gama total de polímeros (de diferentes densidad, MI) que se espera sean producidos en el reactor. Las propiedades del polímero (densidad, MI) se proporcionan como entrada para la correlación, y el valor de MIT seca se proporciona como la salida.

30 Alternativamente, el valor de la MIT seca puede determinarse en el paso (b) para el polímero particular en el reactor utilizando una base de datos de valores de la MIT seca. La base de datos contiene abundantes valores de la MIT seca que han sido determinados previamente para la gama total de polímeros que se espera se produzcan en el reactor. Las propiedades del polímero (densidad, MI) se proporcionan como entrada a la base de datos, y el valor de la MIT seca se proporciona como la salida. Los valores de la MIT seca pueden determinarse por medidas DSC (calorimetría de barrido diferencial) como se describe más adelante.

35 Preferiblemente, los pasos (a)-(c) se realizan repetidas veces (v.g., sobre una base continua) durante la reacción para generar una secuencia de valores MIT_R. Los valores calculados de MIT_R pueden tomarse como indicación (o estimación) de la temperatura a la cual podría comenzar a producirse una fusión significativa del polímero en el lecho fluidizado, en las condiciones de reacción actuales. El método incluye también preferiblemente el paso de utilizar el valor MIT_R actual (calculado en línea utilizando datos del reactor actuales) como base cuantitativa para control de la reacción (v.g., para mantener o intentar mantener los valores MIT_R en línea en el reactor en una relación predeterminada con un valor o gama de valores limitantes predeterminados) a fin de evitar condiciones de pegajosidad excesiva de la resina.

45 Típicamente, el método de tres pasos arriba descrito incluye también el paso de:

50 (d) determinar un valor de temperatura indicativo de la pegajosidad de la resina en el reactor, a partir de la temperatura reducida de iniciación de la fusión determinada en el paso (c) y un valor actual de la temperatura del reactor.

Preferiblemente, el método de tres pasos arriba descrito incluye también el paso de:

55 (d) determinar en modalidad en línea un valor de temperatura indicativo de la pegajosidad de la resina en el reactor, a partir de la temperatura reducida de iniciación de la fusión determinada en el paso (c) y un valor actual de la temperatura del reactor.

60 En algunas realizaciones, el valor de temperatura generado en el paso (d) es un valor de temperatura Δ MIT que es al menos sustancialmente igual a $T_{rx} - MIT_R$, donde T_{rx} es la temperatura actual del reactor, y MIT_R es la temperatura reducida de iniciación de la fusión determinada en el paso (c). En otras realizaciones, el valor de temperatura generado en el paso (d) es un valor de temperatura indicativo del grado de pegajosidad de la resina en el lecho fluidizado.

Preferiblemente, los pasos (a)-(d) se realizan repetidas veces (v.g., sobre una base continua) durante la reacción para generar una secuencia de valores de temperatura indicativos de la pegajosidad de la resina en el reactor (v.g., una secuencia de valores de ΔMIT o datos indicativos de un valor de ΔMIT variable con el tiempo), y el método incluye también el paso de:

5 (e) controlar la reacción en respuesta a la secuencia de valores de temperatura indicativos de la pegajosidad de la resina en el reactor en un esfuerzo para prevenir una pegajosidad inaceptable de la resina en el reactor (v.g., para mantener un valor actual de ΔMIT en una relación predeterminada con un valor o gama de valores limitantes de la temperatura predeterminados). Para algunas realizaciones de la invención en las cuales la
10 reacción controlada en el paso (e) es una reacción de polimerización de polietileno utilizando un catalizador de metaloceno (descrito más adelante, y al que se hará referencia en esta memoria como "Catalizador A"), el valor de temperatura generado en el paso (d) es un valor de temperatura ΔMIT que es al menos sustancialmente igual a $Trx - MIT_R$, y el paso (e) mantiene (o intenta mantener) los parámetros de reacción de tal manera que ΔMIT es un valor limitante predeterminado de 5°C a 6°C (o menor que un valor limitante predeterminado de 6°C a 7°C). Típicamente, MIT_R es al menos sustancialmente igual a $MIT - D$, donde MIT
15 ("temperatura de iniciación de la fusión") es el valor MIT seco determinado en el paso (b), y D es un grado estimado de depresión de la MIT debido a la presencia del al menos un gas condensable con la resina en el reactor.

20 En realizaciones típicas, el valor de temperatura determinado en el paso (d) (v.g., el valor actual de ΔMIT) se utiliza como base cuantitativa para controlar las condiciones del proceso en el reactor a fin de evitar los problemas de discontinuidad asociados con una pegajosidad excesiva de la resina. Por ejemplo, donde el valor de temperatura generado en el paso (d) es un valor de temperatura ΔMIT que es al menos sustancialmente igual a $Trx - MIT_R$, el valor actual de ΔMIT puede utilizarse como base cuantitativa para controlar las condiciones del proceso en el reactor
25 a fin de evitar condiciones de proceso que produzcan un valor ΔMIT mayor que un valor limitante predeterminado específico para la reacción, o un valor ΔMIT que está fuera de una gama limitante predeterminada específica para el catalizador particular utilizado en la reacción.

30 El valor de temperatura determinado en el paso (d) puede utilizarse también como base para maximizar las tasas de producción en el reactor. Por ejemplo, donde el valor de temperatura generado en el paso (d) es un valor de temperatura ΔMIT que es al menos sustancialmente igual a $Trx - MIT_R$, y el valor limitante (máximo) de ΔMIT se encuentra en un intervalo de 5°C a 6°C, la reacción puede controlarse utilizando el valor actual de ΔMIT como
35 realimentación a fin de proceder con un valor relativamente alto (pero todavía seguro) de ΔMIT en el intervalo de 2°C a 5°C. Esto puede proporcionar la capacidad de refrigeración máxima segura en modo condensado y las tasas de producción máximas.

40 Durante las transiciones de reacción en lecho fluido (v.g., transiciones a grados de polímero diferentes), las condiciones del reactor pueden ajustarse para producir un nuevo grado de polímero de densidad y/o índice de fusión diferente. En la mayoría de los casos, los ajustes en las condiciones de proceso pueden hacerse con bastante rapidez, pero se precisa cierto tiempo para que el lecho fluido cambie a las propiedades de la nueva resina. El tiempo requerido para efectuar una transición completa es típicamente de 3 ó 4 renovaciones del lecho. Durante una transición de reacción, las propiedades medias del lecho (v.g. densidad e índice de fusión de la resina), no son iguales a las propiedades de la resina que se está produciendo actualmente (la "producción instantánea"). Por tanto,
45 es posible determinar dos valores de temperatura diferentes en el paso (d), uno calculado con las propiedades de la resina media del lecho, y uno calculado con las propiedades de la producción instantánea. Para una operación fiable (sin pegajosidad excesiva de la resina) ambos valores de temperatura tienen que ser menores que un valor límite específico para la reacción, o estar dentro de un intervalo de valores limitantes específico para la reacción.

50 Las realizaciones preferidas generan valores de la temperatura reducida de iniciación de la fusión (y valores ΔMIT) basados en los parámetros medios del lecho de las reacciones de polimerización en estado estacionario y utilizan los mismos para caracterizar y controlar la reacción en estado estacionario. Durante las transiciones de tales reacciones, las realizaciones preferidas generan valores de la temperatura reducida de iniciación de la fusión (y valores ΔMIT) basados en parámetros de reacción instantáneos y utilizan los mismos para caracterizar y controlar las reacciones durante las transiciones. Por ejemplo, una reacción en estado estacionario puede controlarse para
55 proceder con un valor ΔMIT relativamente próximo a un valor ΔMIT crítico (o limitante). Sin embargo, durante una transición en una reacción de este tipo, la reacción debería controlarse típicamente para proceder con un valor ΔMIT (determinado con valores de densidad de resina y MI instantáneos de acuerdo con la invención) que esté más alejado del valor ΔMIT crítico. Preferiblemente, para mayor seguridad y operación más fiable sin pegajosidad de la resina, la reacción debería controlarse de tal modo que ni una temperatura " ΔMIT_{ave} " (indicativa de la diferencia entre la temperatura actual del reactor y una temperatura de referencia por encima de la cual se predice que una resina que tenga las propiedades de resina mediadas para el lecho en el reactor se volverá pegajosa) ni una temperatura " ΔMIT_{inst} " (indicativa de la diferencia entre la temperatura actual del reactor y una temperatura de
60

referencia por encima de la cual se predice que la resina que se produce actualmente en el reactor se volverá pegajosa) exceda de un límite predeterminado o se salga de un intervalo predeterminado. El límite o intervalo predeterminado para ΔMIT_{ave} puede diferir del correspondiente a ΔMIT_{inst} .

- 5 Cuando se controla una reacción para prevenir que un valor ΔMIT (generado de acuerdo con la invención) exceda de un valor ΔMIT crítico (o se salga de un intervalo ΔMIT crítico) puede ajustarse (típicamente reducirse) la temperatura del reactor o la concentración de ICA para llevar de nuevo el valor ΔMIT dentro de un intervalo aceptable. Generalmente se prefieren los ajustes en la temperatura del reactor T_{rx} debido a los tiempos de respuesta relativamente rápidos implicados. Si, por ejemplo, el valor calculado de ΔMIT fuese demasiado alto en 10 $1^{\circ}C$, una reducción en la temperatura de reacción de $1^{\circ}C$ llevaría de nuevo el valor ΔMIT dentro de rango en pocos minutos en cuestión de unos cuantos minutos. Alternativamente, un valor ΔMIT excesivamente alto puede corregirse disminuyendo la concentración (o presión parcial) de ICA en el reactor. Esto puede hacerse, por ejemplo, reduciendo la tasa de alimentación de ICA al reactor, o aumentando la tasa de venteo del reactor. En cualquier caso, la tasa de cambio en la concentración (o presión parcial) de ICA es relativamente lenta, requiriendo normalmente varias horas para la realización del cambio propuesto. Por esta razón, se prefieren generalmente los ajustes en la temperatura del reactor.

En realizaciones típicas, la correlación predeterminada entre los valores de MIT seca y las propiedades de la resina (densidad y MI) empleadas en el paso (b) se desarrolla a partir de datos de laboratorio utilizando un conjunto representativo de los tipos o grados diferentes de resina de polímero que pueden producirse en el reactor. Se contempla que en tales realizaciones, la temperatura seca de iniciación de la fusión puede determinarse o definirse por cualquiera de cierto número de maneras diferentes. Preferiblemente, la densidad del polímero y el índice de fusión de los polímeros en la serie abarcarán una gama completa de valores de densidad e índice de fusión del polímero que pueden producirse para cada tipo de catalizador a utilizar en el proceso. Los datos medidos se analizan luego típicamente (y se ajustan por regresión) para proporcionar a una correlación matemática de temperatura seca de iniciación de la fusión en función de la densidad de polímero, el índice de fusión, y el tipo de catalizador (en caso requerido). Alternativamente, los datos de temperatura seca de iniciación de la fusión se proporcionan en la forma de una base de datos predeterminada (una "Base de Datos de Fusión de Referencia") o tabla de consulta, a la que puede accederse para determinar una temperatura seca de iniciación de la fusión para una resina de polímero que tenga una densidad y/o índice de fusión determinados. La base de datos podría contener preferiblemente datos de temperatura seca de iniciación de la fusión para una versión seca de cada grado de polímero a producir en el reactor.

En una realización preferida, la correlación predeterminada empleada en el paso (b) se desarrolla a partir de curvas DSC de primera fusión, medidas en el laboratorio con un grupo de muestras representativas de los diferentes tipos o grados de resina de polímero que pueden producirse en el reactor. Los datos DSC (calorimetría de barrido diferencial) adecuados pueden obtenerse por métodos estándar, bien conocidos por los expertos en la técnica. Sin embargo, se prefiere utilizar datos "de primera fusión", es decir datos procedentes de muestras de polímero granulares no fundidas previamente, dado que se cree que estas muestras son las más representativas del polímero tal como existe en el reactor. Valores medidos de temperaturas secas de iniciación de la fusión determinados a partir de medidas DSC de primera fusión se presentan a continuación en la Tabla 1 para un grupo de muestras de polietileno de baja densidad. Los resultados de estas medidas se correlacionaron por la expresión: $MIT = 763,4p - 1,7524 \cdot \ln(MI) - 606,09$, donde p representa la densidad del polímero (en unidades de g/cc, ASTM), y MI representa el índice de fusión, I_2 del polímero (en unidades de dg/min, ASTM). Esta expresión se utiliza en algunas realizaciones de la invención para predeterminar las temperaturas secas de iniciación de la fusión para polímeros no enumerados específicamente en la Tabla 1.

Métodos y correlaciones de ingeniería apropiados deberían utilizarse para implementar el paso (c) a fin de determinar una temperatura reducida de iniciación de la fusión. Típicamente, la temperatura reducida de iniciación de la fusión se determina como una función de la temperatura del lecho del reactor y las concentraciones de comonomero y diluyente en el reactor. A continuación se describe un método (adecuado en muchas aplicaciones) para determinación de la temperatura reducida de iniciación de la fusión utilizando la bien conocida Ecuación de Flory. El método emplea valores medidos de concentraciones de gases condensables en el reactor (comonomero, ICA, y cualesquiera otros inertes condensables en el reactor) y expresiones para las solubilidades de los hidrocarburos en el polímero a fin de computar una depresión (o reducción) esperada en la curva de fusión del polímero y MIT. Utilizando el método, los inventores encontraron que el grado estimado de depresión de la MIT varía típicamente con los cambios de las presiones parciales de los gases condensables diluyentes, y puede ser tan alto como $15-16^{\circ}C$ para productos típicos de resinas de metaloceno producidos en operación en modo condensado con concentraciones altas de ICA.

En algunas realizaciones, el valor de temperatura generado en el paso (d) es un valor de temperatura ΔMIT y el paso (e) implica el paso de controlar la reacción para mantener (o intentar mantener) el valor actual de ΔMIT por

debajo de un valor (o intervalo de valores) de temperatura limitante predeterminado(a). El valor o intervalo de temperatura limitante puede determinarse utilizando datos históricos del reactor que correlacionan la temperatura del reactor con la formación de capas de domo, capas de pared, y ensuciamiento rápido de la placa distribuidora. Pueden emplearse valores (o intervalos) predeterminados diferentes de temperatura limitante dependiendo de la manera particular en que se realicen los pasos (b), (c), y (d). Esto no plantea un problema en la ejecución de las realizaciones del método de inventiva con tal que se utilice en todos los casos un método coherente de medida y cálculo. En los experimentos realizados por los inventores, los datos históricos de una reacción de polimerización de polietileno con un catalizador de metaloceno ("Catalizador A" que se describirá más adelante) indicaban que se presentan condiciones de pegajosidad cuando un valor actual de ΔMIT excede de un valor limitante en un intervalo de aproximadamente 5°C a aproximadamente 6°C. Con el valor actual de ΔMIT por encima de dicho valor limitante, los datos históricos indicaban que era probable que se presentaran con este catalizador problemas de continuidad (formación de capas de domo, formación de capas de pared, y ensuciamiento de la placa distribuidora).

En algunas realizaciones, el valor de temperatura generado en el paso (d) es un valor de temperatura ΔMIT que es al menos sustancialmente igual a $T_{rx} - MIT_R$, y un cálculo corriente del valor actual de ΔMIT se proporciona por aplicación de software que opera en una computadora de control de proceso mientras transcurre la reacción. Los valores actuales de los datos de proceso (temperatura del lecho, presiones parciales de ICA, comonomero, e isómeros, densidad de la resina, e índice de fusión) se proporcionan como entradas al software de la aplicación. Basándose en valores actuales de densidad e índice de fusión de la resina, el software de la aplicación determina un valor de MIT seco a partir de una correlación predeterminada entre el valor de MIT seco y la densidad e índice de fusión de la resina. Basándose en los valores actuales de las presiones parciales de ICA, comonomero, e isómeros, y de la densidad e índice de fusión de la resina (y el valor MIT seca), el software de la aplicación determina también una temperatura reducida de iniciación de la fusión MIT_R . El cálculo corriente resultante de ΔMIT proporciona la estimación corriente requerida del lado de aproximación a las condiciones de pegajosidad limitante en el reactor. Para algunas reacciones, las condiciones de pegajosidad limitante se alcanzan cuando el valor actual ΔMIT excede de un valor limitante en el intervalo de 5°C a 6°C.

En realizaciones típicas, las condiciones de proceso se ajustan en caso requerido para evitar la operación con el valor ΔMIT generado en el paso (d) mayor que un valor limitante (o fuera de un intervalo de valores limitantes predeterminado). Si el valor ΔMIT generado en el paso (d) se aproxima al valor limitante (v.g., un valor en el intervalo de 5°C a 6°C en el caso de algunas reacciones de polimerización de polietileno utilizando el catalizador de metaloceno A, que se describirá más adelante) o se aproxima a un límite de un intervalo de valores limitantes, pueden emprenderse acciones de control para evitar una pegajosidad excesiva de la resina. Estas acciones de control pueden incluir una reducción en la temperatura del lecho del reactor, una disminución en la presión parcial de ICA, una disminución en la presión parcial de comonomero, un aumento en la densidad de la resina, o cualquier combinación de estas cuatro.

En realizaciones típicas, las condiciones de proceso se ajustan para permitir una operación segura a tasas altas de producción en modo condensado. Si el valor ΔMIT actual generado en el paso (d) es significativamente menor que el valor limitante (o está totalmente dentro de un intervalo de valores limitantes), pueden hacerse cambios en las condiciones de proceso del reactor para aumentar la capacidad máxima de transmisión de calor del sistema. Estas acciones pueden incluir un aumento en la temperatura del lecho del reactor, o un aumento en la presión parcial de ICA. La temperatura incrementada del reactor puede proporcionar un mayor diferencial de temperatura (sobre la temperatura del agua de refrigeración) para refrigeración adicional del reactor. La presión parcial incrementada de ICA puede proporcionar una temperatura mayor del punto de rocío del gas del reactor, y correspondientemente niveles mayores de condensación en la corriente del gas de entrada al reactor.

En una realización, la invención es un método de monitorización de la operación del reactor y de control de la producción del reactor para evitar los problemas causados por pegajosidad excesiva de la resina. Los valores actuales de variables específicas del proceso (v.g., temperatura del reactor, presiones parciales de ICA, comonomero e isómeros, y densidad e índice de fusión de la resina) se miden y se utilizan con correlaciones matemáticas predeterminadas para determinar un valor de temperatura (ΔMIT) indicativo de pegajosidad de la resina en el reactor. El valor actual de ΔMIT se compara con un valor o intervalo de valores limitantes determinado previamente. Si el valor actual ΔMIT está próximo al valor limitante (o se aproxima a un punto extremo de un intervalo de valores limitantes), pueden hacerse cambios en las condiciones de proceso del reactor para reducir el valor actual ΔMIT a fin de evitar el valor limitante (o impedir que el mismo se salga del intervalo de valores limitantes), evitando con ello los problemas de discontinuidad que resultarían de una pegajosidad excesiva. Las acciones de control pueden incluir una reducción en la temperatura del reactor (es decir, la temperatura del lecho del reactor), una disminución en la presión parcial de ICA, una disminución en la presión parcial de comonomero, un aumento en la densidad de la resina o cualquier combinación de estas cuatro.

En otra realización, la invención es un método para monitorizar la operación del reactor (con inclusión de la generación de datos de monitorización sobre una base en línea), y para controlar la operación del reactor (v.g., por generación de datos de control de la reacción sobre una base en línea) a fin de evitar los problemas causados por pegajosidad excesiva de la resina. Los valores actuales de las variables de proceso específicas (v.g., temperatura del reactor, presiones parciales de ICA, comonomero e isómeros, y densidad e índice de fusión de la resina) se miden sobre una base en línea y se utilizan con correlaciones matemáticas predeterminadas para determinar un valor de temperatura ΔMIT indicativo de pegajosidad de la resina en el reactor. El valor actual de ΔMIT se compara con un valor o intervalo de valores limitante(s) determinado previamente. Si el valor ΔMIT actual se aproxima al valor limitante (o está próximo a un punto extremo de un intervalo de valores limitantes), pueden hacerse cambios en las condiciones de proceso del reactor para reducir el valor ΔMIT actual a fin de evitar el valor limitante (o evitar que el mismo se salga del intervalo de valores limitantes), evitando con ello los problemas de discontinuidad que resultarían de una pegajosidad excesiva. Las acciones de control pueden incluir una reducción en la temperatura del reactor (es decir, la temperatura del lecho de reacción), una disminución en la presión parcial de ICA, una disminución en la presión parcial de comonomero, un aumento en la densidad de la resina o cualquier combinación de estas cuatro.

En otra realización, la invención es un método para monitorizar la operación del reactor (con inclusión de la generación de datos de monitorización sobre una base en línea), y para controlar la operación del reactor (v.g., por generación de datos de control de la reacción sobre una base en línea) a fin de permitir una operación segura a las tasas de producción máximas del reactor, en tanto que se evitan todavía los problemas de discontinuidad causados por una pegajosidad excesiva de la resina. En este caso, los valores actuales de las variables específicas del proceso (v.g., temperatura, presiones parciales de ICA, comonomero e isómeros, y densidad e índice de fusión de la resina) se miden y se utilizan con correlaciones matemáticas predeterminadas para determinar un valor de temperatura ΔMIT indicativo de pegajosidad de la resina en el reactor. El valor actual de ΔMIT se compara con un valor limitante determinado previamente o intervalo de valores. Si la ΔMIT actual es significativamente inferior al valor limitante (o está significativamente lejos de los puntos extremos de un intervalo de valores limitantes), pueden hacerse cambios en las condiciones de proceso del reactor para aumentar la capacidad máxima de transmisión de calor del sistema. Estas acciones pueden incluir un aumento en la temperatura del lecho de reacción, o un aumento en la presión parcial de ICA. El aumento de temperatura del reactor puede proporcionar un mayor diferencial de temperatura (con respecto a la temperatura del agua de refrigeración) para refrigeración adicional del reactor. La presión parcial de ICA incrementada puede proporcionar una mayor temperatura del punto de rocío del gas del reactor, y correspondientemente niveles de condensación más altos en la corriente del gas de entrada al reactor.

En otras realizaciones, la invención proporciona un método mejorado para controlar las condiciones del reactor durante las transiciones de grado. Esto es particularmente importante durante las transiciones a grados de polímero de densidad muy baja (VLDPE) a partir de grados de densidad más alta debido a que las temperaturas de fusión y pegajosidad de la resina para los grados VLDPE son tan bajas. Para realizar estas transiciones, las condiciones del reactor tienen que ajustarse a temperatura de reacción más baja, concentraciones menores de ICA, tasas de producción inferiores y densidades menores de la resina. En las operaciones comerciales, estas cuatro variables tienen que cambiarse rápidamente para minimizar la producción de material fuera de especificación, al tiempo que se evitan condiciones que podrían dar como resultado la formación de polímero excesivamente pegajoso. Las realizaciones de la presente invención integran el impacto de cada una de estas variables en la temperatura de pegado del polímero, haciendo posible guiar la trayectoria de la transición del reactor a fin de evitar una pegajosidad excesiva de la resina, y los problemas de discontinuidad (formación de capa, ensuciamiento de la placa y/o aterramiento) que podrían resultar. Durante una transición de reacción, las propiedades medias del lecho (v.g., densidad e índice de fusión de la resina) no son iguales a las propiedades de la resina que se está produciendo actualmente (la "producción instantánea"). Por tanto, es posible determinar (a saber, en el paso (d) del método de inventiva) dos valores de temperatura diferentes indicativos de la pegajosidad de la resina: uno calculado con las propiedades medias del lecho de resina, y otro calculado con las propiedades de la producción instantánea. Para una operación fiable (sin pegajosidad de la resina) ambos valores de temperatura tienen que ser menores que un valor limitante específico para la reacción o estar dentro de un intervalo de valores limitantes específico para la reacción.

Breve Descripción de los Dibujos

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

La Figura 2 es un diagrama de bloques de algunos elementos del sistema de Fig. 1 y elementos adicionales para implementación de un proceso para el cálculo de las variables de control MIT_R y ΔMIT . Estos parámetros pueden calcularse utilizando datos en línea del sistema de reacción y utilizarse para proporcionar una estimación en tiempo real del grado de pegajosidad de la resina en el lecho fluidizado.

La Figura 3 es una curva DSC de primera fusión generada a partir de datos medidos para el polímero y el catalizador indicados en la Fila 6 de la Tabla 1. Se determinó un valor de MIT seco de 97,4°C a partir del punto de inflexión inicial de la curva DSC como se muestra en la figura.

5 La Figura 4 es la curva DSC de Fig. 3 y otra curva DSC de primera fusión que muestra el efecto de los hidrocarburos disueltos en el desplazamiento (o la "depresión") de la curva DSC de la Figura 3 para valores de temperatura inferiores. Los hidrocarburos disueltos producen también una reducción de la MIT a un valor inferior, designado como MIT_R como se muestra. El cambio (o desplazamiento) de los valores MIT (D) se computa utilizando la Ecuación de Flory.

10 La Figura 5 es una curva DSC de primera fusión con indicaciones que ilustran un cálculo de la variable de control ΔMIT como la diferencia entre la temperatura del reactor (Trx) y el valor desplazado de la temperatura de iniciación de la fusión MIT_R.

15 Descripción Detallada

Un sistema de reactor cuya operación puede monitorizarse y opcionalmente controlarse también de acuerdo con la invención se describirá con referencia a la Figura 1. El sistema de la Figura 1 incluye un reactor de lecho fluidizado 10. El reactor 10 tiene un extremo inferior 11, una sección expandida en cabeza 19, una sección cilíndrica (recta) 14 por encima del extremo inferior 11, y una placa distribuidora 12 dentro de la sección 14. Un lecho fluidizado 15 de polímero granular y partículas de catalizador está contenido dentro de la sección recta 14. El lecho está fluidizado por el flujo continuo de gas de reciclo a través de la placa distribuidora 12. El caudal de gas de fluidización se regula para proporcionar al lecho fluidizado una mezcla relativamente satisfactoria, como se ilustra en la figura.

25 El sistema del reactor tiene también un alimentador de catalizador 9 para adición controlada del catalizador de polimerización a la zona de reacción del lecho fluidizado. Dentro de la zona de reacción (es decir el lecho fluidizado), las partículas de catalizador reaccionan con el etileno y el comonomero y opcionalmente otro gas de reacción a fin de producir partículas de polímero granulares. A medida que se producen nuevas partículas de polímero, otras partículas de polímero se retiran continuamente del lecho fluidizado a través de un sistema de descarga de producto (no representado). Después de pasar a través del sistema de descarga de producto, los gránulos de polímero se desgasifican (o se "purgan") con una corriente de nitrógeno inerte para eliminar sustancialmente la totalidad de los materiales hidrocarbonados disueltos.

35 El sistema del reactor de la Figura 1 tiene también un bucle de control de la refrigeración que incluye una tubería de gas de reciclo 31, un refrigerante de gas circulante 30 y un compresor 32, acoplados con el reactor 10 como se muestra. Durante la operación, el gas circulante refrigerado procedente del refrigerante 30 entra en el reactor 10 a través de la entrada 34, continúa luego en dirección ascendente a través del lecho y sale del reactor 10 por la salida 33.

40 La sección expandida 19 se conoce también como la "zona de redirección de la velocidad", y está diseñada para minimizar las cantidades de arrastre de partículas del lecho fluidizado. Cada diámetro de cada sección transversal horizontal de la sección expandida 19 es mayor que el diámetro de la sección recta 14. El diámetro incrementado causa una reducción en la velocidad del gas de fluidización, lo cual permite que la mayor parte de las partículas arrastradas (partículas de catalizador y de resina) se sedimenten de nuevo en el lecho fluidizado, minimizando con
45 ello las cantidades de partículas sólidas que son "arrastradas" del lecho fluidizado (para un valor dado de velocidad del gas de fluidización) a través de la tubería de gas de reciclo 31.

Uno o más sensores de temperatura 16 pueden estar localizados en el lecho fluidizado, y utilizarse con un sistema de control (no representado en Fig. 1 pero que puede incluir el procesador 50 de Fig. 2) y un bucle de refrigeración
50 externo para controlar la temperatura Trx del lecho fluidizado cerca del punto de ajuste del proceso. Los gases del reactor relativamente calientes (cuya temperatura ha aumentado durante su paso a través del reactor 10) se retiran por la salida 33 y son bombeados por el compresor 32 al refrigerante 30, en donde la temperatura del gas (el fluido refrigerante) se reduce. El fluido relativamente frío procedente del refrigerante (que puede contener líquido condensado) fluye a la entrada del reactor 34, para enfriar el lecho fluidizado. Sensores de temperatura (no
55 representados) próximos a la entrada y la salida del refrigerante 30 pueden proporcionar realimentación al sistema de control a fin de regular la magnitud en la cual el refrigerante 30 reduce la temperatura del fluido que entra en el reactor.

60 El sistema de la Figura 1 incluye también sensores 8 de "temperatura de piel", montados en posiciones situadas a lo largo de la sección recta 14 de la pared del reactor de tal modo que sobresalen en el interior del lecho desde la pared del reactor en una pequeña magnitud (v.g., 1/8 a 1/4 de pulgada (3,18 a 6,35 mm)). Los sensores 8 están

configurados y posicionados para detectar la temperatura T_w de la resina cerca de la pared del reactor 10 durante la operación.

5 Los uno o más sensores de temperatura 16 en el lecho fluidizado pueden incluir al menos un sensor de temperatura de resistencia posicionado y configurado para detectar la temperatura del lecho durante la operación del reactor en una localización dentro del reactor 10 lejos de la pared del reactor. El sensor de temperatura de resistencia puede estar montado de tal manera que sobresalga en el interior del lecho (v.g., 8 a 18 pulgadas (20,3 a 45,7 cm) apartado de la pared del reactor) más profundamente que lo hacen los sensores 8.

10 Pueden emplearse otros sensores y opcionalmente también otros aparatos para medir otros parámetros de la reacción durante una reacción de polimerización. Dichos otros parámetros de reacción incluyen preferiblemente propiedades del producto resina instantáneas y medias del lecho (v.g., índice de fusión y densidad del producto de resina polímera que está siendo producido por el sistema de la Figura 1 durante una reacción de polimerización). Las propiedades del producto resina se miden convencionalmente por muestreo periódico de la resina a medida que sale del reactor (v.g., una vez por hora), y realización de los tests apropiados en un laboratorio de control de calidad.

15 Otros parámetros de reacción medidos incluyen preferiblemente la composición del gas del reactor, v.g., las concentraciones (y presiones parciales) de todos los gases reaccionantes y agentes de condensación inducida (ICAs), así como todos los gases inertes (tales como nitrógeno, inertes hidrocarbonados) que están presentes en cantidades relevantes. La composición del gas del reactor puede medirse con un sistema de cromatografía de gases 40.

25 Es bien conocido el modo de controlar las diversas variables de control del proceso (v.g., controlar la composición de la fase gaseosa en el interior del reactor 10, la concentración de agentes de condensación inducida (ICAs) y comonomero introducidos en el reactor 10, la presión parcial de al menos una sustancia reaccionante (v.g., etileno) introducida en el reactor, y el tipo y propiedades de cada catalizador introducido en el reactor 10, y utilizar los elementos 30 y 32 de la manera arriba descrita para controlar la temperatura) a fin de controlar las diversas reacciones efectuadas por el sistema de la Figura 1. Por ejemplo, se conoce el modo de controlar una reacción de polimerización durante una transición por control de las variables de control del proceso de tal modo que el producto (resina de polímero granular) tenga propiedades que cumplen con una especificación inicial ajustada al comienzo de la transición, el producto producido durante la transición deja de cumplir con la especificación inicial ajustada en un primer momento, y el producto tiene propiedades que cumplen con una especificación final fijada al terminar la transición.

35 En realizaciones típicas de la invención, una reacción (v.g., una reacción de estado estacionario y/o una transición de reacción) realizada por un reactor de polimerización se controla por ajuste (o regulación) de las variables de control del proceso en respuesta a al menos una nueva variable de control determinada de acuerdo con la invención. Las una o más nuevas variables de control de la invención (que incluyen típicamente MIT_R y ΔMIT como se definen en esta memoria) se determinan basándose en la señal de salida de sensores (y opcionalmente también otros aparatos) que miden los parámetros de la reacción. El procesador 50 de la Figura 2 es un ejemplo de un procesador programado para generar dichas nuevas variables de control de acuerdo con cualquier realización de la invención en respuesta a parámetros de reacción (v.g., parámetros determinados por la salida del sensor de temperatura 16, medidas de las propiedades de la resina (densidad y MI), y el cromatógrafo de gases de proceso 40) medidos durante una reacción, y para controlar la reacción en respuesta a estos valores de temperatura. El procesador 50 puede ser un procesador autónomo separado, y puede estar integrado con otros computadores de control del proceso que se utilizan convencionalmente para monitorizar y controlar el sistema del reactor.

50 Se describirán varias realizaciones de la invención con referencia a las Figuras 3-5. La Figura 3 muestra una curva DSC de primera fusión generada a partir de datos medidos para el polímero indicado en la Fila 6 de la Tabla 1 (producido por polimerización utilizando el catalizador indicado en la Fila 6 de la Tabla 1). La temperatura de iniciación de la fusión MIT se toma como el punto de comienzo rápido de la fusión. Pueden obtenerse valores cuantitativos gráficamente como la intersección de las dos líneas tangentes, como se muestra. Para este polímero particular, se determinó que la temperatura pico de fusión era 116,1°C, y la MIT se determinó como 97,4°C.

55 La Figura 4 ilustra el efecto de los hidrocarburos disueltos en el cambio (o "desplazamiento" o "depresión") de la curva de fusión del polímero. En el presente trabajo se supone que el efecto de estos componentes disueltos, principalmente comonomero e ICA disueltos, desplaza la curva de fusión completa (representada en Fig. 3 y que se muestra también como una curva de trazos en Fig. 4) hacia temperaturas más bajas, dando como resultado la curva desplazada indicada en la Figura 4. La temperatura pico de fusión del polímero se desplaza hacia abajo, junto con la MIT. La cantidad de desplazamiento se designa como D (en unidades de temperatura, °C), y se calcula utilizando la Ecuación de Flory y datos (o correlaciones) apropiados para la solubilidad de los hidrocarburos condensables en el polímero. El valor desplazado de MIT se designa como MIT_R .

La Figura 5 ilustra un cálculo de la variable de control ΔMIT . Ésta se computa como $\Delta MIT = Trx - MIT_R$, y representa la magnitud en la cual la temperatura del lecho del reactor supera (o "solapa") el valor desplazado de la MIT. Las unidades físicas de ΔMIT son temperatura en °C. La ΔMIT incorpora todas las variables de proceso conocidas que afectan a la pegajosidad de la resina (v.g., densidad y MI de la resina, temperatura del reactor Trx , y las concentraciones y solubilidades de los hidrocarburos) en una sola variable que puede monitorizarse en línea (durante una reacción) y utilizarse como la base para control del reactor a fin de prevenir los problemas asociados con pegajosidad excesiva, y/o maximizar las tasas de producción del reactor. Los valores limitantes de ΔMIT corresponden a valores limitantes de pegajosidad, y pueden ser diferentes para sistemas de catalizador diferentes. Para los polímeros producidos con el Catalizador A (un catalizador de metaloceno descrito más adelante), se determinó que el valor limitante de ΔMIT estaba comprendido en el intervalo de 6 a 7°C.

Las realizaciones de la presente invención determinan un grado estimado de depresión de una temperatura seca de iniciación de la fusión para una resina de polímero debido a la presencia de al menos un diluyente (v.g., ICA, comonomero, y al menos un isómero del comonomero) con la resina en un reactor durante una reacción de polimerización, a partir de al menos un parámetro de la reacción y utilizando un modelo de depresión de la temperatura de iniciación de la fusión predeterminado basado en la Ecuación de Flory. Como se ha expuesto anteriormente, la presencia de diluyente condensable (v.g., comonomero y agentes de condensación, e isómeros de los comonomeros) deprime la temperatura seca de iniciación de la fusión de la resina de polímero (v.g., polietileno) en un reactor de polimerización en fase gaseosa. La magnitud de la depresión de la temperatura seca de iniciación de la fusión puede ser suficiente para llevar la temperatura reducida de iniciación de la fusión cerca de la temperatura de reacción. El modelo empleado en las realizaciones indicadas se refiere a la temperatura seca de iniciación de la fusión de una versión seca de la resina de polímero (que está determinada en sí misma típicamente por una correlación predeterminada con el índice de fusión y la densidad de la resina), y la temperatura reducida de iniciación de la fusión de la resina de polímero en presencia de cantidades significativas de los componentes diluyentes (típicamente hidrocarburos solubles) que están presentes con la resina mientras se produce la resina. Por procesamiento de datos indicativos de la temperatura del reactor, y la concentración, solubilidad, y densidades en estado líquido de los componentes diluyentes de acuerdo con el modelo, puede determinarse la temperatura reducida de iniciación de la fusión de acuerdo con la invención a partir de la temperatura seca de iniciación de la fusión. El modelo (al que se hace referencia a veces en esta memoria como modelo de depresión de la temperatura de iniciación de la fusión o modelo de depresión MIT) puede programarse fácilmente en una computadora autónoma o un sistema DCS convencional de la planta para proporcionar un monitor de combinaciones de condiciones de proceso que conducen a pegajosidad de la resina. Esto hace posible que las operaciones ajusten las condiciones del reactor a fin de evitar la pegajosidad y reducir la probabilidad de incidentes de formación de capa.

Otras realizaciones de la presente invención determinan un grado estimado de depresión de una temperatura seca de iniciación de la fusión para una resina de polímero debido a la presencia de al menos un diluyente (v.g., ICA, comonomero, y al menos un isómero del comonomero) con la resina en un reactor durante una reacción de polimerización, a partir de al menos un parámetro de la reacción medido sobre una base en línea y utilizando un modelo de depresión de la temperatura de iniciación de la fusión predeterminado basado en la Ecuación de Flory. Como se ha expuesto anteriormente, la presencia de diluyente condensable (v.g., comonomero y agentes de condensación, así como isómeros de los comonomeros) deprime la temperatura seca de iniciación de la fusión de la resina de polímero (v.g., polietileno) en un reactor de polimerización en fase gaseosa. La magnitud de la dispersión de la temperatura seca de iniciación de la fusión puede ser suficiente para llevar la temperatura reducida de iniciación de la fusión cerca de la temperatura de reacción. El monómero empleado en las realizaciones indicadas está relacionado con la temperatura seca de iniciación de la fusión de una versión seca de la resina de polímero (que en sí misma se determina típicamente por una correlación predeterminada con el índice de fusión y la densidad de la resina) y la temperatura reducida de iniciación de la fusión de la resina de polímero en presencia de cantidades significativas de los componentes diluyentes (típicamente hidrocarburos solubles) que están presentes con la resina mientras se produce ésta. Por procesamiento de datos indicativos de la temperatura del reactor, y la concentración, solubilidad, y densidades en estado líquido de los componentes diluyentes de acuerdo con el modelo, puede determinarse la temperatura reducida de iniciación de la fusión de acuerdo con la invención a partir de la temperatura seca de iniciación de la fusión. El modelo (al que se hace referencia a veces en esta memoria como modelo de depresión de la temperatura de iniciación de la fusión o modelo de depresión MIT) puede programarse fácilmente en una computadora autónoma o un sistema DCS convencional de la planta para proporcionar un monitor en línea de combinaciones de condiciones de proceso que conducen a pegajosidad de la resina. Esto permite que las operaciones ajusten las condiciones del reactor a fin de evitar la pegajosidad y reducir la probabilidad de incidentes de formación de capa.

Las realizaciones indicadas incluyen los pasos de: determinación de una temperatura seca de iniciación de la fusión para la resina de polímero que se produce, preferiblemente por caracterización de una curva de fusión DSC (calorimetría de barrido diferencial) para una versión seca de la resina que se produce; y estimación de la cantidad en la cual la temperatura seca de iniciación de la fusión se deprime debido a la presencia del o de los componentes

- diluyentes condensables presentes realmente con la resina que se produce en el reactor. En la caracterización de una curva de fusión DSC de este tipo, se identifica típicamente un punto de inflexión en la curva de fusión DSC como la temperatura seca de iniciación de la fusión (MIT). Utilizando la Ecuación de Flory, estas realizaciones determinan una temperatura reducida de iniciación de la fusión (MIT_R) a la cual la resina existente en el reactor comenzará a fundir en presencia de los gases diluyentes condensables (v.g., hidrocarburos solubles) que están presentes con la resina durante la reacción. La temperatura reducida de iniciación de la fusión, MIT_R , es al menos sustancialmente igual a $MIT - D$, donde MIT es la temperatura seca de iniciación de la fusión, y D es un grado estimado de depresión de la MIT, causado por los componentes gaseosos diluyentes solubles en el reactor.
- La metodología para estimación de la depresión D de la temperatura seca de iniciación de la fusión puede basarse en la Ecuación de Flory y modelos existentes para solubilidad de los vapores en la resina de polímero. Las realizaciones indicadas determinan típicamente un solo parámetro calculado, ΔMIT , que es la diferencia entre la temperatura del reactor, Tr_x , y MIT_R , a fin de cuantificar el grado en el que la temperatura del reactor se solapa con la curva de fusión (deprimida), y cuantificar así el grado de pegajosidad de la resina.
- La expresión "curva de fusión DSC" para la versión seca de la resina de polímero denota en esta memoria una relación determinada experimentalmente entre la tasa a la cual es absorbido el calor por una muestra de la resina seca (v.g., en unidades de mcal/s) frente a la temperatura de la muestra, como se determina a partir de los datos de la curva de fusión DSC resultantes de las medidas por calorimetría de barrido diferencial efectuadas sobre la muestra. Dos tipos de curvas de fusión DSC son las curvas de "primera fusión" y "segunda fusión". Una curva de primera fusión se determina por medidas sobre una muestra que no ha sido fundida previamente. Una curva de segunda fusión se determina por medidas sobre una muestra que ha sido fundida previamente, en el sentido de que la muestra se funde en un primer barrido por la DSC, se enfría luego nuevamente a la temperatura ambiente, y se calienta de nuevo lentamente después para el segundo test DSC. Las curvas de fusión DSC empleadas en realizaciones preferidas de la invención son curvas de primera fusión, dado que se cree que los datos de primera fusión reflejan la curva de fusión verdadera de la resina de polímero tal como se encuentra la misma en un reactor de polimerización más exactamente que los datos de segunda fusión.
- Algunas realizaciones del método de inventiva que emplean un modelo de depresión de la temperatura de iniciación de la fusión (v.g., uno basado en y que implementa la Ecuación de Flory) incluyen los pasos de:
- durante una reacción de polimerización en un reactor de lecho fluido que produce una resina de polímero, medición de los valores actuales de los parámetros de la reacción que incluyen temperatura del reactor, al menos una propiedad de la resina (v.g., densidad e índice de fusión) de la resina de polímero, y concentración (v.g., presión parcial) de al menos un gas diluyente condensable en el reactor (v.g., presiones parciales de ICA, comonomero, y al menos un isómero del comonomero en el reactor);
- determinación, a partir de al menos uno de los valores actuales de la al menos una propiedad de la resina basada en una correlación predeterminada entre la temperatura de fusión de la resina y dicha al menos una propiedad de resina, un valor de temperatura seca de iniciación de la fusión ("valor MIT seca" o "MIT") indicativo de una temperatura a la cual se espera que una versión seca de la resina de polímero comience a fundir (v.g. una temperatura a la cual se espera que la resina de polímero en el reactor comience a fundir en ausencia de cualquier cantidad significativa de gas diluyente condensable que esté presente realmente en el reactor durante la reacción). Típicamente, el valor de MIT seco se determina utilizando una base de datos que incluye valores MIT medidos previamente (determinados a partir de medidas DSC) como una función de las propiedades de la resina (densidad, MI);
- utilización durante la reacción de un modelo de depresión de la temperatura de iniciación de la fusión (MIT) para determinar una temperatura reducida de iniciación de la fusión a la cual se espera que la resina de polímero comience a fundir en presencia del al menos un gas diluyente condensable en el reactor, identificando dicho modelo un grado estimado de depresión del valor de MIT seco debido a la presencia de al menos un diluyente con la resina de polímero (v.g., la presencia del gas diluyente condensable realmente presente con la resina de polímero en el reactor durante la reacción). Preferiblemente, el modelo de depresión MIT implementa la Ecuación de Flory; y
- determinación de un valor de temperatura indicativo de la pegajosidad de la resina en el reactor, a partir de la temperatura reducida de iniciación de la fusión determinada en el paso (c) y un valor actual de la temperatura del reactor.
- Los pasos (b) y (c) pueden efectuarse por cualquiera de una diversidad de modos, con inclusión del acceso a una o más tablas de consulta preparadas de acuerdo con la correlación predeterminada o el modelo.

Realizaciones adicionales del método de inventiva que emplean un modelo de depresión de la temperatura de iniciación de la fusión (v.g., uno basado en y que implementa la Ecuación de Flory) incluyen los pasos de:

5 durante una reacción de polimerización en un reactor de lecho fluido que produce una resina de polímero, medir los valores actuales de parámetros de la reacción que incluyen temperatura del reactor, al menos una propiedad de la resina (v.g. densidad e índice de fusión) de la resina de polímero, y concentración (v.g., presión parcial) de al menos un gas diluyente condensable en el reactor (v.g., presiones parciales de ICA, comonomero, y al menos un isómero del comonomero en el reactor);

10 a partir de al menos uno de los valores actuales de la al menos una propiedad de la resina basada en una correlación predeterminada entre la temperatura de fusión de la resina y dicha al menos una propiedad de la resina, determinar un valor de temperatura seca de iniciación de la fusión ("valor MIT seca" o "MIT") indicativo de una temperatura a la cual se espera que una versión seca de la resina de polímero comience a fundir (v.g. una temperatura a la cual se espera que la resina de polímero en el reactor comience a fundir en ausencia de cualquier cantidad significativa de gas diluyente condensable que esté presente realmente en el reactor durante la reacción). Típicamente, el valor MIT seco se determina utilizando una base de datos que incluye valores MIT medidos previamente (determinados a partir de medidas DSC) como función de las propiedades de la resina (densidad, MI);

20 utilizar durante la reacción un modelo de depresión de la temperatura de iniciación de la fusión (MIT) para determinar en una modalidad en línea una temperatura reducida de iniciación de la fusión a la cual se espera que la resina de polímero comience a fundir en presencia del al menos un gas diluyente condensable en el reactor, identificando dicho modelo un grado estimado de depresión del valor MIT seco debido a la presencia de al menos un diluyente con la resina de polímero (v.g., la presencia del gas diluyente condensable presente realmente con la resina de polímero en el reactor durante la reacción). Preferiblemente, el modelo de depresión MIT implementa la Ecuación de Flory; y

25 determinar en una modalidad en línea un valor de temperatura indicativo de la pegajosidad de la resina en el reactor, a partir de la temperatura reducida de iniciación de la fusión determinada en el paso (c) y un valor actual de la temperatura del reactor.

30 Los pasos (b) y (c) pueden llevarse a cabo de varias maneras, con inclusión del acceso a una o más tablas de consulta preparadas de acuerdo con la correlación predeterminada o el modelo.

35 Típicamente, la temperatura reducida de iniciación de la fusión determinada en el paso (c) es una temperatura (MIT_R) por encima de la cual se predice que la resina en el reactor (en presencia de gas diluyente condensable) comenzará a fundir. En algunas realizaciones, el valor de temperatura generado en el paso (d) es un valor de temperatura, ΔMIT , que es al menos sustancialmente igual a $Trx - MIT_R$, donde Trx es la temperatura actual del reactor, y MIT_R es la temperatura reducida de iniciación de la fusión determinada en el paso (c). Típicamente, MIT_R es al menos sustancialmente igual a $MIT - D$, donde MIT ("temperatura de iniciación de la fusión") es el valor MIT seco determinado en el paso (b), D es un grado estimado de depresión de MIT debido a la presencia del al menos un gas diluyente condensable con la resina en el reactor. En otras realizaciones, el valor de temperatura generado en el paso (d) es un valor de temperatura indicativo por lo demás del grado de pegajosidad de la resina en el lecho fluido.

45 Preferiblemente, los pasos (a)-(d) se realizan repetidamente (v.g. sobre una base continua) durante la reacción para generar una secuencia de valores de temperatura indicativos de la pegajosidad de la resina en el reactor (v.g., una secuencia de valores de ΔMIT o datos indicativos de un valor de ΔMIT variable con el tiempo), y el método incluye también el paso de:

50 (e) controlar la reacción para mantener (o intentar mantener) la pegajosidad de la resina en el reactor en una relación predeterminada con un valor o intervalo de valores limitantes predeterminado (v.g., a fin de mantener un valor actual de ΔMIT en una relación predeterminada con un valor o intervalo de valores de temperatura limitantes predeterminado).

55 Para algunas realizaciones en las cuales la reacción controlada en el paso (e) es una reacción de polimerización de polietileno utilizando un catalizador de metaloceno al que se hará referencia como Catalizador A (descrito más adelante), y el valor de temperatura generado en el paso (d) es un valor de temperatura ΔMIT que es al menos sustancialmente igual a $Trx - MIT_R$. Dicho valor de temperatura ΔMIT ha sido correlacionado con datos de medida que caracterizan el mismo tipo de reacción de polimerización de polietileno (realizada utilizando el Catalizador A), en un reactor comercial en fase gaseosa. Los datos caracterizaban varios incidentes de formación de capa en la pared y el domo que ocurrían durante la reacción, así como operación normal que ocurría sin formación de capa. La correlación determinaba que cuando el valor ΔMIT excedía de un valor crítico (determinado que estaba comprendido

60

en el intervalo de 6°C a 7°C), la probabilidad de formación de capa aumentaba significativamente. La correlación determinaba también que el mantenimiento del valor ΔMIT por debajo de este valor crítico es crítico para evitar la formación de capa tanto en la pared como en el domo durante una reacción del tipo analizado. Así, en las realizaciones indicadas, el paso (e) mantiene preferiblemente (o intenta mantener) los parámetros de reacción de tal manera que ΔMIT esté comprendido en un intervalo limitante predeterminado de 5°C a 6°C (o menor que un valor limitante predeterminado de 6°C a 7°C).

Para algunas otras reacciones de polimerización de polietileno que utilizan un catalizador distinto del Catalizador A arriba indicado, el valor de temperatura generado en el paso (d) es un valor de temperatura ΔMIT que es al menos sustancialmente igual a $T_{rx} - MIT_R$, y el paso (e) mantiene (o intenta mantener) los parámetros de reacción de tal manera que ΔMIT se encuentra en un intervalo limitante predeterminado que se ha encontrado (en la experiencia comercial), que es apropiado para dicho catalizador. Con estos otros sistemas catalíticos, la gama de valores ΔMIT requeridos para evitar una pegajosidad excesiva de la resina puede ser diferente de 5°C a 6°C. Como valores (o gama de valores) ΔMIT limitantes para estos catalizadores se toman aquéllos que se ha encontrado están correlacionados con eventos de discontinuidad (formación de capa, aterronamiento y/o ensuciamiento rápido de la placa distribuidora) con el catalizador particular en un sistema reactor comercial.

A continuación se describe un ejemplo de eficiencia del paso (c), suponiendo que se ha determinado en el paso (b) un valor de temperatura seca de iniciación de la fusión.

A partir de consideraciones termodinámicas, la presencia de una sustancia condensable soluble (v.g., un hidrocarburo) reduce la temperatura de fusión de un polímero. Una relación, conocida como la Ecuación de Flory, para la depresión del punto de fusión de un polímero de peso molecular alto por un diluyente se da en Fried, J. R., Polymer Science and Technology, Prentice Hall, Upper Saddle River, New Jersey, 1985, como:

$$\frac{1}{T_m} - \frac{1}{T_m^0} = \left(\frac{R}{\Delta H_u} \right) \left(\frac{V_u}{V_s} \right) (\phi_1 - \chi \phi_1^2) \quad (1)$$

donde:

R es la constante de los gases,

V_u es el volumen molar de la unidad de repetición del polímero,

V_s es el volumen molar del diluyente,

T_m es la temperatura pico de fusión del polímero con diluyente (°C),

T_m^0 es la temperatura pico de fusión del polímero sin diluyente (°C),

ΔH_u es la entalpía de fusión para la unidad de repetición del polímero (850,6 cal/mol),

ϕ_1 es la fracción en volumen de diluyente (mono- o multi-componente), y

χ es un parámetro de interacción binario.

El parámetro χ se define por la referencia anterior como:

$$\chi = \chi_s + \chi_H = \chi_s + \frac{V_1}{RT} (\delta_1 - \delta_2)^2 \approx 0.34 + \frac{V_1}{RT} (\delta_1 - \delta_2)^2 \quad (2)$$

donde:

δ_1 es el parámetro de solubilidad del diluyente, y

δ_2 es el parámetro de solubilidad del polímero.

Para un diluyente que es una mezcla de gases:

$$\delta_1 = \delta_{mix} = \sum \delta_i \cdot f_i \quad (3)$$

5 donde f_i es la fracción en volumen del componente diluyente i , y δ_i es el parámetro de solubilidad del componente i , y donde la suma de fracciones en volumen para todos los componentes diluyentes es igual a 1. La Ecuación 3 se sustituye en la Ecuación 2 para calcular χ para mezclas.

Resolviendo para T_m en la Ecuación 1, se obtiene la expresión siguiente:

$$T_m = \frac{1}{\frac{1}{T_m^0 + 273.15} + \left[\frac{R}{\Delta H_u} \cdot \frac{V_u}{V_s} \cdot (\phi_1 - \chi \cdot \phi_1^2) \right]} - 273.15 \quad (4)$$

10 Esta ecuación predice la temperatura pico de fusión de un polímero en función de los componentes solubles. En el ejemplo, T_m^0 es la temperatura pico de fusión determinada a partir de una curva DSC de primera fusión para el polímero, y T_m^0 es la temperatura pico de fusión esperada para el polímero en presencia del diluyente. A partir de consideraciones termodinámicas, el efecto de los diluyentes solubles es reducir (o "deprimir") la temperatura pico de fusión, por tanto T_m es siempre menor que T_m^0 en presencia de uno o más diluyentes solubles, y la diferencia $T_m^0 - T_m$ es siempre positiva.

20 En el ejemplo presente, es necesario estimar el grado de depresión de la temperatura de iniciación de la fusión, MIT. La depresión requerida de MIT se toma como igual a la depresión de la temperatura pico de fusión, determinada anteriormente a partir de la Ecuación de Flory. Definiendo el parámetro D como la depresión (o el desplazamiento) de la temperatura de iniciación de la fusión,

$$D = T_m - T_m^0 \quad (5)$$

25 La temperatura reducida de iniciación de la fusión se determina en el paso (c) a partir de la temperatura de iniciación de la fusión (determinada en el paso (b)) como

$$MIT_R = MIT - D \quad (6)$$

30 En el ejemplo, el valor de temperatura generado en el paso (d) es un valor de temperatura $\Delta MIT = Trx - MIT_R$, donde Trx es la temperatura actual del reactor, y MIT_R está dada por la Ecuación 6. El valor ΔMIT es la diferencia entre la temperatura del reactor (Trx) y la temperatura de iniciación de la fusión del polímero, que da cuenta de la depresión en el punto de fusión para hidrocarburos solubles. Un valor positivo de ΔMIT indica la extensión en la cual la temperatura del reactor excede de la temperatura deprimida de iniciación de la fusión.

35 Para utilizar la Ecuación 4, se requieren relaciones para la solubilidad de los componentes diluyentes en el polímero. Una relación generalizada de este tipo, descrita en Stiel, L. I., et al., J. Appl. Poly. Sci., v. 30, 1145-1165, 1985, proporciona una estimación de la constante de la Ley de Henry como:

$$\ln\left(\frac{1}{K_p}\right) = -1.561 + (2.057 + 1.438\omega)\left(\frac{T_c}{T}\right)^2 \quad (7)$$

40 donde:

45 K_p es la constante de la Ley de Henry,

ω es un factor acéntrico,

T_c es la temperatura crítica del diluyente ($^{\circ}K$), y

50 T es la temperatura ($^{\circ}K$).

Para calcular la solubilidad del vapor, Stiel, et al., (arriba citados) presentaron la ecuación siguiente:

$$P y_1 = Kp \cdot V_1^0 \quad (8)$$

donde:

5 P es la presión total en el reactor (atm),

y_1 es la fracción molar de la fase vapor, y

V_1^0 es la solubilidad del vapor en cm^3 diluyente/g polímero a 273,2°K y 1 atmósfera de presión.

10 Combinando las Ecuaciones 7 y 8, la solubilidad del vapor de diluyente (en unidades de fracción en peso) puede expresarse como:

$$S = P \cdot Mw \cdot \frac{\exp\left[-1.561 + (2.057 + 1.438 \omega) \left(\frac{Tc}{T}\right)^2\right]}{R \cdot Ta} \quad (9)$$

15 donde:

T_a es 273,15 (°K),

20 R es la constante de los gases ($82,06 \text{ cm}^3 \cdot \text{atm}/\text{mol} \cdot \text{°K}$), y

Mw es el peso molecular del diluyente,

o:

$$S = P \cdot Mw \cdot \frac{\exp\left[-1.561 + (2.057 + 1.438 \omega) \left(\frac{Tc}{T}\right)^2\right]}{22414.7} \quad (10)$$

Si P se expresa en unidades de bares (en lugar de atmósferas), la constante en el denominador de la Ecuación 10 es 22710,9.

30 Las propiedades de los componentes, tales como T_c , ω y Mw pueden encontrarse en Reid, R.C., et al., The Properties of Gases and Liquids, 4ª edición, McGraw-Hill, Nueva York, 1987. Para calcular la depresión del punto de fusión por la Ecuación 4, tiene que estimarse la fracción en volumen de diluyente ϕ en el polímero. Suponiendo volúmenes aditivos, se aplica la relación siguiente:

$$\phi_{mix} = \frac{\frac{Ms}{\rho_s}}{\frac{Ms}{\rho_s} + \frac{1 - Ms}{\rho_p}} \quad (11)$$

donde:

40 Ms es la fracción másica de diluyente,

ρ_s es la densidad del diluyente (en g/cm^3), y

ρ_p es la densidad del polímero (en g/cm^3).

45 Otras ecuaciones de solubilidad de vapores pueden utilizarse como alternativas a la Ecuación 10. Por ejemplo, para reacciones de polimerización en las cuales está presente etileno y se utiliza isopentano como diluyente, puede utilizarse la relación siguiente para solubilidad del vapor S (en unidades de fracción en peso):

$$S = a(1 - \rho)^{b1} MI^c e^{d/Trx} P^e \quad (12)$$

5 donde M_i es el índice de fusión del polímero, I_2 (g/10 min), ρ es la densidad del polímero (g/cm³). Trx es la temperatura del reactor (en °K), P es la presión parcial de hidrocarburos en las condiciones de la resina (en psia), y $a, b1, c, d, y e$ son parámetros predeterminados.

10 Como otro ejemplo, para reacciones de polimerización en las cuales los diluyentes son 1-buteno y 1-hexeno, puede utilizarse la relación siguiente para la solubilidad del vapor S (en unidades de fracción en peso):

$$S = aPe^{\left(\left(\frac{b1+b2-b3}{T}\right)^p\right)} e^{c/Trx} (1 - \rho)^d MI^e \quad (13)$$

15 donde (una vez más) M_i es el índice de fusión del polímero (I_2 , g/10 min), ρ es la densidad de polímero (g/cm³), Trx es la temperatura del reactor (en °K), P es la presión parcial del hidrocarburo en las condiciones de la resina (en psia), y $a, b1, c, d, y e$ son parámetros predeterminados.

20 En el ejemplo, se requieren volúmenes molares de la mezcla de diluyentes. Pueden utilizarse métodos bien conocidos tales como el método de Rackett que utilizan las reglas de las mezclas de Chueh-Praunzitz o el método de Hankinson-Brost-Thomson para mezclas. Los volúmenes molares utilizados aquí se calcularon utilizando el método de Rackett modificado con empleo de la regla de las mezclas de Chueh-Praunzitz (como se describe en Reid, R.C., et al., The Properties of Gases and Liquids, 4ª edición, McGraw-Hill, Nueva York, 1987).

25 Para estimar χ en la Ecuación 4, se requiere también la fracción en volumen de cada componente soluble. En el ejemplo, el parámetro χ se computó modificando la Ecuación 2 como sigue:

$$\chi = 0.34 + \frac{V_1}{RT_{rx}} \left(\sum_i \delta_i \frac{S_i}{\sum_i S_i} - \delta_p \right) \quad (14)$$

donde:

30 δ_p es el parámetro de solubilidad del polímero,

δ_i es el parámetro de solubilidad del componente diluyente i ,

35 S_i se define por la Ecuación 10, y

la temperatura T se toma como Trx .

40 En el ejemplo, se realizaron medidas de fusión DSC para una serie de polímeros (producidos con una diversidad de catalizadores) antes de la realización del paso (b). La Tabla 1 muestra el índice de fusión (M_i) y la densidad (ρ) de cada polímero, el catalizador empleado para producir el polímero (e incluido con la muestra de polímero medida), y la temperatura de iniciación de la fusión y la temperatura pico de fusión determinadas para el polímero. La densidad de los polímeros oscilaba desde 0,909 a 0,966 g/cm³ y sus índices de fusión oscilaban desde 0,81 a 19,0 g/10 min.

45 En la Tabla 1 y en otros lugares de esta memoria, la densidad del polímero hace referencia a la densidad medida de acuerdo con ASTM 1505 y ASTM D-1928. Se prepara una placa y se acondiciona durante 1 hora a 100°C para aproximarse a la cristalinidad de equilibrio; la medida para la densidad se realiza luego en una columna de gradiente de densidad. El índice de fusión (M_i) se mide de acuerdo con ASTM D 1238-E (190°C, 2,16 kg).

50 En la Tabla 1 y en otros lugares de esta memoria, el "Catalizador A" es un catalizador de metalloceno descrito en la Publicación de Solicitud PCT Número WO 9961486A1 (publicada el 2 de diciembre de 1999), en donde el mismo se designa también como "Catalizador A". La Publicación de Solicitud PCT Número WO 9961486A1 expone (en la página 29) el método siguiente para preparar este catalizador: "Sílice Davison grado 948 (disponible de W.R. Grace, Davison Chemical Division, Baltimore, Maryland) se deshidrató a 600°C y se utilizó como soporte. La sílice deshidratada (850 g) se cargó en un reactor de 2 galones (7,57 litros) y se añadieron 1060 ml de metilaluminoxano (MAO) al 30% en peso (disponible de Albermarle Corporation, Baton Rouge, Louisiana), con agitación lenta. Se

cargó luego tolueno (2000 ml) en el reactor y la mezcla se dejó en agitación a 150°F (66°C) durante 4 horas. Después del tiempo de la reacción con el MAO, se añadieron 23 gramos de dicloruro de bis-(1,3-metil-n-butil-ciclopentadienil)-circonio como una solución al 10% en peso en tolueno. El tiempo de reacción para el compuesto catalizador de tipo metaloceno de ligando voluminoso fue 1 hora, después de lo cual se secó el sistema catalizador a vacío con N₂. El tiempo de secado fue 3 horas a 150°F (66°C) y con una velocidad reducida del agitador de 30 rpm. Se aislaron un total de 1200 gramos de catalizador seco que fluía libremente".

En la Tabla 1 y en otros lugares de esta memoria, el "Catalizador B" es un catalizador de metaloceno descrito en la Publicación de la Solicitud PCT Número WO 9961486A1 (publicada el 2 de diciembre de 1999). El catalizador se identifica como "Catalizador D" en la publicación, y está basado en un "compuesto catalizador de tipo metaloceno de ligando voluminoso", dicloruro de dimetilsilil-bis(tetrahidroindenil)circonio ($\text{Me}_2\text{Si}(\text{H}_4\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$), que está disponible de Albermarle Corporation, Baton Rouge, Louisiana". La Publicación de la Solicitud PCT Número WO 9961486A1 expone (página 32, línea 11, a página 33, línea 11) el método siguiente para preparar este catalizador: "El compuesto catalizador ($\text{Me}_2\text{Si}(\text{H}_4\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$) se preparó a partir de sílice Crosfield grado ES-70, que se deshidrata a 600°C, teniendo un contenido de agua aproximado de 1,0% en peso. La sílice Crosfield grado ES-70 que tiene un Tamaño Medio de Partícula de 40 micrómetros está disponible de Crosfield, Manchester, Inglaterra. El primer paso en la fabricación del catalizador anterior soportado de tipo metaloceno implica la formación de una solución precursora. Se añaden 460 libras (209 kg) de tolueno borboteado y secado a un reactor agitado, después de lo cual se añaden 1060 libras (482 kg) de un metilaluminoxano por ciento en peso (Albermarle Corporation, Baton Rouge, LA.). Se introducen en el reactor 947 libras (430 kg) de una solución al 2% en peso en tolueno de un compuesto catalizador de dicloruro de dimetil-sililbis(tetrahidroindenil)circonio y 600 libras (272 kg) de tolueno adicional. La solución precursora se agita luego a 80°F hasta 100°F (26,7 a 37,8°C) durante 1 hora. Mientras se agita la solución precursora anterior, se añaden lentamente 850 libras (386 kg) de sílice deshidratada a 600°C como se ha descrito arriba a la solución precursora y la mezcla se agita durante 30 min a 80°F hasta 100°F (26,7 a 37,8°C). Al final de los 30 minutos de agitación de la mezcla, se añaden 240 libras (109 kg) de una solución toluénica al 10% en peso de AS-990 (N,N-bis(2-hidroxietil)octadecilamina ($\text{C}_{18}\text{H}_{37}\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_2$) disponible como Kemamine AS-990 (de Witco Corporation, Memphis, Tennessee, junto con 10 libras adicionales (5,0 kg) de un lavado toluénico y el contenido del reactor se mezcla luego durante 30 min mientras se calienta a 175°F (79°C). Después de 30 min, se aplica vacío y la mezcla del catalizador se seca a 175°F (79°C) durante aproximadamente 15 horas para dar un polvo que fluye libremente. El peso final de catalizador era 1200 libras (544 kg) y tenía un % en peso de Zr de 0,35, y un % en peso de Al de 12,0".

En la Tabla 1 y en otros lugares de esta memoria, el "Catalizador C" es un catalizador soportado Ziegler-Natta preparado de acuerdo con la Patente US 4.302.566. Este catalizador se prepara en tres pasos. En el primer paso, sílice 955 de W.R. Grace & Co. deshidratada a 600°C se hace reaccionar con trietilaluminio (AlEt₃) a 60°C en isopentano, se elimina el disolvente y el producto resultante se seca. En el segundo paso, una solución de MgCl₂ y TiCl₃·1/3 AlCl₃ disuelto en THF se mezcla a 60°C con el producto formado en el primer paso, se elimina el disolvente y el producto resultante se seca para reducir la concentración de THF en el producto al intervalo de 0,13 a 0,15. En el tercer paso, el producto formado en el segundo paso se hace reaccionar con Et₂AlCl y Al(n-hexil)₃ a 60°C en isopentano, se elimina el disolvente y se seca el producto. La cantidad de Et₂AlCl utilizada en el tercer paso es tal que la ratio molar de Et₂AlCl/THF es 0,50. La cantidad de Al(n-hexil)₃ utilizada en el tercer paso es tal que la ratio molar de Al(n-hexil)₃/THF es 0,30.

Para cada polímero evaluado, se utilizó únicamente la DSC de primera fusión porque se cree que ésta es la más representativa del polímero tal como existe en el reactor que las curvas DSC de segunda fusión más convencionales. Las curvas DSC de segunda fusión pueden ser significativamente diferentes de las curvas DSC de primera fusión, mostrando típicamente temperaturas pico de fusión más bajas y un pico de fusión más neto. En los datos de la Tabla 2 que siguen, las curvas DSC se generaron con una tasa de aumento de temperatura de 10°C/minuto, y con una cantidad de muestra típica de 4,5 mg.

Tabla 1

Catalizador	Temp. Inicial Fusión (°C)	Temp. Pico Fusión (°C)	Índice de Fusión (dg/min, ASTM)	Densidad (g/cc, ASTM)
A	87,1	114,2	0,97	0,909
A	86,0	110,1	7,83	0,912
A	85,1	113,3	1,03	0,913
A	85,5	108,4	11,7	0,912
A	86,0	110,2	5,11	0,912
A	97,4	116,1	1,04	0,917
A	96,4	122,2	0,81	0,924
A	95,5	113,3	3,37	0,917
C	111,2	127,5	1,9	0,942
C	125,8	135,5	8,2	0,966
C	97,0	121,8	1,0	0,918
C	97,7	119,5	2,0	0,918
C	95,0	122,6	22	0,925
C	108,7	127,0	3,3	0,935
C	116,0	128,1	19	0,953
B	96,9	113,8	1,06	0,921
B	85,4	110,6	4,55	0,912

La línea de regresión era:

$$MIT = 763,4\rho - 1.7524 \ln(MI) - 606.09 \quad (15)$$

donde ρ representa la densidad del polímero (en unidades de g/cc, ASTM), y MI representa el índice de fusión, I_2 , del polímero (en unidades de dg/min, ASTM).

- 10 En algunas realizaciones, se utiliza la Ecuación 15 para determinar la temperatura seca de iniciación de la fusión (MIT) para polímeros distintos de los enumerados específicamente en la Tabla 1. En la Ecuación 15, no se emplea término alguno para dar cuenta del tipo específico de catalizador utilizado para producir el polímero. Esto es apropiado dado que se encontró que todas las combinaciones de tipo de polímero y catalizador para las cuales se realizaron medidas DSC se ajustaban a la correlación de la Ecuación 15. Sin embargo, se anticipa que polímeros
- 15 producidos por otros sistemas catalíticos (es decir, distintos de los Catalizadores A, B o C) pueden tener valores MIT que no se ajusten a la curva de regresión definida por la Ecuación 15.

Los inventores han codificado en una hoja de cálculo Excel el modelo de depresión de la temperatura de iniciación de la fusión arriba descrito que utiliza las Ecuaciones 4, 9, 10, y 11, para aplicación a la polimerización de polietileno con componentes gaseosos condensables típicos (olefinas C4, saturados C4, olefinas C6, saturados C6 e isopentano). Los parámetros de solubilidad para estos gases se obtuvieron del libro *Chemical Properties Handbook*® 1999, y se enumeran a continuación en la Tabla 2. Se obtuvo un valor para el parámetro de solubilidad de polietileno a partir de una media aritmética de varios valores que se enumeran para polietileno en el *Polymer Handbook*, 4ª edición.

25

Tabla 2 - Parámetros de Solubilidad

((cal/cm ³) ^{1/2})	
1-Buteno	6,717
n-Butano	7,062

ES 2 405 556 T3

$((\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2})$	
Isopentano	6,771
1-Hexeno	7,352
n-Hexano	7,323
Polietileno	7,95

5 La Tabla 3 muestra un cálculo ilustrativo, realizado utilizando el modelo de depresión de la temperatura de iniciación de la fusión codificado para un polímero del tipo producido por el Catalizador A, con un índice de fusión (MI) de 1,0 de dg/min (ASTM), y una densidad de 0,918 g/cc (ASTM), que se produce en un reactor de lecho fluido. El cálculo se basó en valores supuestos de concentraciones de gas diluyente condensable, temperatura, y presión (como se proporcionan en la tabla) que se cree son representativos del Catalizador A en operación comercial.

Tabla 3

Presión parcial de 1-hexeno (bar)	0,217
Presión parcial de isopentano (bar)	3,45
Temperatura del reactor, T_{rx} (°C)	85
Presión del reactor (bar)	21,7
Temp. pico de fusión del polímero, T_m^0 (°C)	115,86
Depresión del punto de fusión, D (°C)	13,00
Temp. pico de fusión reducida, T_m (°C)	102,86
Temp. de iniciación de la fusión, MIT (°C)	94,71
MIT reducida, MIT_R (°C)	81,71
ΔMIT , a $T_{rx} = 85$ °C (°C)	3,38

10 En el cálculo ilustrativo, se determinó la temperatura seca de iniciación de la fusión (MIT) para el polímero a partir de la correlación de la Ecuación 15. La depresión D del punto de fusión se determinó a partir de las Ecuaciones 4, 9, 10 y 11 (utilizando los valores indicados de temperatura y concentraciones de gas diluyente), y el valor calculado resultante era 13°C. Se determinó un valor de temperatura reducida de iniciación de la fusión MIT_R como la
 15 diferencia MIT - D, que producía un valor estimado de 81,71°C. Dado que este valor era más bajo que la temperatura del reactor (T_{rx}) de 85°C, el cálculo determinó por tanto que el sistema (este ejemplo) estaba operando con un valor positivo de ΔMIT igual a 3,38°C. Dado que dicho valor era más bajo que el intervalo limitante de valores ΔMIT que se aplican para el Catalizador A (5 a 6°C), podría esperarse que el sistema del reactor operase en las
 20 condiciones anteriores sin pegajosidad excesiva de la resina en el lecho fluidizado y, por consiguiente, sin tendencia incrementada a eventos de discontinuidad tales como formación de capa, aterronamiento o ensuciamiento de la placa distribuidora causado por la excesiva pegajosidad.

Realizaciones del método de inventiva que utilizan el modelo de depresión MIT arriba descrito permiten la asociación de las propiedades de la resina y las condiciones operativas del reactor para predecir las condiciones operativas en las cuales puedan evitarse eventos de discontinuidad debidos a pegajosidad de la resina durante las puestas en
 25 marcha así como durante la operación en estado estacionario. Estas realizaciones permiten también que las tasas de producción del reactor se maximicen en condiciones seguras al tiempo que se minimiza el potencial para eventos de discontinuidad, y permiten maximizar las tasas de producción (es decir, proceder con las combinaciones máximas de temperatura del reactor e ICA) evitando al mismo tiempo las condiciones (o combinaciones de condiciones) en el reactor que pudieran conducir a una pegajosidad y eventos de discontinuidad excesivos. Estas realizaciones utilizan
 30 únicamente datos de proceso y propiedades de la resina disponibles con facilidad, y pueden ser implementadas fácilmente en las propias plantas, sea por sistemas de control de procesos en línea (es decir, por procesamiento de los datos relevantes en un procesador que se ha programado para implementar el método y los cálculos de inventiva, o pueden implementarse fuera de la línea utilizando hojas de cálculo disponibles.

35 Se contemplan diversas modificaciones (o mejoras) de los ejemplos descritos del método de inventiva:

se pueden emplear otras correlaciones de solubilidad para condensación y comonomeros;

se pueden emplear otros métodos para predecir (posiblemente de modo más exacto) las solubilidades mutuas en sistemas de componentes múltiples;

se pueden emplear valores mejorados de entalpía de fusión (ΔH_u) para dar cuenta de la variación de ΔH_u con la densidad del polímero. (Se ha confirmado en la bibliografía que ΔH_u es función de la densidad del polímero); y

se pueden utilizar datos de dilatometría para predecir (posiblemente de modo más exacto) las fracciones en volumen de polímero y diluyente.

Los inventores han apreciado la importancia de los compuestos isómeros (isómeros de comonómeros) presentes en los reactores de polimerización en lecho fluido, en la monitorización y opcionalmente también el control de las reacciones de polimerización que tienen lugar en los reactores (v.g., reacciones de polimerización de polietileno en las condiciones de polimerización de catalizadores de metaloceno). Tales compuestos isómeros son relativamente inertes y se acumulan significativamente en los reactores comerciales provistos con sistemas de recuperación. (Los isómeros del comonómero se observan raramente en cualquier cantidad sustancial en plantas piloto que no operen con sistemas de recuperación.) Dado que estos isómeros pueden estar presentes en cantidades sustanciales en los sistemas de reacción comerciales, los mismos pueden tener un impacto sustancial sobre la depresión D del punto de fusión y la temperatura reducida de iniciación de la fusión MIT_R. Realizaciones preferidas de la invención reconocen y dan cuenta del impacto de los isómeros acumulados sobre la depresión D del punto de fusión, y los valores resultantes de MIT_R y Δ MIT. Los procedimientos para remediar los efectos de los isómeros acumulados (tales como venteo controlado del reactor como se describe más adelante) se implementan también preferiblemente.

Los inventores han considerado datos de composición por cromatografía de gases para isómeros en al menos un reactor comercial de polimerización de polietileno en fase gaseosa que operaba con un catalizador sustancialmente equivalente al Catalizador A. Los datos se analizaron para caracterizar por separado el comonómero 1-hexeno y los isómeros C6 y C6+ del comonómero en muestras de gas de reciclo del reactor. Los datos indicaban que se obtenían concentraciones de isómero tan altas como 2,5% molar (del gas total del reactor) en el sistema del reactor, lo que era sustancialmente mayor que la concentración aproximada de 1 a 1,5% molar de 1-hexeno solo. Adicionalmente, a estos niveles, los isómeros propiamente dichos (con exclusión del comonómero) producían una depresión incrementada de la MIT igual a 4°C, lo que representa un impacto muy significativo en las operaciones comerciales, con inclusión de la tendencia para formación de capa. Los inventores esperan que concentraciones de isómeros mayores que 2,5% molar podían tener un impacto correspondientemente mayor en el grado estimado de depresión de la MIT, y por tanto sobre la probabilidad de formación de capa, si se dejara continuar la acumulación de isómeros hasta que se alcanzaran tales concentraciones.

Se contempla que la temperatura seca de iniciación de la fusión (o una versión seca de resina de polímero que se produzca por polimerización) empleada en diversas realizaciones de la invención puede determinarse o definirse en cualquiera de cierto número de modos diferentes. Por ejemplo, en algunas realizaciones, es una temperatura pico de fusión en polímero determinada a partir de una medida de primera o segunda fusión DSC. En otras realizaciones, se trata de una Temperatura Inicial de Sellado del polímero medida sobre una muestra de film de resina (por ejemplo, una temperatura de iniciación del sellado por calentamiento como se describe en la Publicación de Solicitud de Patente PCT Número WO 2005/113615 arriba citada), una Temperatura de Iniciación de la Adhesividad de la resina en Caliente (por ejemplo, una temperatura de iniciación de la adhesividad en caliente como se describe en el Número de Publicación de Solicitud PCT WO 2005/113615 arriba citado), una temperatura seca de pegado del polímero granular en un lecho fluido, una Temperatura de Iniciación de la Fusión (MIT) determinada gráficamente como el comienzo de la fusión rápida en una curva de primera o segunda fusión DSC, o una temperatura seca de pegado a la cual comienza a producirse aglomeración o ensuciamiento de cualquier superficie de la vasija del reactor operando el reactor a presión y velocidad del gas normales pero en presencia de nitrógeno sustancialmente puro en lugar de los componentes gaseosos presentes realmente en el reactor durante la reacción, o la temperatura a la cual se produce una caída de al menos 50% en la anchura de banda de una lectura DP del lecho, lo que sea más bajo, donde "lectura DP del lecho" denota la diferencia de presión medida entre el fondo y el extremo superior del lecho fluido. Cualquiera que sea el método empleado para determinar una temperatura de iniciación de la fusión, se recomienda utilizar un método coherente a todo lo largo de los cálculos, y límites apropiados para Δ MIT (límites que se aplican a la temperatura particular de iniciación de la fusión que se emplee) establecidos, preferiblemente por experiencia de operación real. En la práctica, los valores límite de Δ MIT son típicamente aquellos valores que están correlacionados con una tendencia incrementada a la formación de capa, el aterronamiento, y/o el ensuciamiento de la placa distribuidora.

Métodos y sistemas específicos para inferir la pegajosidad del polímero por cálculo de la depresión de la curva de fusión han sido descritos en esta memoria. Sin embargo, se contempla también que la depresión D de la curva de fusión puede determinarse o estimarse por cualquiera de cierto número de maneras diferentes; por ejemplo, por vías

que no hacen uso de la Ecuación de Flory, o que utilizan correlaciones para la solubilidad de los componentes gaseosos diluyentes en la resina distintas de las presentadas en los ejemplos. Los inventores contemplan que pueden emplearse constructivamente otros métodos de este tipo. Por ejemplo, se puede emplear un método que incluya estimaciones técnicas razonables de las solubilidades del gas diluyente y la depresión resultante de la curva de fusión del polímero. En realizaciones preferidas de la invención, todos los componentes condensables que están presentes en cantidades significativas en la corriente de gas de reciclo (con inclusión de los isómeros del comonómero) se miden y el paso de determinación de un grado estimado de depresión de la MIT da cuenta de tales componentes condensables significativos. Los componentes significativos deberían incluir el o los isómeros de cada comonómero presente (v.g., cada comonómero que sea un isómero de C₆, o cada comonómero que sea una α -olefina C₃-C₁₀). Se espera que algunas realizaciones de la invención utilicen un valor de concentración de isómero grueso para determinar un grado estimado de depresión de la MIT que da cuenta de las contribuciones de todos los isómeros presentes en concentraciones significativas. Se espera que la consideración exacta de los isómeros en la determinación del grado estimado de depresión de la MIT proporcione beneficios directos en muchas, si no todas, las realizaciones de la invención, con inclusión de aquéllas que generan valores de temperatura reducida de la iniciación de la fusión (o valores Δ MIT) basados en parámetros medios del lecho de las reacciones en estado estacionario y utilizan los mismos para caracterizar y controlar las reacciones en estado estacionario, y aquéllos que generan valores de la temperatura reducida de iniciación de la fusión (o valores Δ MIT) basados en parámetros de reacción instantáneos y utilizan los mismos para caracterizar y controlar las reacciones durante las transiciones de reacción.

Una acción de control específica para remediar el impacto de los isómeros (de los comonómeros) sobre la Δ MIT consiste en ventear los isómeros del sistema reactor/reciclo. Los isómeros venteados pueden ventearse a la antorcha o a un sistema de recuperación separado del sistema de reactor/reciclo del reactor. Como es bien conocido por los expertos en la técnica, el venteo directo del gas de reciclo a la antorcha es posible, pero probablemente está lejos de ser óptima. Un punto preferido para extracción de un venteo es la corriente de gas que sale del sistema de venteo de la resina. Un venteo de gas de esta localización contiene una concentración relativamente alta de isómeros (hasta 50% en peso), y una concentración relativamente baja de etileno. Dependiendo de los diseños específicos, otros sistemas de reactor con otras configuraciones de descarga de producto, venteo y sistemas de recuperación pueden tener puntos de venteo preferidos diferentes.

Se describen a continuación ejemplos de reacciones en escala comercial (v.g., reacciones de polimerización en lecho fluidizado y fase gaseosa en escala comercial) que pueden monitorizarse y opcionalmente controlarse también de acuerdo con la invención. Algunas de tales reacciones pueden tener lugar en un reactor que tenga la geometría del Reactor 10 de la Figura 1. En diferentes realizaciones de la invención, la eficiencia de cualquiera de una diversidad de reactores diferentes se monitoriza y se controla también opcionalmente de acuerdo con la invención.

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

En otras realizaciones, un reactor se monitoriza y opcionalmente se controla también de acuerdo con la invención mientras opera para efectuar la polimerización utilizando cualquiera de una diversidad de diferentes procesos (v.g., procesos en lodo, o en fase gaseosa). Por ejemplo, el reactor puede ser un reactor de lecho fluidizado que opera para producir polímeros poliolefinicos por un proceso de polimerización en fase gaseosa. Este tipo de reactor y medios para la operación de un reactor de esta clase son bien conocidos. En la operación de tales reactores para efectuar procesos de polimerización en fase gaseosa, el medio de polimerización puede estar agitado mecánicamente o fluidizado por el flujo continuo del monómero gaseoso y el diluyente.

En algunas realizaciones, una reacción de polimerización que es un proceso continuo en fase gaseosa (v.g., un proceso en lecho fluido) se monitoriza y opcionalmente se controla también de acuerdo con la invención. Un reactor de lecho fluidizado para efectuar un proceso de este tipo comprende típicamente una zona de reacción y una zona denominada de reducción de la velocidad. La zona de reacción comprende un lecho de partículas de polímero en crecimiento, partículas de polímero formadas y una cantidad menor de partículas de catalizador fluidizadas por el flujo continuo del monómero gaseoso y el diluyente para eliminar el calor de polimerización a través de la zona de reacción. Opcionalmente, algo de los gases recirculados puede enfriarse y comprimirse para formar líquidos que aumentan la capacidad de eliminación de calor de la corriente gaseosa circulante cuando se readmite a la zona de reacción. A este método de operación se hace referencia como "modo condensado". Una tasa adecuada de flujo de gas puede determinarse fácilmente por experimentación simple. La compensación de monómero gaseoso para la corriente de gas circulante se realiza a una tasa igual a la tasa a la que el producto polímero particulado y el monómero asociado al mismo se retiran del reactor y la composición del gas que pasa a través del reactor se ajusta para mantener una composición gaseosa esencialmente en estado estacionario en la zona de reacción. El gas que sale de la zona de reacción se hace pasar a la zona de reducción de la velocidad en la que se eliminan las partículas arrastradas. Las partículas arrastradas más finas y el polvo pueden separarse en un ciclón y/o filtro fino. El gas se comprime en un compresor y se hace pasar a través de un cambiador de calor en el cual es absorbido el calor de polimerización, y se devuelve luego a la zona de reacción.

La temperatura del reactor (T_{rx}) del proceso en lecho fluido se ajusta normalmente a la temperatura máxima que es factible, dada la pegajosidad o las características de sinterización del polímero en el lecho fluido. Aunque no existe ningún método reconocido generalmente para el establecimiento del límite superior de la temperatura del reactor, se cree que el límite superior está relacionado con la temperatura de sinterización del producto polímero. El presente método proporciona un medio cuantitativo para ajustar los límites de temperatura, basado en la MIT_R (la temperatura a la cual se espera que tenga lugar el comienzo de la fusión en el reactor). El límite superior de la temperatura del reactor se ajusta preferiblemente por el valor limitante de ΔMIT , arriba definido. El valor limitante de ΔMIT , como se define en esta memoria, es la cantidad máxima en la cual la temperatura del reactor puede exceder del valor MIT_R sin inducir una pegajosidad excesiva en el producto.

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

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

Una reacción monitorizada y opcionalmente controlada también de acuerdo con algunas realizaciones de la invención puede producir homopolímeros de olefinas (v.g., homopolímeros de etileno), y/o copolímeros y terpolímeros de olefinas, particularmente etileno, y al menos otra olefina. Las olefinas, por ejemplo, pueden contener de 2 a 16 átomos de carbono en una realización; y en otra realización, etileno y un comonómero que comprende de 3 a 12 átomos de carbono en otra realización; y etileno y un comonómero que comprende de 4 a 10 átomos de carbono en otra realización adicional; y etileno y un comonómero que comprende de 4 a 8 átomos de carbono en

otra realización adicional. Una reacción monitorizada y opcionalmente controlada también de acuerdo con la invención puede producir polietilenos. Tales polietilenos pueden ser homopolímeros de etileno e interpolímeros de etileno y al menos una α -olefina en donde el contenido de etileno es al menos aproximadamente 50% en peso de los monómeros totales implicados. Olefinas ilustrativas que pueden utilizarse en realizaciones de la invención son etileno, propileno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 1-hepteno, 1-octeno, 4-metilpent-1-eno, 1-deceno, 1-dodeceno y 1-hexadeceno. Son utilizables también en esta memoria polienos tales como 1,3-hexadieno, 1,4-hexadieno, ciclopentadieno, dicitopentadieno, 4-vinilciclohex-1-eno, 1,5-ciclooctadieno, 5-vinilideno-2-norborneno y 5-vinil-2-norborneno, y olefinas formadas in situ en el medio de polimerización. Cuando las olefinas se forman in situ en el medio de polimerización, puede tener lugar la formación de poliolefinas que contienen 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 a cualquier nivel con el monómero de etileno o propileno que conduzca a la incorporación porcentual en peso deseada del comonómero en la resina acabada. En una realización de producción de polietileno, el comonómero está presente con etileno en un intervalo de ratio molar en la fase gaseosa que va desde 0,0001 (comonómero:etileno) a 50, y desde 0,0001 a 5 en otra realización, y desde 0,0005 a 1,0 en otra realización adicional, y desde 0,001 a 0,5 en otra realización adicional. Expresada en términos absolutos, en la fabricación de polietileno, la cantidad de etileno presente en el reactor de polimerización puede ascender hasta 1000 atmósferas de presión en una realización, y hasta 500 atmósferas de presión en otra realización, y hasta 100 atmósferas de presión en otra realización adicional, y hasta 50 atmósferas en otra realización adicional, y hasta 10 atmósferas en otra realización adicional.

A menudo se utiliza hidrógeno gaseoso en la polimerización de olefinas para controlar las propiedades finales de la poliolefina. Para algunos tipos de sistemas catalíticos, se sabe que las concentraciones (o presiones parciales) crecientes de hidrógeno pueden alterar el peso molecular o el índice de fusión (MI) de la poliolefina generada. Así pues, el MI puede estar influido por la concentración de hidrógeno. La cantidad de hidrógeno en la polimerización puede expresarse como una ratio molar con relación al monómero total polimerizable, por ejemplo, etileno, o una mezcla de etileno y hexeno o propileno. La cantidad de hidrógeno utilizada en algunos procesos de polimerización es una cantidad necesaria para alcanzar el MI (o peso molecular) deseado de la resina poliolefínica final. En una realización, la ratio molar en la fase gaseosa de hidrógeno a monómero total (H_2 :monómero) es mayor que 0,00001. La ratio molar es mayor que 0,0005 en otra realización, mayor que 0,001 en otra realización adicional, menor que 10 en otra realización adicional, menor que 5 en otra realización adicional, menor que 3 en otra realización adicional, y menor que 0,10 en otra realización adicional, en donde un intervalo deseable puede comprender cualquier combinación de cualquier límite superior de ratio molar con cualquier límite inferior de ratio molar descrito en esta memoria. Expresado de otro modo, la cantidad de hidrógeno en el reactor en cualquier momento puede llegar a ser hasta 10 ppm en una realización, o hasta 100 ó 3000 ó 4000 ó 5000 ppm en otras realizaciones, o entre 10 ppm y 5000 ppm en otra realización adicional, o entre 500 ppm y 2000 ppm en otra realización.

Un reactor monitorizado y opcionalmente controlado también de acuerdo con algunas realizaciones de la invención puede ser un elemento de un reactor escalonado que emplee dos o más reactores en serie, en donde un reactor puede producir, por ejemplo, un componente de peso molecular alto y otro reactor puede producir un componente de peso molecular bajo.

Un reactor monitorizado y opcionalmente controlado también de acuerdo con la invención puede implementar un proceso en fase de lodo o fase gaseosa en presencia de un sistema catalizador de tipo metaloceno de ligando voluminoso y ausencia de, o esencialmente exento de, cualesquiera agentes de barrido, tales como trietilaluminio, trimetilaluminio, tri-isobutilaluminio y tri-n-hexilaluminio, y cloruro de dietil-aluminio, y dibutilcinc. Por "esencialmente exento", se entiende que estos compuestos no se añaden deliberadamente al reactor o a ninguno de los componentes del reactor, y si están presentes, se encuentran en proporción inferior a 1 ppm en el reactor.

Un reactor monitorizado y opcionalmente controlado también de acuerdo con la invención puede emplear uno o más catalizadores combinados con hasta 10% en peso de un compuesto 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 de los Grupos 5-13. En otras realizaciones, se alimenta al reactor una solución del compuesto metal-ácido graso. En otras realizaciones, el compuesto metal-ácido graso se mezcla con el catalizador y se alimenta al reactor por separado. Estos agentes pueden mezclarse con el catalizador o pueden alimentarse al reactor en una solución, un lodo, o como un sólido (preferiblemente en forma de polvo) con o sin el sistema catalizador o sus componentes.

En un reactor monitorizado y opcionalmente controlado también de acuerdo con algunas realizaciones de la invención, el o los catalizadores soportados pueden combinarse con activadores y pueden combinarse por volteo en tambor y/u otros medios adecuados, con hasta 2,5% en peso (referido al peso de la composición de catalizador) de

un agente antiestático, tal como una amina etoxilada o metoxilada, un ejemplo de las cuales es Kemamine AS-990 (ICI Specialties, Bloomington Delaware). Otras composiciones antiestáticas incluyen la familia de compuestos Octastat, más específicamente Octastat 2000, 3000, y 5000.

- 5 Pueden añadirse compuestos metal-ácido graso y agentes antiestáticos como lodos densos, soluciones, o sólidos (preferiblemente en forma de polvo) como alimentaciones separadas al reactor. Una ventaja de este método de adición es que el mismo permite el ajuste en línea del nivel del aditivo.

- 10 Ejemplos de polímeros que pueden producirse de acuerdo con la invención incluyen los siguientes: homopolímeros y copolímeros de alfa-olefinas C2-C18; poli(cloruros de vinilos, cauchos etileno-propileno (EPRs); cauchos etilenopropileno-dieno (EPDMs); poliisopreno; poliestireno; polibutadieno; polímeros de butadieno copolimerizado con estireno; polímeros de butadieno copolimerizado con isopreno; polímeros de butadieno con acrilonitrilo; polímeros de isobutileno copolimerizado con isopreno; cauchos etileno-buteno y cauchos etileno-buteno-dieno; y policloropreno; homopolímeros y copolímeros de norborneno con una o más alfa-olefinas C2-C18; y terpolímeros de
15 una o más alfa-olefinas C2-C18 con un dieno.

- Monómeros que pueden estar presentes en un reactor monitorizado y opcionalmente controlado también de acuerdo con la invención incluyen uno o más de: alfa-olefinas C2-C18 tales como etileno, propileno, y opcionalmente al menos un dieno, por ejemplo, hexadieno, dicitopentadieno, octadieno con inclusión de metiloctadieno (v.g., 1-metil-
20 1,6-octadieno y 7-metil-1,6-octadieno), norbornadieno, y etilideno-norborneno; y monómeros fácilmente condensables, por ejemplo, isopreno, estireno, butadieno, isobutileno, cloropreno, acrilonitrilo, y olefinas cíclicas tales como norbornenos.

- La polimerización en lecho fluidizado puede monitorizarse y opcionalmente controlarse también de acuerdo con algunas realizaciones de la invención. La reacción puede ser cualquier tipo de reacción de polimerización fluidizada y puede efectuarse en un solo reactor o en reactores múltiples tales como dos o más reactores en serie.
25

- En diversas realizaciones, cualquiera de muchos tipos diferentes de catalizadores de polimerización puede utilizarse en un proceso de polimerización monitorizado y opcionalmente controlado también de acuerdo con la presente invención. Puede utilizarse un solo catalizador, o se puede utilizar una mixtura de catalizadores, en caso deseado. El catalizador puede ser soluble o insoluble, soportado o no soportado. El mismo puede ser un prepolímero, secado por pulverización con o sin una carga, un líquido, o una solución, lodo/suspensión o dispersión. Estos catalizadores se utilizan con cocatalizadores y promotores bien conocidos en la técnica. Típicamente, éstos son alquilaluminios, haluros de alquilaluminio, hidruros de alquilaluminio, así como aluminoxanos. Para propósitos ilustrativos únicamente, ejemplos de catalizadores adecuados incluyen catalizadores Ziegler-Natta, catalizadores basados en cromo, catalizadores basados en vanadio (v.g., oxicloriguro de vanadio y acetilacetato de vanadio), catalizadores de metaloceno y otros catalizadores mono-sitio o parecidos a mono-sitio, formas catiónicas de haluros metálicos (v.g., trihaluros de aluminio), iniciadores aniónicos (v.g., butil-litios), catalizadores de cobalto y mixturas de los mismos, catalizadores de níquel y mixturas de los mismos, catalizadores de metales de las tierras raras (es decir, aquéllos que contienen un metal que tiene un número atómico en la Tabla Periódica de 57 a 103), tales como compuestos de cerio, lantano, praseodimio, gadolinio y neodimio.
30
35
40

- En diversas realizaciones, una reacción de polimerización monitorizada y opcionalmente controlada también de acuerdo con la invención puede emplear otros aditivos, tales como (por ejemplo) partículas inertes particuladas.
45

Debe entenderse que, si bien se ilustran y se describen en esta memoria algunas realizaciones de la presente invención, la invención no debe considerarse limitada a las realizaciones específicas descritas y representadas.

REIVINDICACIONES

1. Un método, que incluye los pasos de:
- 5 (a) durante una reacción de polimerización en un reactor de lecho fluido que produce una resina de polímero, medir parámetros de la reacción que incluyen al menos la temperatura del reactor, al menos una propiedad de resina de la resina de polímero, y concentración de gas diluyente condensable en el reactor; en donde el gas diluyente condensable incluye al menos un agente de condensación inducida, al menos un comonomero, y al menos un isómero del comonomero;
- 10 (b) a partir de la al menos una propiedad de la resina, y utilizando una correlación predeterminada entre la temperatura de fusión de la resina y dicha al menos una propiedad de la resina, determinar una temperatura seca de iniciación de la fusión de una versión seca de resina de polímero, en donde la temperatura seca de iniciación de la fusión es una temperatura a la cual se espera que comience a fundir la versión seca de la resina de polímero; y
- 15 (c) utilizar durante la reacción un modelo de depresión de la temperatura de iniciación de la fusión para determinar, en una modalidad en línea, a partir de al menos uno de los parámetros medidos en el paso (a) y el valor de la temperatura seca de iniciación de la fusión, una temperatura reducida de iniciación de la fusión para la resina de polímero en presencia del al menos un gas diluyente condensable, en donde la temperatura reducida de iniciación de la fusión es una temperatura a la cual se espera que la resina de polímero comience a fundir en presencia del gas diluyente condensable en el reactor, identificando dicho modelo de depresión de la temperatura de iniciación de la fusión un grado estimado de depresión de la temperatura seca de iniciación de la fusión debido a la presencia del diluyente con la resina de polímero.
- 20 2. El método de la reivindicación 1, en donde el modelo de depresión de la temperatura de iniciación de la fusión implementa la Ecuación de Flory.
3. El método de una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde la correlación predeterminada se determina al menos en parte por medidas de calorimetría de barrido diferencial sobre una serie de muestras secas de resina de polímero.
- 30 4. El método de una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el paso (a) incluye los pasos de medir la densidad y el índice de fusión de la resina de polímero, una concentración de al menos un agente de condensación inducida, una concentración de al menos un comonomero, y una concentración de al menos un isómero del comonomero en el reactor.
- 35 5. El método de una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el paso (b) incluye el paso de acceder al menos a una tabla de consulta preparada de acuerdo con la correlación predeterminada.
- 40 6. El método de una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el paso (c) incluye el paso de acceder al menos a una tabla de consulta preparada de acuerdo con el modelo de depresión de la temperatura de iniciación de la fusión.
- 45 7. El método de una cualquiera de las reivindicaciones 1-5, en donde el paso (c) incluye el paso de procesar dicho al menos uno de los parámetros medidos en el paso (a) y el valor de la temperatura seca de iniciación de la fusión en un procesador programado para implementar el modelo de depresión de la temperatura de iniciación de la fusión.
- 50 8. El método de una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde los pasos (a)-(c) se realizan repetidamente durante la reacción para generar una secuencia de valores de temperatura reducida de iniciación de la fusión, y que incluye también el paso de:
- 55 utilizar valores de la temperatura reducida de iniciación de la fusión en la secuencia para controlar la reacción.
9. El método de una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que incluye también el paso de:
- 60 (d) determinar en una modalidad en línea un valor de temperatura indicativo de la pegajosidad de la resina en el reactor, a partir de la temperatura reducida de iniciación de la fusión determinada en el paso (c) y un valor actual de la temperatura del reactor.

10. El método de la reivindicación 10, en donde el valor de temperatura generado en el paso (d) es un valor de temperatura ΔMIT que es al menos sustancialmente igual a $Trx - MIT_R$, donde Trx es el valor actual de la temperatura del reactor, y MIT_R es la temperatura reducida de iniciación de la fusión determinada en el paso (c).
- 5 11. El método de la reivindicación 9 ó 10, en donde los pasos (a)-(d) se realizan repetidamente durante la reacción para generar una secuencia de valores de temperatura indicativos de pegajosidad de la resina en el reactor, incluyen también dicho método el paso de:
- 10 (e) controlar la reacción en respuesta a al menos algunos de los valores de temperatura indicativos de pegajosidad de la resina en el reactor.
12. El método de la reivindicación 11, en donde la reacción es una reacción de polimerización de polietileno, el valor de temperatura generado en cada repetición del paso (d) es un valor de temperatura, ΔMIT , que es al menos sustancialmente igual a $Trx - MIT_R$, donde Trx es un valor actual de temperatura en el reactor y MIT_R es la temperatura reducida de iniciación de la fusión determinada en el paso (c), y el paso (e) controla la reacción en un esfuerzo para mantener un valor actual de ΔMIT en un intervalo de temperatura predeterminado.
- 15 13. El método de una cualquiera de las reivindicaciones 9-12, que incluye también el paso de:
- 20 (e) controlar la reacción en respuesta al valor de temperatura generado en el paso (d).
14. El método de la reivindicación 13, en donde el paso (e) incluye el paso de controlar la reacción en un esfuerzo para prevenir la aparición de pegajosidad excesiva de la resina en el reactor.
- 25 15. El método de la reivindicación 13, en donde el paso (e) incluye el paso de controlar la reacción en un esfuerzo para maximizar la tasa de producción del reactor mientras se previene la aparición de pegajosidad excesiva de la resina en el reactor.
- 30 16. El método de la reivindicación 1, en donde la reacción polimeriza etileno y dicho al menos un comonómero en presencia de un catalizador seleccionado de un grupo constituido por catalizadores Ziegler-Natta, o de cromo, óxido de cromo, $AlCl_3$, cobalto, hierro, paladio, y metaloceno.
- 35 17. El método de una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde la resina de polímero es polietileno y cada uno de dichos comonómeros es una alfa-olefina C_3-C_{10} .
- 40 18. El método de una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde la resina de polímero es una poliolefina.
19. El método de una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde la resina de polímero es polietileno.
20. El método de una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el paso (a) incluye el paso de medir al menos una propiedad media del lecho de la resina de polímero durante la reacción de polimerización.
- 45 21. El método de una cualquiera de las reivindicaciones 1-19, en donde el paso (a) incluye el paso de medir al menos una propiedad instantánea de al menos uno de los parámetros de la reacción de polimerización durante dicha reacción de polimerización.
- 50 22. El método de una cualquiera de las reivindicaciones 1-19, en donde el paso (a) incluye el paso de medir al menos la temperatura instantánea del reactor y la concentración instantánea de al menos un gas diluyente condensable en el reactor durante dicha reacción de polimerización.

Figura 1 – Sistema de Reacción de Lecho Fluidizado

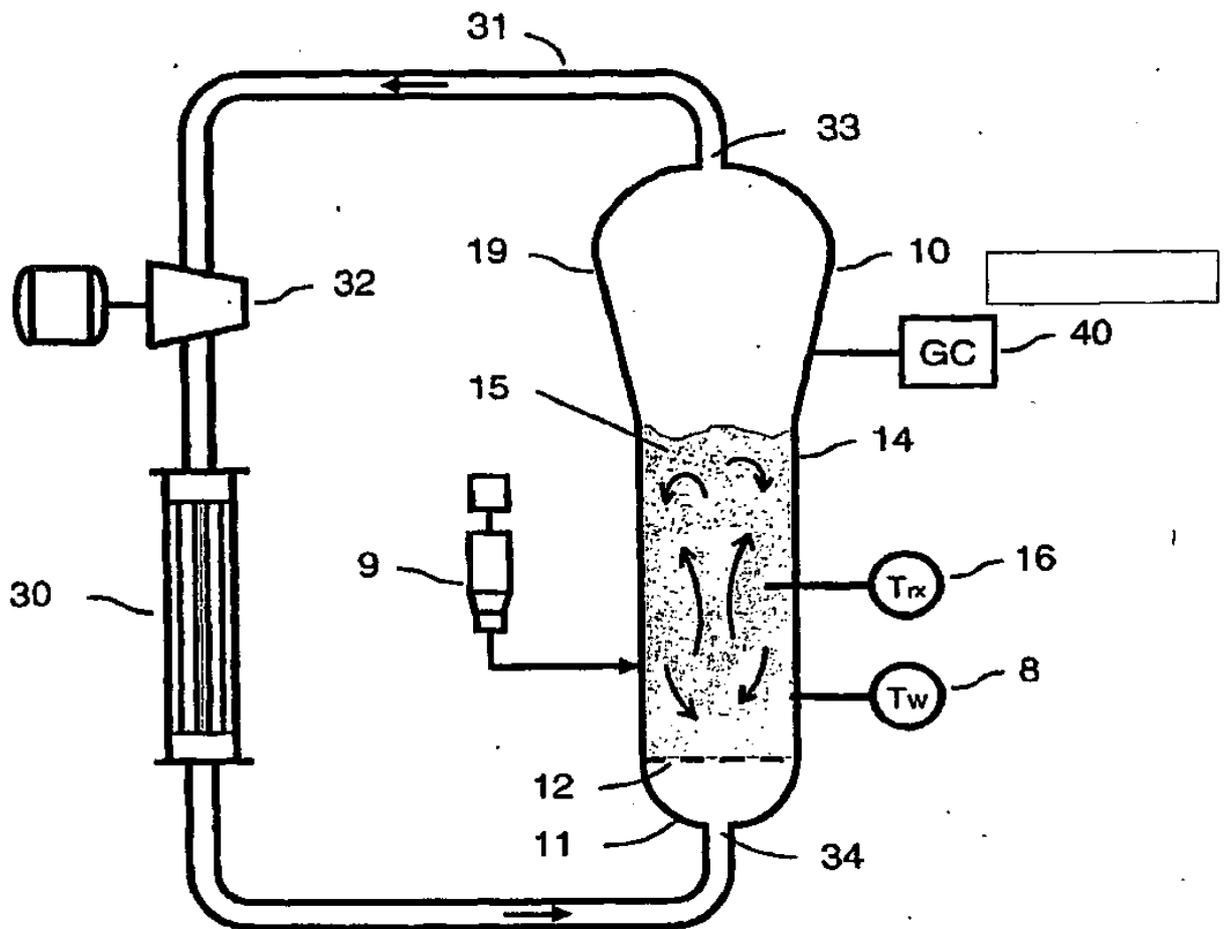


Figura 2 – Proceso para Monitorización y Control de la Pegajosidad del Reactor

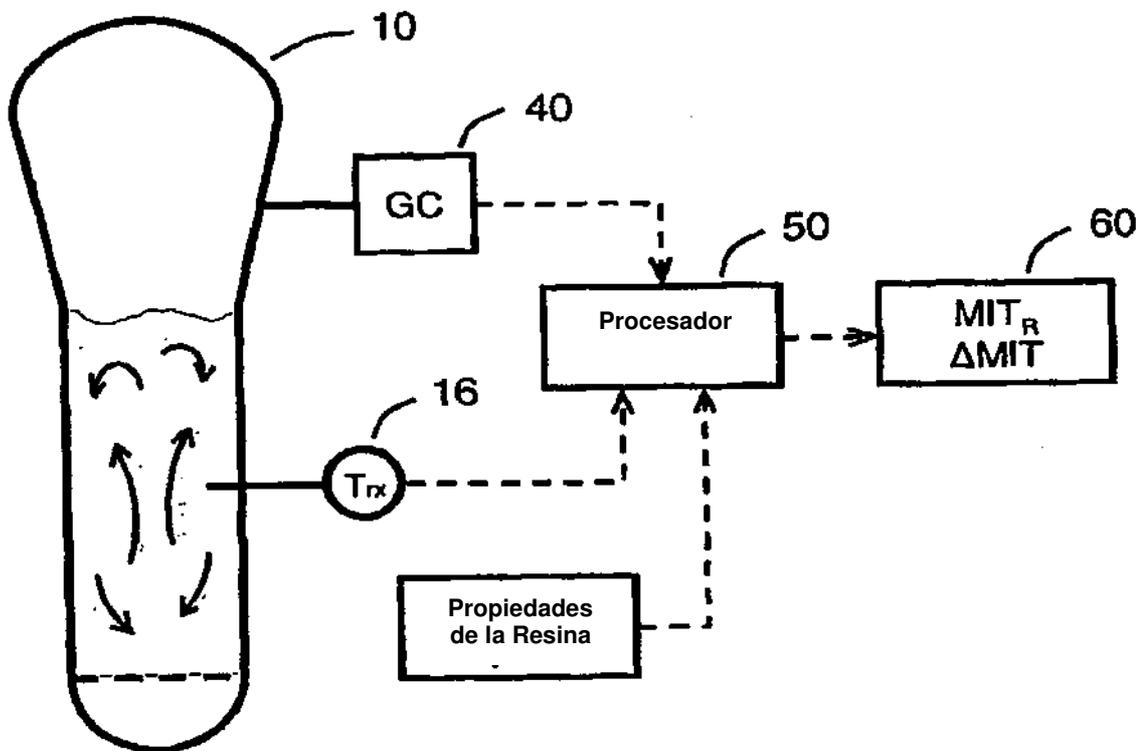


Figura 3 – Curva DSC de Primera Fusión

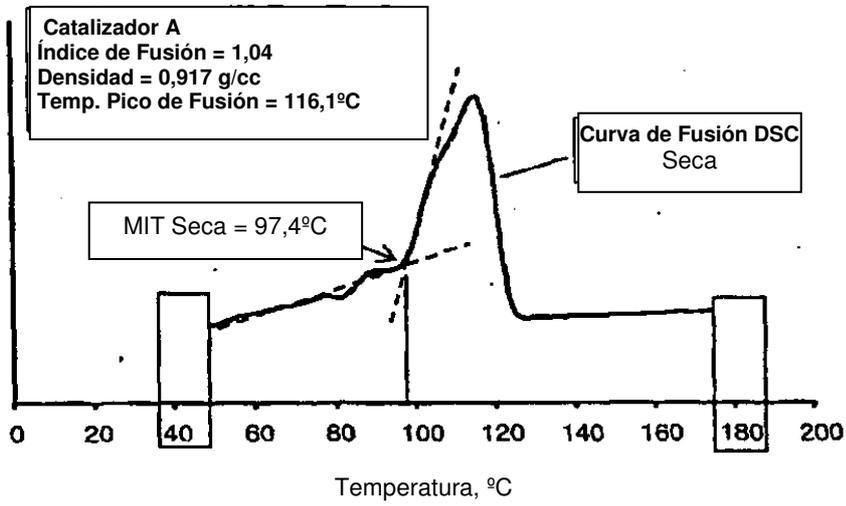


Figura 4 – MIT Desplazada (MIT_R)

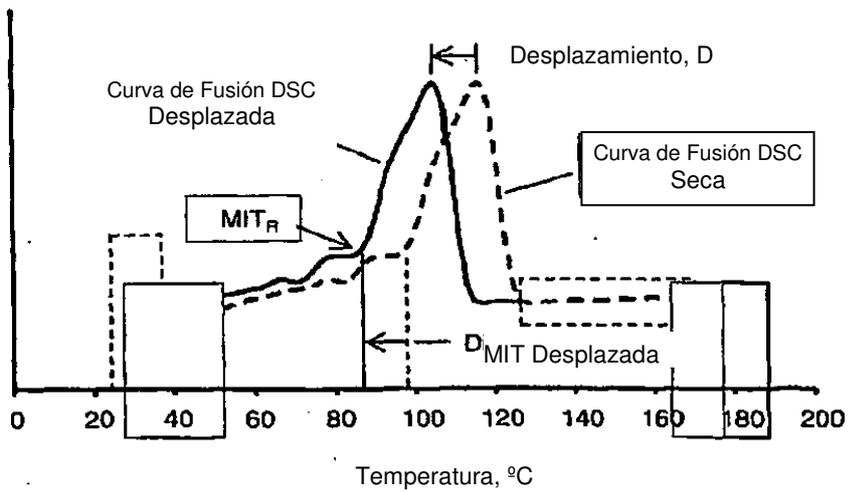


Figura 5 – ΔMIT

