

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 580 162**

51 Int. Cl.:

**C08F 2/00** (2006.01)

**C08F 210/16** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **04.11.2008** **E 08847638 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **13.04.2016** **EP 2207814**

54 Título: **Procedimiento de optimización de la transición de una calidad de polímero a otra**

30 Prioridad:

**05.11.2007 EP 07120023**

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

**19.08.2016**

73 Titular/es:

**TOTAL RESEARCH & TECHNOLOGY FELUY  
(100.0%)**

**Zone Industrielle C  
7181 Seneffe, BE**

72 Inventor/es:

**LEWALLE, ANDRÉ**

74 Agente/Representante:

**CARPINTERO LÓPEZ, Mario**

**Observaciones :**

**Véase nota informativa (Remarks) en el folleto original publicado por la Oficina Europea de Patentes**

**ES 2 580 162 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**

Procedimiento de optimización de la transición de una calidad de polímero a otra

La presente invención se refiere a la polimerización en suspensión de monómeros de olefina en un reactor de bucle y a un modelo para la determinación y la optimización de los cambios en las condiciones de operación que necesitan ser aplicadas cuando se cambia de una calidad de polímero a otra.

Primeramente, el polietileno de alta densidad (HDPE) era producido mediante polimerización de adición llevada a cabo en un líquido que era un disolvente para el polímero resultante. Ese procedimiento fue reemplazado rápidamente por la polimerización en condiciones de suspensión de acuerdo con Ziegler o Phillips. Más específicamente la polimerización en suspensión se llevaba a cabo continuamente en un reactor de bucle de tubo. Se formaba un efluente de polimerización que era una suspensión de sólidos de polímero en partículas suspendidos en un medio líquido, generalmente el diluyente de reacción y el monómero no reaccionado (véase, por ejemplo el documento US-A-2.285.721). Fue necesario separar el polímero y el medio líquido que comprende un diluyente inerte y los monómeros sin reaccionar, sin exponer el medio líquido a la contaminación para que dicho medio líquido pudiera ser reciclado a la zona de polimerización con mínima o ninguna purificación. Como se describe en el documento US-A-3.152.872, se recogió una suspensión de polímero y el medio líquido en uno o más tramos de sedimentación del reactor de bucle de suspensión desde los cuales la suspensión se descargaba periódicamente a una cámara de evaporación instantánea funcionando así de forma discontinua.

Los sistemas de doble bucle son bastante deseables, ya que ofrecen la posibilidad de preparar poliolefinas altamente adaptadas, proporcionando diferentes condiciones de polimerización en cada reactor, generalmente cambiando la cantidad de hidrógeno y de comonómero de un reactor al otro. Además, los sistemas de bucle doble permiten un tiempo de residencia mucho mayor acumulado del catalizador en las zonas de reacción que los sistemas de reactores individuales, mejorando de este modo el rendimiento del catalizador. El producto polímero se transfiere desde el primero al segundo bucle a través de una o varias línea(s) de transferencia.

Con el fin de asegurar que el producto de polímero cumple los requisitos de calidad, es necesario medir la densidad y el índice de fluidez de los polímeros que salen a intervalos regulares de tiempo durante su producción. Sin embargo, existe un retraso de 90 minutos entre el momento en que se toman muestras del polímero y el tiempo en el que se determinan algunas de sus características en el laboratorio. Si se determina que el polímero está fuera de las especificaciones, hay que desclasificar varias horas de producción. Además, las condiciones de funcionamiento necesitan ser alteradas y la amplitud de la corrección que se debe aplicar y/o la naturaleza de las variables que necesitan ser modificadas no son evidentes. Además, la corrección de las características de una calidad tales como la densidad modifica otras características, como por ejemplo el índice de fluidez. Evaluar los cambios coherentes en las condiciones de polimerización que corrijan las características fuera de especificación, sin modificar las que son correctas, se consigue a menudo mediante un largo procedimiento de ensayo y error. A menudo hay un retraso adicional, debido a la búsqueda de las condiciones de funcionamiento correctas, antes de obtener las especificaciones correctas. Del mismo modo cuando se desea cambiar las especificaciones del polímero y pasar de una calidad a otro, es muy tedioso determinar los cambios en las condiciones de funcionamiento que se deben aplicar con el fin de obtener la nueva calidad deseada. Además, hay un retraso de aproximadamente 90 minutos para verificar que se han alcanzado las especificaciones correctas.

El documento de la técnica anterior WO01/49751 desvela un procedimiento para producir polietileno de alta densidad o polietileno lineal de baja densidad en reactores de fase gaseosa, aislados o combinados, en condiciones de polimerización, en presencia de hidrógeno, oxígeno, diluyente(s) inerte(s) y catalizador de cromo, provisto de control en línea de ciertas variables del procedimiento, así como de las propiedades físicas de la resina producida. El procedimiento comprende el uso de modelos para la inferencia de las propiedades físicas y de las variables del procedimiento que no se miden de forma continua, así como modelos que son relevantes para el control de dichas propiedades y de las condiciones de funcionamiento del procedimiento. El control de las variables del procedimiento ofrece la maximización de la tasa de producción y de la productividad del catalizador.

El documento de la técnica anterior WO00/22489 desvela un sistema para la inferencia y el control de las propiedades físicas y químicas del polipropileno y sus copolímeros en línea. El sistema comprende modelos para la inferencia de las propiedades físicas y químicas que no se miden de forma continua y modelos relevantes para el control de estas propiedades, así como de la tasa de producción, la densidad del medio de reacción y otras variables del procedimiento de interés. El sistema de control permite la maximización de la tasa de producción y el rendimiento de catalizador.

El documento de la técnica anterior WO97/26549 desvela un sistema de resonancia magnética nuclear (RMN) en línea y los correspondientes procedimientos de predicción de una o más propiedades del polímero. Se utiliza una red neuronal para desarrollar un modelo que relaciona las variables del procedimiento, además de la producción de RMN manipulado para predecir las propiedades del polímero. En otra realización, se usa una técnica de regresión de mínimos cuadrados parciales para desarrollar un modelo de una mayor precisión. Tanto la técnica de red neuronal como la técnica de regresión de mínimos cuadrados parciales se pueden usar en combinación con un esquema de selección multi-modelo o mejor modelo descrito. El polímero puede ser seleccionado de polietileno, polipropileno, poliestireno o caucho de etileno-propileno.

Por lo tanto, existe una necesidad de obtener en tiempo real una estimación precisa de las modificaciones que deben aplicarse manualmente a las condiciones de funcionamiento con el fin de cambiar y controlar las especificaciones del polímero que sale.

5 Es un objetivo de la presente invención desarrollar un modelo capaz de predecir cómo la densidad y el índice de fluidez están relacionados con las condiciones de operación, antes de comenzar la polimerización.

También es un objetivo de la presente invención usar este modelo para determinar las amplitudes de los cambios en las condiciones de funcionamiento, así como las tasas de cambio necesarias para cambiar las características del polímero en el menor tiempo.

10 Es otro objetivo de la presente invención diseñar un modelo que sea capaz de tratar adecuadamente con fuertes no linealidades, las variables altamente relacionadas y los efectos dinámicos debidos al producto de mezcla en los reactores.

Es un objetivo adicional de la presente invención usar el modelo para optimizar la producción de polímero y para reducir el tiempo necesario para cambiar las especificaciones del polímero de una calidad a otra.

Cualquiera de estos objetivos se cumple, al menos parcialmente, por la presente invención.

15 En consecuencia, la presente invención desvela un procedimiento de reducción del tiempo de transición y la cantidad de polímero producido fuera de las especificaciones, durante el cambio de la especificación de una calidad de homopolímero o copolímero a otra, en un reactor de doble bucle con una suspensión de catalizador de Ziegler Natta o metaloceno y en el que el polímero se prepara a partir de monómero(s) de olefina, que comprende las etapas de:

- 20 a) seleccionar n variables de entrada, vinculadas a las condiciones del reactor;  
b) definir un modelo de red neuronal restringido de forma general

$$C1 = 1 / (1 + \exp(-(a11 \cdot X1 + a12 \cdot X2 + a13 \cdot X3 + \dots + b1)))$$

$$C2 = 1 / (1 + \exp(-(a21 \cdot X1 + a22 \cdot X2 + a23 \cdot X3 + \dots + b2)))$$

$$C3 = 1 / (1 + \exp(-(a31 \cdot X1 + a32 \cdot X2 + a33 \cdot X3 + \dots + b3)))$$

25 ...

$$\text{Res} = 1 / (1 + \exp(-(a(n+1)1 \cdot C1 + a(n+1)2 \cdot C2 + a(n+1)3 \cdot C3 + \dots + b(n+1))))$$

en la que las Xi son las n variables de entrada normalizadas y las aij y las bi son coeficientes numéricos, las Ci son funciones intermedias y Res es la estimación de la propiedad del polímero resultante escalado que corresponde a las condiciones de reacción definidas por las n variables de entrada;

30 c) ajustar los parámetros (n+1)\*n aij y (n+ ) bi para reducir al mínimo el error en Res bajo restricciones apropiadas, estando dichas restricciones impuestas por las igualdades o desigualdades relacionadas con una cualquiera de las Xi, aij, bi, Ci, Res o combinación de las mismas o con cualquier derivada parcial de cualquier orden y en el que las derivadas parciales miden la variación del resultado derivado de una ecuación cuando una y sólo una de las variables ha sido cambiada por un paso infinitesimal;

35 d) predecir en tiempo real la densidad e índice de fluidez del polímero que sale del reactor respecto a la evolución temporal de las n variables de entrada en las ecuaciones de la etapa b) e incluyendo, siempre que sea apropiado, respuestas dinámicas en la etapa a las diferentes condiciones de entrada;

e) inferir valores apropiados para cualquier combinación de 2 variables de entrada Xi y Xj, tal como por ejemplo 1-hexeno y H<sub>2</sub>, conociendo las otras (n-2) variables, como por ejemplo la temperatura y el gas emitido de C<sub>2</sub> y los valores deseados de la densidad y el índice de fluidez;

40 f) a partir de una determinada ley de la evolución temporal de las n variables de entrada entre dos condiciones de equilibrio que corresponden a dos especificaciones del producto, calcular el tiempo en el que al menos las características de un polímero salen de las especificaciones del producto de la primera calidad del polímero y el tiempo en el que las características del último polímero alcanzan las especificaciones del producto de la segunda calidad de polímero;

45 g) calcular el tiempo de producción fuera de las especificaciones mediante el cálculo de la diferencia entre los dos tiempos calculados en la etapa f);

h) reducir al mínimo el tiempo de producción fuera de las especificaciones de la etapa g) modificando la ley de evolución de las n variables de entrada, sujeto a las limitaciones del procedimiento.

50 Se establece un sistema neuronal independiente para la densidad y para el índice de fluidez y de este modo se repite la etapa c) para cada una de estas variables.

En cada reactor, las variables de entrada (o condiciones de funcionamiento) se seleccionan generalmente de la temperatura de polimerización, presión en el reactor, monómero, comonómero, hidrógeno, catalizador, agente de

activación o aditivo de reacción, concentraciones en las alimentaciones o en la masa del reactor, parámetros de caracterización del catalizador, tasa de producción, concentración de sólidos y tiempo de residencia de los sólidos.

En la presente invención, todos los parámetros de entrada se determinan por lo tanto antes de que se inicie el cambio de una calidad a otra y estos parámetros se configuran a continuación manualmente.

- 5 La derivada parcial plazo, tal como se utiliza en esta descripción, se refiere a la derivada con respecto a una variable, manteniéndose constantes todas las demás variables.

Se pueden producir limitaciones típicas por

- imponer características de un producto determinado, como por ejemplo la densidad de un homopolímero de bajo índice de fluidez;
- 10 • imponer que, a un índice de fluidez constante, la densidad del polímero tenga una primera derivada parcial negativa con respecto a la concentración de comonomero, pero una segunda derivada parcial positiva;
- imponer, a los efectos de la estabilidad numérica, que la suma de los cuadrados de las  $a_{ij}$  y las  $b_i$  quede vinculada por algún valor;
- 15 • imponer que la regresión entre los valores observados y los modelados tengan una pendiente cercana a 1 y una intersección cerca de 0.

Una respuesta dinámica típica puede ser determinada mediante la observación de la evolución temporal de cada variable modelada en respuesta a la modificación de una etapa de una sola variable del modelo. Generalmente, la mayoría de las variables tienen respuestas dinámicas lineales de primer orden, pero la variación de una variable que tiene un efecto permanente, como por ejemplo, un veneno de catalizador, tiene una respuesta de integración que puede ser aproximada por una respuesta dinámica lineal de segundo orden.

Las reglas de mezcla adecuadas se aplican para predecir la densidad y la fluidez del polímero que sale del reactor. Estas reglas de mezcla incluyen la situación cuando el producto formado en otro reactor es admitido en el reactor en el que se utiliza el modelo de predicción para estimar las propiedades del producto que sale de dicho reactor. Las reglas de mezcla se determinan suponiendo cada reactor como perfectamente mezclado y mediante el cálculo de una media apropiada de la situación existente en un reactor en cada tiempo en el pasado y teniendo en cuenta el tiempo de residencia en el reactor. La situación en cualquier tiempo incluye el producto polímero que se sintetiza de forma local y/o el polímero que se está introduciendo en el reactor de un reactor corriente arriba.

Las limitaciones del procedimiento al que se hace referencia en la etapa h) del procedimiento es cualquier limitación que se imponga por la configuración y el entorno físico o químico del sistema. Por ejemplo, la velocidad a la que la temperatura puede ser modificada en el reactor debe respetar las limitaciones térmicas. Así, la presencia de 1-hexeno en cualquier reactor no se puede cancelar instantáneamente debido a la llegada inevitable de 1-hexeno reciclado. Del mismo modo, las concentraciones no se pueden incrementar de forma instantánea. Su tasa de evolución dependerá de las características del sistema de inyección.

Preferiblemente, el monómero es etileno y el comonomero opcional es 1-hexeno. Preferiblemente, las variables de entrada son la temperatura de polimerización, concentración de etileno, cantidad de hidrógeno y de 1-hexeno en la alimentación, tasa de producción, concentración de sólidos y tiempo de residencia.

#### Lista de figuras

La Figura 1a representa la evolución del índice de fluidez modelado expresado en dg/min y de la densidad modelada, expresado en g/cc como una función del tiempo cuando se cambia de una calidad a otra, de acuerdo con una variación gradual de las condiciones de polimerización.

La Figura 1b representa la temperatura de hinchamiento del polímero calculado a partir del modelo en la curva superior, la temperatura de seguridad que es al menos 5 °C más baja que la temperatura de hinchamiento en la curva intermedia y el perfil de temperatura impuesto a la curva inferior.

#### **Ejemplos.** Ejemplo para probar el modelo utilizado en la invención

45 La polimerización del etileno se llevó a cabo en un solo reactor de suspensión de bucle en las siguientes condiciones:

- temperatura = 85 °C
- presión de etileno = 5,5 bares
- H2 = 72 g/ton de C2
- 50 – C6 = 70 kg/ton de C2

El polietileno resultante tenía una densidad de 0,934 g/cc y un índice de fluidez de 8 dg/min. Las nuevas especificaciones objetivo para el polietileno eran una densidad de 0,940 g/cc y un índice de fluidez de 4 dg/min.

El modelo permitió la predicción de las nuevas condiciones óptimas de funcionamiento necesarias para alcanzar las

5 nuevas especificaciones. Se calcularon que cambiarían de la siguiente manera. Desde el tiempo 0, la proporción de alimentación de hexeno tenía que reducirse en 6 kg de C6/ton de C2/h hasta que se alcanzase una proporción de alimentación de 27 kg de C6/ton de C2. Entonces había que incrementar a una tasa de 4 kg de C6/ton de C2/h con una relación de alimentación de 31 kg de C6/ ton de C2/. Desde el tiempo 2h40, la relación de alimentación de hidrógeno tuvo que ser disminuida en 5 g de H<sub>2</sub>/ton de C2/h hasta un valor de 60 g de H<sub>2</sub>/ton de C2. Desde el tiempo 4 h, la temperatura tuvo que ser aumentada a un ritmo de 0,4 °C/h hasta una temperatura final de 87 °C.

10 El polietileno tenía que ser declarado fuera de la especificación, cuando el modelo de densidad estaba 0,02 g/cc desviado del objetivo o cuando el modelo del índice de fluidez estaba desviado 1,6 dg/min del objetivo. El producto salió de las primeras especificaciones 3 horas 38 min después de la puesta en marcha de transición y entró en las nuevas especificaciones 6 horas 15 min después de la puesta en marcha de transición. Estuvo por lo tanto fuera de especificación durante 2 horas 37 min.

15 Además, el procedimiento permite verificar que en todo momento, la temperatura del reactor es compatible con la temperatura de hinchamiento del polímero. La temperatura de hinchamiento usada en este documento se describe completamente en la solicitud de patente europea N. ° EP-A-2055719 párrafos [043] - [045] y en las reivindicaciones 1 a 10. Se calcula como una función de la concentración de comonomero y del peso molecular promedio en número del polímero. Además hay que tener en cuenta el contenido de sólidos y la distribución del peso molecular de la resina.

20 Esto se ilustra en la Figura 1b en la que la curva superior representa la temperatura de hinchamiento del polímero calculado a partir del modelo, la curva intermedia representa la temperatura de seguridad que es al menos 5 °C inferior a la temperatura de hinchamiento y la curva inferior representa el perfil de temperatura impuesta.

## REIVINDICACIONES

5 1. Un procedimiento de reducción del tiempo de transición y la cantidad de polímero producido fuera de las especificaciones, durante el cambio de la especificación de la calidad de un homopolímero o copolímero a otra, en un reactor en suspensión de doble bucle con un sistema de catalizador de Ziegler-Natta o metalloceno y en el que el polímero se prepara a partir de un monómero(s) de olefina, comprendiendo dicho procedimiento las etapas de:

a) seleccionar n variables de entrada, vinculadas a las condiciones del reactor;

b) definir un modelo de red neuronal restringido de forma general

$$C1 = 1 / (1 + \exp(-(a11 \cdot X1 + a12 \cdot X2 + a13 \cdot X3 + \dots + b1)))$$

$$C2 = 1 / (1 + \exp(-(a21 \cdot X1 + a22 \cdot X2 + a23 \cdot X3 + \dots + b2)))$$

10 
$$C3 = 1 / (1 + \exp(-(a31 \cdot X1 + a32 \cdot X2 + a33 \cdot X3 + \dots + b3)))$$

...

$$\text{Res} = 1 / (1 + \exp(-(a(n+1)1 \cdot C1 + a(n+1)2 \cdot C2 + a(n+1)3 \cdot C3 + \dots + b(n+1))))$$

15 en la que las Xi son las n variables de entrada normalizadas y las aij y las bi son coeficientes numéricos, las Ci son funciones intermedias y Res es la estimación de la propiedad del polímero resultante escalado que corresponde a las condiciones de reacción definidas por las n variables de entrada;

c) ajustar los parámetros (n+1)\*n aij y (n+1) bi para reducir al mínimo el error en Res bajo restricciones apropiadas, estando dichas restricciones impuestas por las igualdades o desigualdades relacionadas con una cualquiera de las Xi, aij, bi, Ci, Res o combinación de las mismas o con cualquier derivada parcial de cualquier orden y en el que las derivadas parciales miden la variación del resultado derivado de una ecuación cuando una y sólo una de las variables ha sido cambiada por un paso infinitesimal;

20 d) predecir en tiempo real la densidad e índice de fluidez del polímero que sale del reactor respecto a la evolución temporal de las n variables de entrada en las ecuaciones de la etapa b), e incluyendo, siempre que sea apropiado, respuestas dinámicas en la etapa a las diferentes condiciones de entrada;

25 e) inferir valores apropiados para cualquier combinación de 2 variables de entrada Xi y Xj, conociendo las otras (n-2) variables y los valores deseados de la densidad y el índice de fluidez;

f) a partir de una determinada ley de la evolución temporal de las n variables de entrada entre dos condiciones de equilibrio que corresponden a dos especificaciones del producto, calcular el tiempo en el que al menos las características de un polímero salen de las especificaciones del producto de la primera calidad del polímero y el tiempo en el que las características del último polímero alcanzan las especificaciones del producto de la segunda calidad de polímero;

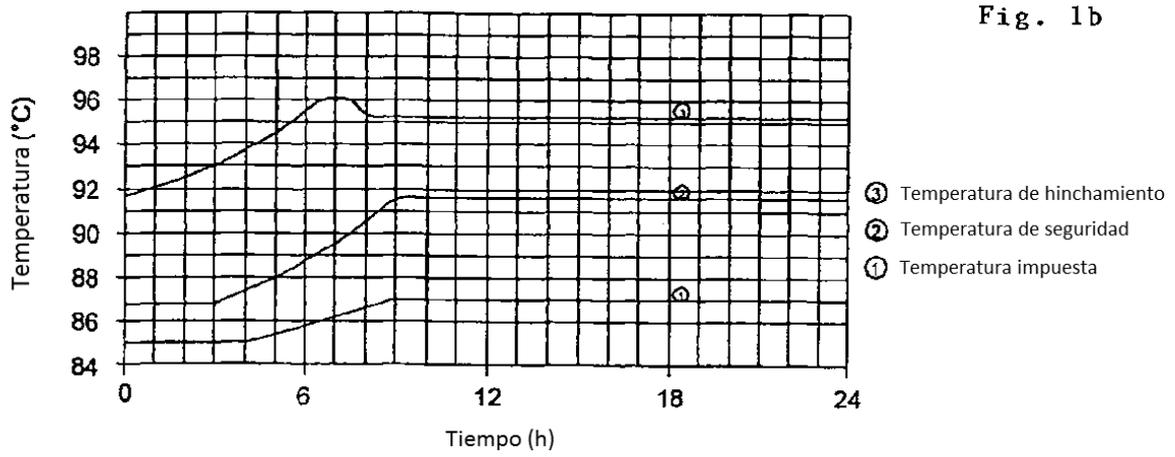
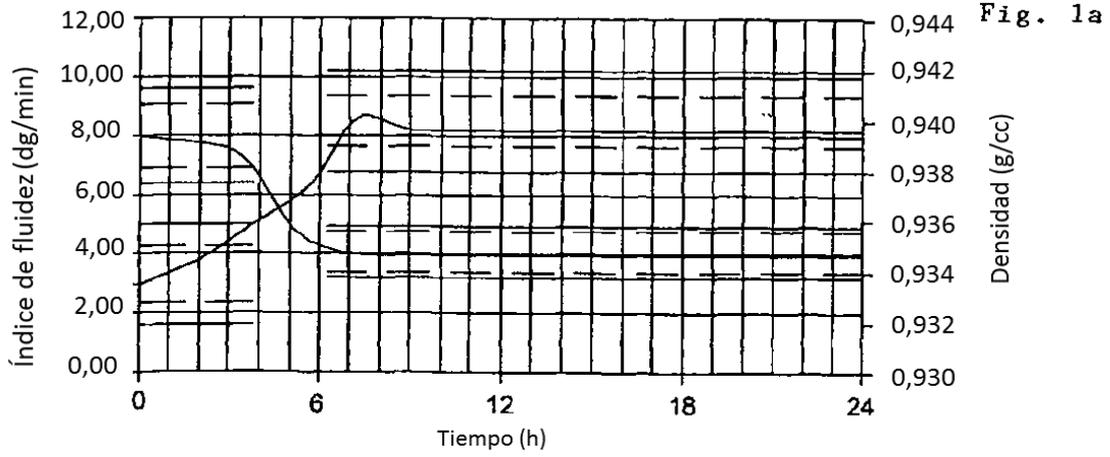
30 g) calcular el tiempo de producción fuera de las especificaciones mediante el cálculo de la diferencia entre los dos tiempos calculados en la etapa f);

h) reducir al mínimo el tiempo de producción fuera de las especificaciones de la etapa g) modificando la ley de evolución de las n variables de entrada, sujeto a las limitaciones del procedimiento.

35 2. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que el monómero es etileno y el comonómero opcional es 1-hexeno.

3. El procedimiento de una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que las variables de entrada son la temperatura de polimerización, la concentración de etileno, la cantidad de hidrógeno y de 1-hexeno en la alimentación, la tasa de producción, la concentración de sólidos y el tiempo de residencia.

40 4. El procedimiento de una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que incluye además reglas de mezcla, determinadas asumiendo cada reactor como perfectamente mezclado y mediante el cálculo de un promedio apropiado de la situación existente en un reactor en cada tiempo en el pasado y teniendo en cuenta el tiempo de residencia en el reactor.



"Figura 1"