

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 737 838**

51 Int. Cl.:

C08F 10/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **13.01.2005 PCT/US2005/001446**

87 Fecha y número de publicación internacional: **28.07.2005 WO05068516**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **13.01.2005 E 05722447 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **24.04.2019 EP 1713840**

54 Título: **Método y aparato para la monitorización de la producción de poliolefina**

30 Prioridad:

14.01.2004 US 758454

24.09.2004 US 950249

24.09.2004 US 950151

24.09.2004 US 950252

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

16.01.2020

73 Titular/es:

**CHEVRON PHILLIPS CHEMICAL COMPANY LP
(100.0%)**

**10001 Six Pines Drive
The Woodlands, TX 77380, US**

72 Inventor/es:

BATTISTE, DAVID R

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 737 838 T3

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

DESCRIPCIÓN

Método y aparato para la monitorización de la producción de poliolefina

Antecedentes de la invención

Campo de la invención

- 5 La presente invención se refiere en general a la monitorización y/o control de la producción química y petroquímica y, más específicamente, al uso de la espectrometría Raman en la monitorización y/o control de la producción de poliolefina.

Descripción de la técnica relacionada

- 10 Esta sección pretende presentar al lector varios aspectos de la técnica que pueden estar relacionados con varios aspectos de la presente invención, que se describen y/o reivindican a continuación. Se cree que esta discusión es útil para proporcionar al lector información de antecedentes para facilitar una mejor comprensión de los diversos aspectos de la presente invención. En consecuencia, debe entenderse que estas declaraciones deben leerse a esta luz, y no como admisiones de la técnica anterior.

- 15 A medida que las tecnologías químicas y petroquímicas han avanzado, los productos de estas tecnologías se han vuelto cada vez más frecuentes en la sociedad. En particular, a medida que las técnicas para unir bloques de construcción moleculares simples en cadenas más largas, o polímeros, han avanzado, los productos de polímeros, típicamente en forma de varios plásticos, se han incorporado cada vez más en diversos artículos cotidianos. Por ejemplo, los polímeros de poliolefina, tales como el polietileno y el polipropileno y sus copolímeros, se usan para envases minoristas y farmacéuticos, envases para alimentos y bebidas (como botellas de zumos y refrescos), recipientes para el hogar (como cubos y cajas), artículos para el hogar (como electrodomésticos, muebles, alfombras y juguetes), componentes de automóviles, tuberías, conductos y diversos productos industriales.

- 20 Los tipos específicos de poliolefinas, tales como el polietileno de alta densidad (HDPE), tienen aplicaciones particulares en la fabricación de productos moldeados por soplado y moldeados por inyección, tales como envases de alimentos y bebidas, películas y tuberías de plástico. Otros tipos de poliolefinas, tales como polietileno de baja densidad (LDPE), polietileno lineal de baja densidad (LLDPE), polipropileno isotáctico (iPP), y polipropileno sindiotáctico (sPP) también son adecuados para aplicaciones similares. Los requisitos mecánicos de la aplicación, tales como la resistencia a la tracción y la densidad, y/o los requisitos químicos, como la estabilidad térmica, el peso molecular, y la reactividad química, generalmente determinan qué tipo de poliolefina es adecuada.

- 25 Un beneficio de la construcción de poliolefina, como puede deducirse de la lista de usos anterior, es que generalmente no es reactiva con los bienes o productos con los que está en contacto. Esto permite que los productos de poliolefina se usen en contextos residenciales, comerciales, e industriales, incluyendo el almacenamiento y transporte de alimentos y bebidas, electrónica de consumo, agricultura, transporte y construcción vehicular. La amplia variedad de usos residenciales, comerciales e industriales para poliolefinas se ha traducido en una demanda sustancial de poliolefina en bruto que puede extraerse, inyectarse, soplarse o transformarse en un producto o componente consumible final.

- 30 Para satisfacer esta demanda, existen diversos procesos mediante los cuales se pueden polimerizar olefinas para formar poliolefinas. Típicamente, estos procesos se realizan en instalaciones petroquímicas, que tienen acceso fácil a las moléculas de olefina de cadena corta como etileno, propileno, buteno, penteno, hexeno, octeno y otros bloques de construcción de los polímeros de poliolefina, que son mucho más largos. Independientemente del proceso que se utilice, el producto de poliolefina puede desviarse del producto deseado de varias maneras. Por ejemplo, el producto de poliolefina puede tener diferentes propiedades mecánicas, tales como densidad, dureza o flexibilidad, y/o propiedades químicas, tales como temperatura de fusión o índice de flujo de fusión, de lo que se desea. Estas desviaciones pueden surgir por diversos motivos, como la actividad variable del catalizador, la pureza del reactivo, las condiciones de reacción inadecuadas, las transiciones entre los grados del producto, etc. Sin embargo, si la desviación no se descubre hasta el final del proceso de reacción, se pueden gastar recursos significativos, tanto en material como en energía, para producir un producto de poliolefina inaceptable.

- 35 De manera similar, después de que se produce el producto de poliolefina, puede ocurrir un procesamiento posterior adicional, como la extrusión y la adición de aditivos. Estos procesos posteriores ofrecen una oportunidad adicional para la desviación del producto final deseado y también pueden resultar en recursos desperdiciados si las desviaciones no se descubren de manera oportuna. Por lo tanto, tanto en la producción como en el procesamiento del producto de poliolefina, es deseable descubrir las desviaciones lo más rápidamente posible y, cuando corresponda, realizar correcciones en los procesos para minimizar el desperdicio de producto o recursos.

Breve descripción de los dibujos

- 50 Las ventajas de la invención pueden ser evidentes al leer la siguiente descripción detallada y al hacer referencia a los dibujos en los que:

- La figura 1 es un diagrama de bloques que representa un sistema ejemplar de fabricación de poliolefinas para producir poliolefina según una realización de las presentes técnicas;
- La figura 2 es un diagrama de flujo que representa una rutina de monitorización según una realización de las presentes técnicas;
- 5 La figura 3A es un diagrama de bloques que representa la monitorización automática de un entorno de muestra según una realización de las presentes técnicas;
- La figura 3B es un diagrama de bloques que representa la monitorización semiautomática de un entorno de muestra según una realización de las presentes técnicas;
- 10 La figura 3C es un diagrama de bloques que representa la monitorización manual de un entorno de muestra según una realización de las presentes técnicas;
- La figura 4 es un diagrama de bloques que representa los componentes de un sistema espectrográfico Raman según una realización de las presentes técnicas;
- La figura 5 es un diagrama de bloques que representa los componentes de un sistema espectrográfico Raman portátil según una realización de las presentes técnicas;
- 15 La figura 6 es una sección transversal tomada a lo largo del eje de una punta de sonda Raman ejemplar según una realización de las presentes técnicas;
- La figura 7 es una sección transversal tomada a lo largo del eje de una lente de zafiro para usar en una sonda Raman según una realización de las presentes técnicas;
- 20 La figura 8 es una sección transversal tomada a lo largo del eje de una punta de sonda Raman que aloja una lente en forma de seta según una realización de las presentes técnicas;
- La figura 9 es una sección transversal tomada a lo largo del eje de una punta de sonda Raman para alojar una lente según una realización de las presentes técnicas;
- La figura 10 representa un aparato de inserción/retracción para insertar una sonda Raman en una cámara de reacción según una realización de las presentes técnicas;
- 25 La figura 11 representa un espectro Raman para uso en calibración en una realización de las presentes técnicas;
- La figura 12 representa dos espectros Raman filtrados para uso en calibración en una realización de las presentes técnicas;
- La figura 13 es una sección transversal tomada a lo largo del eje de una lente de zafiro que incorpora un material de espinela para usar en una sonda Raman según una realización de las presentes técnicas;
- 30 La figura 14 representa un espectro Raman de una lente de espinela y un espectro de luz blanca según una realización de las presentes técnicas;
- La figura 15 representa un espectro de espinela Raman combinado con el espectro de una muestra de polietileno según una realización de las presentes técnicas;
- 35 La figura 16 representa el espectro de polietileno de Raman después de restar el espectro de espinela según una realización de las presentes técnicas;
- La figura 17 es una sección transversal tomada a lo largo del eje de una punta de sonda Raman ejemplar que incorpora un componente de diamante según una realización de las presentes técnicas;
- La figura 18 es una vista lateral de una válvula cilíndrica para uso en calibración en una realización de las presentes técnicas;
- 40 La figura 19 es una vista frontal de la válvula de la figura 18;
- La figura 20A es un diagrama de bloques que representa el ajuste manual de un control de producción según una realización de las presentes técnicas;
- La figura 20B es un diagrama de bloques que representa un método de ajuste parcialmente automatizado de un control de producción según una realización de las presentes técnicas;
- 45 La figura 20C es un diagrama de bloques que representa otro método de ajuste parcialmente automatizado de un control de producción según una realización de las presentes técnicas;

La figura 20D es un diagrama de bloques que representa otro método de ajuste parcialmente automatizado de un control de producción según una realización de las presentes técnicas;

La figura 20E es un diagrama de bloques que representa el ajuste automatizado de un control de producción según una realización de las presentes técnicas;

5 La figura 21 representa un sistema de alimentación del reactor que incluye controladores de flujo y válvulas de control según una realización de las presentes técnicas;

La figura 22 representa un sistema de alimentación de hidrógeno según una realización de las presentes técnicas;

La figura 23 representa un sistema de alimentación del catalizador según una realización de las presentes técnicas;

La figura 24 representa un reactor de suspensión de bucle ejemplar según una realización de las presentes técnicas;

10 La figura 25 representa un reactor de fase gaseosa ejemplar según una realización de las presentes técnicas;

La figura 26 representa un tren de reactor y un sistema de recuperación según una realización de las presentes técnicas;

La figura 27 representa un sistema de reactor de fase líquida, un sistema de alimentación del reactor y un sistema de recuperación según una realización de las presentes técnicas;

15 La figura 28 representa un sistema de clasificación y mezcla posterior a la reacción según una realización de las presentes técnicas;

La figura 29 representa un sistema de extrusión posterior a la reacción según una realización de las presentes técnicas;

La figura 30 representa un portador de muestra giratorio según una realización de las presentes técnicas actuales; y

20 La figura 31 representa un sistema de clasificación y mezcla post-extrusión según una realización de las presentes técnicas.

Descripción detallada de realizaciones específicas

25 Una o más realizaciones específicas de la presente invención se describirán a continuación. En un esfuerzo por proporcionar una descripción concisa de estas realizaciones, no todas las características de una implementación real se describen en la especificación. Debe apreciarse que en el desarrollo de cualquier implementación real, como en cualquier proyecto de ingeniería o diseño, se deben tomar numerosas decisiones específicas de implementación para lograr los objetivos específicos de los desarrolladores, como el cumplimiento de restricciones relacionadas con el sistema y el negocio, que pueden variar de una implementación a otra. Además, debe apreciarse que tal esfuerzo de desarrollo podría ser complejo y requerir mucho tiempo, pero sin embargo sería una tarea rutinaria de diseño y fabricación para los expertos en la materia que tienen el beneficio de esta descripción.

30 La presente invención proporciona una técnica novedosa que ayuda en la producción de poliolefina y otros productos químicos. En particular, la monitorización y/o el control de la producción se ven mejorados por el uso de equipos de monitorización, como el equipo espectrográfico Raman, que proporciona rápidamente información sobre los procesos en curso. El equipo de monitorización puede posicionarse estratégicamente en el proceso de producción para permitir el ajuste en sentido ascendente o en sentido descendente del proceso en función de las mediciones adquiridas.

35 Para facilitar la presentación de la presente técnica, la descripción se divide en varias secciones. La Sección I proporciona una visión general de la producción de poliolefinas, una discusión de las técnicas y la tecnología de monitorización, en particular la espectrometría Raman, y varias metodologías de control que pueden integrarse con las técnicas de monitorización. La Sección II proporciona una serie de ejemplos de dónde y cómo se pueden emplear las técnicas de monitorización y/o control descritas en este documento. En particular, los ejemplos proporcionados, aunque no son exhaustivos, abarcan un intervalo de posibilidades en el proceso de producción de poliolefina así como en la posterior venta y fabricación de la poliolefina. Para mantener la integridad de estos temas y facilitar la descripción, el lector puede, en ocasiones, referirse a un tema o figuras en una sección diferente para un tratamiento más completo de un aspecto de las técnicas.

I. Visión general de la producción de poliolefina

40 Volviendo ahora a los dibujos, y haciendo referencia inicialmente a la Fig. 1, un diagrama de bloques representa un sistema 10 de fabricación ejemplar para producir poliolefinas, como polietileno, polipropileno y/o sus copolímeros. Una o más materias primas 12 del reactor pueden ser proporcionadas al sistema 10 de fabricación por un proveedor 45 14 o desde la capacidad de almacenamiento y/o generación local en el sistema 10. La una o más materias primas

12 pueden proporcionarse a través de tuberías, camiones, cilindros, tambores o similares. Si se proporciona más de una materia prima 12, las materias primas 12 se pueden proporcionar por separado o conjuntamente, esto es, mezcladas. Ejemplos de posibles materias primas 12 incluyen varios monómeros de olefinas, tales como etileno, propileno, buteno, hexeno, octeno, etc.

5 La materia prima 12 del reactor puede proporcionarse a un subsistema 16 de alimentación del reactor que controla la tasa de adición de una o más corrientes 18 de alimentación del reactor a un subsistema 20 del reactor de polimerización. Las corrientes 18 de alimentación del reactor pueden ser líquidas, gaseosas o un fluido supercrítico, dependiendo del tipo de reactor que se alimenta. Las corrientes 18 de alimentación del reactor pueden incluir corrientes separadas y/o mezcladas de monómeros y comonómeros de olefinas, así como agentes de transferencia de cadena, tales como hidrógeno. Las corrientes 18 de alimentación también pueden incluir diluyentes (como propano, isobutano, n-hexano y n-heptano), catalizadores (como catalizadores Ziegler-Natta, catalizadores de cromo, catalizadores de metaloceno y catalizadores mixtos de ZN-metaloceno), co-catalizadores (como trietilaluminio, trietilborón y metil aluminoxano), y otros aditivos. El subsistema 16 de alimentación controla las tasas de adición de las corrientes 18 de alimentación al subsistema 20 del reactor para mantener la estabilidad deseada del reactor y/o para lograr las propiedades de poliolefina deseadas o la tasa de producción. Además, el subsistema 16 de alimentación puede preparar o acondicionar uno o más catalizadores para su adición al subsistema 20 del reactor.

El subsistema 20 del reactor puede comprender uno o más recipientes del reactor, tales como reactores de fase líquida o de fase gaseosa. El subsistema 20 del reactor también puede comprender una combinación de reactores de líquido y de fase gaseosa. Si múltiples reactores comprenden el subsistema 20 del reactor, los reactores se pueden disponer en serie, en paralelo o en alguna configuración combinada.

Dentro del subsistema 20 del reactor, uno o más monómeros de olefina, introducidos a través de las corrientes 18 de alimentación, se polimerizan para formar un producto que comprende partículas de polímero, típicamente llamadas pelusas o gránulos. La pelusa puede poseer una o más propiedades de interés de fusión, físicas, reológicas y/o mecánicas, tales como densidad, índice de fusión, comonómero de copolímero, módulo, cristalinidad, tasa de flujo de fusión y/o índice de fusión (MFR) y/o contenido de copolímero. Las condiciones de reacción dentro del subsistema 20 del reactor, como la temperatura, la presión, la tasa de flujo, la agitación mecánica, el despegue del producto, etc., pueden seleccionarse para lograr las propiedades de la pelusa deseadas.

Además de uno o más monómeros de olefina, la una o más corrientes 18 de alimentación pueden introducir un diluyente en el subsistema 20 del reactor. El diluyente puede ser un hidrocarburo inerte que es líquido en condiciones de reacción, como isobutano, propano, n-pentano, i-pentano, neopentano, y n-hexano. Del mismo modo, un catalizador, que es adecuado para polimerizar los monómeros, se puede agregar al subsistema 20 del reactor a través de una o más corrientes 18 de alimentación. Por ejemplo, en un reactor de fase líquida, el catalizador puede ser una partícula agregada a través de una corriente de alimentación líquida y suspendida en el medio fluido dentro del reactor. Un ejemplo de dicho catalizador es un óxido de cromo que contiene un cromo hexavalente sobre un soporte de sílice.

Puede estar presente un dispositivo motor (no mostrado) dentro de los reactores que comprenden el subsistema 20 del reactor. Por ejemplo, dentro de un reactor de fase líquida, como un reactor de suspensión de bucle, puede estar presente un impulsor y puede crear una zona de mezcla turbulenta dentro del medio fluido. El impulsor puede ser accionado por un motor u otra fuerza motriz para impulsar el medio fluido, así como cualquier catalizador, pelusa de poliolefina, u otras partículas sólidas suspendidas dentro del medio fluido, a través del circuito cerrado del reactor. De manera similar, dentro de un reactor de fase gaseosa, como un reactor de lecho fluidizado, pueden estar presentes una o más paletas o agitadores y pueden mezclar las partículas sólidas dentro del reactor.

La descarga 22 del subsistema 20 del reactor puede incluir la pelusa de polímero así como componentes no poliméricos, tales como monómero, comonómero, catalizadores, o diluyente, del subsistema 22 del reactor. La descarga 22 puede procesarse posteriormente, tal como mediante un subsistema 24 de recuperación de monómeros, para separar los componentes 26 no poliméricos de la pelusa 28 polimérica. Los componentes 26 no poliméricos recuperados no tratados pueden devolverse al subsistema 20 del reactor o pueden tratarse, tal como mediante un subsistema 25 de fraccionamiento y tratamiento, y devolverse al subsistema 16 de alimentación como componentes 27 purificados. La pelusa 28 también puede devolverse al subsistema 20 del reactor para una polimerización adicional, como en un tipo diferente de reactor o en diferentes condiciones de reacción, o puede procesarse adicionalmente para prepararla para el envío a un cliente 30.

La pelusa 28 normalmente no se envía a los clientes 30 como producto. En su lugar, la pelusa 28 normalmente se envía a un subsistema 32 de alimentación del extrusor donde la pelusa 28 se puede almacenar temporalmente, tal como en silos, para esperar un procesamiento adicional. Se pueden mezclar diferentes productos de pelusa 28 en el subsistema 32 de alimentación del extrusor para producir una alimentación 34 del extrusor que, cuando se extruye, producirá gránulos 36 de polímero con las características mecánicas, físicas y de fusión deseadas. La alimentación 34 del extrusor también puede comprender aditivos 38, tales como inhibidores de UV y peróxidos, que

se añaden a los productos de pelusa 28 para impartir las características deseadas a los gránulos 36 de polímero extruido.

Un extrusor/granulador 40 recibe la alimentación 34 del extrusor, que comprende uno o más productos de pelusa 28 y se han añadido los aditivos 38. El extrusor/granulador 40 calienta y funde la alimentación 34 del extrusor. La alimentación 34 del extrusor fundido puede extruirse luego a través de un troquel bajo presión para formar gránulos 36 de poliolefina. Los gránulos 36 de poliolefina se pueden transportar luego a un área 42 de descarga del producto donde los gránulos 36 se pueden almacenar, mezclar con otros gránulos 36, y/o cargar en vagones, camiones, bolsas, etc. para distribución a los clientes 30.

A. Monitorización

Las presentes técnicas están dirigidas a la incorporación de tecnologías de monitorización en los procesos descritos anteriormente tal que los datos de monitorización están rápidamente disponibles para un operador y/o para rutinas automatizadas. Los datos de monitorización pueden estar disponibles en tiempo real o casi en tiempo real, esto es, dentro de cinco minutos. Además, los datos de monitorización pueden obtenerse a partir de muestras dentro del proceso de producción, esto es, en línea, o a partir de muestras eliminadas del proceso de producción, esto es, fuera de línea. La espectrometría Raman se discutirá en este documento como una posible tecnología de monitorización. Aunque la espectrometría Raman y las técnicas se discuten ampliamente en este documento, debe entenderse que las presentes técnicas son aplicables a otras tecnologías de monitorización capaces de monitorizar en tiempo real o casi en tiempo real y capaces de usarse en el procesamiento en línea.

Por ejemplo, con referencia a la Fig. 2, se representa una rutina 50 de monitorización ejemplar. La rutina de monitorización 50 puede comenzar con una solicitud 52 de datos, que puede ser generada automáticamente por una rutina informática ejecutada en un dispositivo 54 de monitorización, tal como una fuente/controlador utilizado para espectrometría Raman, o en un ordenador o estación de trabajo 56 en comunicación con el dispositivo 54. La solicitud 52 de datos también puede ser generada por un operador 58 o por un operador 58 en comunicación con el dispositivo 54 de monitorización. La solicitud 52 de datos puede transmitirse a una sonda 60 u otro aparato de monitorización configurado para obtener los datos 62 de monitorización deseados, como un espectro Raman, a partir de una muestra. La sonda 60, en respuesta, transmite los datos 62 de monitorización adquiridos, tales como los espectros, al dispositivo 54 de monitorización.

El dispositivo 54 de monitorización puede proporcionar los datos 62 a un ordenador o estación de trabajo 56 del operador, tal como la que se puede encontrar en un centro de control distribuido. Los datos 62 se pueden entonces procesar, como mediante un modelo estadístico, en el ordenador o en la estación de trabajo 56 del operador a una manera más útil, tal como una concentración química, una propiedad física, mecánica, o de fusión, o incluso una acción recomendada. Alternativamente, el dispositivo 54 de monitorización, tal como una fuente/detector Raman, puede procesar los datos 62 de monitorización antes de proporcionarlos a un ordenador o estación de trabajo 56 del operador. Tal como se usa en este documento, debe entenderse que los datos 62 de monitorización abarcan no solo los datos de monitorización o los espectros en bruto adquiridos por la sonda 60, sino también los datos de monitorización procesados, incluidos los espectros procesados o los resultados de someter los datos en bruto a un análisis estadístico, tal como regresión de mínimos cuadrados parciales u otras técnicas de regresión.

Independientemente de la tecnología de monitorización empleada, se anticipa que las técnicas de monitorización generales discutidas anteriormente se pueden implementar de varias maneras. Por ejemplo, en referencia a la Fig. 3A, la monitorización puede ser automática con una sonda 60 de monitorización situada en el entorno 70 de muestra mediante el envío de una corriente 72 continua de datos 62 de monitorización, tales como espectros Raman, a un dispositivo 54 de monitorización, tal como una fuente/detector en espectrometría Raman. El dispositivo 54 de monitorización puede configurarse para recibir y/o procesar los datos 62 de monitorización. Alternativamente la sonda 60 de monitorización puede enviar automáticamente una corriente 74 discontinua de datos 62 de monitorización al dispositivo 54 de monitorización, tal como en un horario o sobre una base condicional. Por ejemplo, los datos 62 de monitorización pueden enviarse automáticamente cuando factores tales como la temperatura, la presión, el tiempo, o el despegue del producto exceden los valores de umbral configurados.

La monitorización también se puede realizar de manera parcial o semiautomática, como se representa en la Fig. 3B. En tal implementación, cierto grado de intervención del operador, tal como para la iniciación, ejecución, y/o recuperación de muestras, puede estar involucrado en el proceso de monitorización. Por ejemplo, el dispositivo 54 de monitorización puede transmitir una solicitud 52 de datos a la sonda 60 en el entorno 70 de muestra. Sin embargo, se puede requerir a un operador 58 que realice alguna acción para completar la transmisión a la sonda 60 de monitorización, iniciando así la adquisición de datos y el retorno de los datos 62 de monitorización. Por ejemplo, se puede requerir que el operador 58 acuse recibo de la solicitud, tal como mediante la interacción con el dispositivo 54 de monitorización o una estación de trabajo 56 del operador, antes de que la solicitud 52 se transmita a la sonda 60. Del mismo modo, se puede requerir al operador 58 que proporcione una muestra para ser monitorizada a la sonda 60, tal como en un proceso de monitorización por lotes o fuera de línea, antes de iniciar la actividad de la sonda.

Alternativamente, el dispositivo 54 de monitorización puede proporcionar al operador 58 un mensaje recordatorio o una solicitud 52 de datos para solicitar al operador 58 que opere la sonda 60. Después de la operación la sonda 60 transmite los datos 62 solicitados al dispositivo 54 de monitorización. Además, el operador 58 puede en cambio solicitar al dispositivo 54 de monitorización que inicie una solicitud 52 de datos a la sonda 60 con los datos 62 solicitados que se transmiten al dispositivo 54. Si bien estas diversas posibilidades explican algunas formas en que la actividad de monitorización del dispositivo 54 de monitorización y la sonda 60 pueden ser parcialmente automatizadas, existen otras combinaciones de acción del operador y proceso automatizado que deben entenderse como que están dentro del alcance de las técnicas de monitorización parcialmente automatizadas como se usan en este documento. Además, el proceso de monitorización puede ser esencialmente manual, mediante el uso de un operador 58 para iniciar la operación de monitorización, como se representa en la Fig. 3C. Los datos 62 de monitorización adquiridos se transmiten entonces al dispositivo 54 de monitorización.

1. Espectrometría Raman

a. Visión general y sistemas ejemplares

Como se señaló anteriormente, una técnica adecuada para la monitorización en línea y sustancialmente en tiempo real de los procesos de producción de poliolefina es la espectrometría Raman. La espectrometría Raman es una forma de espectrometría vibracional que utiliza un láser para iluminar una muestra y analiza la radiación reflejada o retrodispersada. El cambio de energía entre la radiación reflejada medida y la línea del láser, esto es, la longitud de onda del láser, es igual a las frecuencias de vibración de los enlaces en las moléculas que se iluminan. Las frecuencias de vibración dependen de las masas de los átomos en las moléculas y de la fuerza de los enlaces interatómicos dentro de la molécula, con diferentes enlaces, como C-H o C-C, que se caracterizan por frecuencias específicas. La frecuencia de vibración también puede depender de la disposición geométrica de los átomos en las moléculas.

Un espectro Raman generalmente comprende un gráfico de la intensidad por el cambio de energía, esto es, el cambio Raman, de la radiación reflejada. En particular, cada observación o punto de datos en una longitud de onda, medida en cm^{-1} , comprende una cuenta en esa longitud de onda. La gráfica de las cuentas agregadas en cada longitud de onda produce el espectro Raman para la muestra durante el período de tiempo medido. Para muestras puras, el espectro se puede usar para identificar directamente la muestra. Para mezclas o soluciones complejas, la composición de frecuencia se puede desglosar mediante análisis estadísticos, como el análisis de mínimos cuadrados parciales, para determinar la composición de la muestra. En la práctica, la distribución de picos asociada con un producto químico puede servir como una firma o huella dactilar conocida para reconocer ese producto químico dentro de una mezcla o solución. Además de estas ventajas cuantitativas y cualitativas, la espectrometría Raman tiene las ventajas adicionales de resolverse espacialmente, esto es, puede resolverse a una profundidad dentro de una muestra, y proporcionar una respuesta rápida, casi instantánea, porque generalmente no se requiere la preparación de la muestra.

En la Fig. 4 se representa un sistema 80 espectroscópico Raman ejemplar. Como se representa, el sistema 80 espectroscópico puede incluir una fuente/detector 82 que genera radiación láser de una o más longitudes de onda especificadas. La radiación láser se transmite a una sonda 84 Raman a través de un cable 86 de fibra óptica. El cable 86 se puede conectar a la sonda 84 a través de un conector/terminador 88 óptico en el extremo de la sonda 84 o se puede conectar integralmente a la sonda 84. El cable 86 está compuesto normalmente de dos o más hebras de fibra óptica con una parte de las hebras, tal como las hebras del núcleo, configuradas para llevar la radiación láser desde la fuente/detector 82 a la sonda 84 y el resto de las hebras, esto es, las hebras periféricas, que están configuradas para llevar la radiación reflejada a la fuente/detector 82. La radiación láser pasa hacia y desde la muestra a través de una lente 90 en la punta de la sonda 84 que es sustancialmente transparente a las longitudes de onda de luz entrantes y salientes.

La fuente/detector 82 puede procesar la radiación reflejada para formar uno o más espectros asociados con la muestra. La fuente/detector 82 también puede, al ejecutar varias rutinas estadísticas como la regresión de mínimos cuadrados parciales, derivar varias propiedades de la muestra tal como concentraciones químicas y/o propiedades físicas, mecánicas, reológicas y/o de fusión de los componentes de la muestra. Alternativamente, la fuente/detector 82 puede proporcionar los datos de radiación reflejados o espectros a una estación de trabajo 56 u ordenador, para su posterior procesamiento.

La fuente/detector 82 puede incorporar una rejilla óptica a través de la cual se pasa la radiación reflejada para aumentar la resolución espacial dentro de un intervalo deseado de longitudes de onda. Por ejemplo, una rejilla de 1.800 líneas por mm aumenta la resolución espectral en el intervalo de 200 a 1.600 cm^{-1} , lo que permite una mayor discriminación de las bandas cristalinas y amorfas observadas para poliolefinas, como el polietileno.

La estación de trabajo 56 se puede configurar para controlar las actividades de la fuente/detector 82. La estación de trabajo 56 se puede conectar a otros sistemas basados en procesadores, tal como uno o más ordenadores 92 remotos y puede comprender parte o la totalidad de un centro de control distribuido. El centro de control distribuido puede recibir datos de una o más fuentes/detectores 82, cada uno de los cuales monitoriza diferentes etapas del

proceso de producción de poliolefina. Debe entenderse que las conexiones entre las diversas fuentes/detectores 82, estaciones de trabajo 56, y/o ordenadores 92 remotos pueden realizarse por diversos medios incluidas las conexiones cableadas e inalámbricas.

5 Aunque la descripción anterior asume una implementación grande o estática de un sistema espectroscópico Raman, también pueden ser posibles implementaciones portátiles de la espectrometría Raman. Con referencia a la Fig. 5, se representa una implementación portátil de un sistema de espectrometría Raman. El espectroscopio 100 portátil puede incluir una batería o una fuente de alimentación 102, un enlace 104 de radio o un módulo de red inalámbrica, y una fuente/detector 106 portátil. La fuente/detector 106 puede estar adyacente a una cámara 108 de muestra que puede abrirse para introducir la muestra y cerrarse para eliminar la contaminación lumínica durante la operación.

10 Además, un procesador 110 puede estar presente para ejecutar las rutinas de calibración y monitorización almacenadas en un dispositivo 112 de memoria. El dispositivo 112 de memoria puede comprender un medio óptico o magnético, tal como un CD, RAM flash, disco duro, o disquete. El procesador 110 también puede controlar la comunicación entre el enlace 104 de radio o el módulo de red y una base de datos o red remota. También puede estar presente una interfaz 114 de operador en el espectroscopio 100 portátil para permitir que un operador 58 active la unidad 100 o inicie una medición.

b. Diseño de la sonda

Si bien la espectrometría Raman ofrece ventajas en la detección y cuantificación de los reactivos, productos y/o propiedades del producto durante la producción de poliolefina, muchos de los entornos de producción pueden dañar el equipo expuesto, especialmente la sonda, o de otro modo alterar las mediciones. Por ejemplo, los entornos de proceso pueden exponer una sonda a temperaturas y/o presiones extremas así como a agentes cáusticos y/o varios adherentes de partículas. La sonda puede por lo tanto incorporar varias características para mejorar la capacidad de supervivencia y/o facilitar la operación en el entorno del proceso. Por ejemplo, con referencia a la Fig. 6, se representa una punta 120 de sonda que incluye una lente 122 en forma de bola o curva que es adecuada para su uso en entornos donde es probable que se acumulen partículas. La lente 122 está asegurada dentro de una carcasa 25 124 de lente la punta 120 de la sonda que puede comprender un manguito 126 de lente dimensionado para acomodar la circunferencia 122 de la lente. La lente 122 se puede asegurar dentro de la abertura, como mediante un adhesivo adecuado o mediante soldadura fuerte con plata u otro material adecuado. En la realización representada se proporciona un sello 128 de soldadura fuerte. Además, se puede proporcionar un sello 130 secundario para excluir aún más el entorno, tal como polvo y humedad de la punta 120 de la sonda. El sello 130 secundario puede incluir una ventana 132 transparente a las longitudes de onda a transmitir hacia y desde la punta 120 de la sonda. El sello 130 secundario también puede incluir una región 134 colimadora que es opaca a las longitudes de onda del láser y de retrodispersión y que ayuda a enfocar el rayo láser.

La lente 122 curva se puede construir a partir de zafiro, diamante u otros materiales adecuados, esto es, materiales que transmiten las longitudes de onda de luz deseadas. Por ejemplo, en una realización, se emplea una lente 122 de zafiro que es capaz de soportar hasta 103.421 kPa (15.000 psig) y que tiene un punto de enfoque de aproximadamente 2 mm. Con referencia a la Fig. 7, la lente 122 se ve con mayor detalle. En particular, se puede ver que la lente 122 posee un diámetro 140 mínimo, para su inserción en el manguito 126 cilíndrico, y un diámetro 142 máximo. En una realización, el diámetro 140 mínimo de la lente puede estar entre 4,4 y 4,6 mm y el diámetro 142 máximo de la lente puede estar entre 4,6 y 4,9 mm. Además, la lente 122 tiene una curvatura 144 expuesta en el extremo que puede entrar en contacto con el medio que se muestrea y una curvatura 146 no expuesta en el extremo interior de la punta 120 de la sonda. Debido a las curvaturas 144 y 146, la lente tiene dos longitudes diferentes que pueden definirse, una longitud 148 total y una longitud 150 no curvada. La longitud 148 total comprende la longitud de la lente 122 a lo largo de su eje más largo, esto es, desde el vértice de la curvatura 144 expuesta hasta el vértice de la curvatura 146 no expuesta, y en un aspecto de la presente técnica puede estar entre 9 mm y 10 mm. La longitud 150 no curvada comprende la longitud entre las curvaturas 144 y 146 y en un aspecto de la presente técnica puede ser de 7 mm y 7,5 mm. En una realización, la curvatura 144 expuesta está recubierta con un recubrimiento 152 antirreflectante para mejorar el rendimiento al reducir la transmisión de la dispersión incidental.

El uso de lentes 122 esféricas o curvadas puede evitar que las partículas finas u otras partículas se adhieran a la superficie de la lente 122 y de hecho pueden autolimpiarse en un medio fluido. La lente 122 esférica o curva puede configurarse con un enfoque constante y por lo tanto puede usarse sin la óptica de enfoque asociada con las lentes planas, como una barra focal. Alternativamente, como se representa en la Fig. 8, una lente 154 de tipo seta, a diferencia de una lente 122 de tipo bola, puede incorporarse en la punta 120 de la sonda, proporcionando ventajas similares.

Una punta 120 de la sonda, que aloja la lente 122 o 154, se representa con mayor detalle en la Fig. 9. La carcasa 124 de la lente tiene una longitud 160, que en un aspecto de la presente técnica puede ser de entre 2 cm y 3 cm, así como un diámetro 162 exterior, que puede estar entre 9 mm y 10 mm. La carcasa 124 puede tener dos diámetros interiores, un diámetro 164 interior de la lente, asociado con el manguito 126 de la lente, y un diámetro 166 interior de fibra, dimensionado para alojar un cable 86 de fibra óptica. En un aspecto de la presente técnica, el diámetro 164 interior de la lente puede estar entre 4,75 mm y 5,25 mm y el diámetro 166 interior de la fibra puede estar entre 4,0 mm y 4,5 mm. La región que conecta los diámetros 164 y 166 interiores puede comprender un bisel 168, como un

bisel de 35° a 60°. Una longitud 170 de manguito puede definirse como la región del manguito 126 entre el bisel 168 y el extremo de la carcasa 124 y, en un aspecto de la presente técnica, puede estar entre 4,75 mm y 5,50 mm. Además, la carcasa 124 puede incluir un bisel 172 de conexión, tal como un bisel de 35° a 60°, para alojar un conector 88 de fibra óptica o una superficie de acoplamiento conectada a la carcasa 124. La punta 120 de la sonda también puede incorporar un termopar 174 para medir la temperatura en la punta 120.

c. Incorporación de la sonda

La sonda 84 debidamente configurada debe, por supuesto, estar situada en el entorno 70 de muestra, tal como un entorno de producción, para recopilar espectros. La inserción de la sonda 84 en ambientes controlados, tal como en un reactor, una extrusora, un sistema de recuperación, o las diversas tuberías, tubos y/o conductos asociados con la producción de poliolefina, puede requerir una variedad de sistemas 180 de inserción/retracción. En particular, el sistema 180 de inserción/reconexión para un entorno de producción debería permitir una fácil inserción y retracción de la sonda 84 en el entorno 70 sin perturbar el entorno 70 o permitir que el material fluya entre los entornos de producción y no producción.

Por ejemplo, un sistema 180 de inserción/retracción configurado para situar una sonda 84 Raman en un reactor u otro entorno 70 controlado se representa en la Fig. 10. Como se muestra, la sonda 84 puede estar encerrada en una funda 182 protectora que se extiende desde una pared 184 del reactor (184 representada en la Fig. 10 no es la pared del reactor, sino que es la carcasa del sello de la sonda). Varios sellos 186 y casquillos 188 pueden sujetar la sonda 84 de manera segura dentro de la pared 184 mientras mantienen el entorno 70 controlado. Pueden estar presentes sellos 186 adicionales para mantener el entorno 70 controlado si la sonda 84 se retrae durante la operación en línea. Además, los sellos 190 y 192 de sonda primarios y secundarios, pueden estar presentes alrededor de la punta 120 de la sonda para proteger la lente 122 y evitar la fuga de agua o reactivos en la punta 120. De hecho, los elementos ópticos pueden diseñarse para encajar dentro del sello 192 secundario, lo que permitiría retirar la lente 122 de la punta 120 de la sonda sin temor a la fuga del medio de muestra en la sonda 84. El sello 192 secundario se puede recubrir con un revestimiento 152 antirreflectante, como se discutió con respecto a la lente 122 anterior, para mejorar el rendimiento. La sonda 84 está unida a un mango 194 giratorio mediante una varilla 196 de conexión que permite mover la sonda 84 mediante la operación del mango 194. En particular, en la realización representada, la sonda 84 se puede insertar o retraer a través de los sellos 186 y los casquillos 188 en la pared 184 de la cámara mediante el giro del mango 194 adjunto. El mango 194 giratorio permite que la inserción y retracción de la sonda 84 se realice a una velocidad y alineación controladas.

La realización descrita es adecuada para la inserción y retracción de una sonda 84 en un entorno 70 hostil controlado, tal como el interior de un reactor de polimerización o sistema de recuperación de monómero. Sin embargo, otros entornos 70 controlados que operan a temperaturas y presiones menos extremas pueden incorporar menos de las características descritas. Por ejemplo, en un entorno de extrusión, aunque funciona a alta temperatura y presión, la sonda 84 puede situarse por encima de la masa fundida en lugar de sumergirse dentro del medio de muestra. Como resultado, la funda 182 protectora y los sellos 190 y 192 de la lente pueden estar ausentes. De manera similar, dentro de conductos o tuberías que transportan materia prima o corrientes de alimentación, el entorno 70 puede estar a una temperatura ambiente y/o a una presión menor que en un entorno de reacción. En tal entorno 70, el uno o más sellos 186 y/o los casquillos 188 pueden tener una resistencia reducida o pueden estar ausentes. Otros entornos 70 de producción pueden ser sustancialmente incontrolados en términos de temperatura y presión, tal como en silos o silos de almacenamiento de poliolefina o por encima de la corriente de alimentación del extrusor. En tales entornos, los sellos 186 pueden reducirse o ausentarse como podría el mecanismo 194 y 196 de inserción y retracción controlado.

Como lo demuestran estos ejemplos y lo entenderán los expertos en la técnica, el tipo y número de sellos 186 y casquillos 188, la presencia o ausencia de una funda 182 protectora, y la presencia o ausencia de un mecanismo 194 y 196 controlado de inserción/retracción se pueden determinar en función del entorno 70 a muestrear. En general, cuanto mayores sean los diferenciales de temperatura y presión y mayor sea la exposición de la sonda 84 a la muestra y/o partículas en la muestra, mayor será la necesidad de medidas de protección o resistencia tales como las que se describen.

d. Calibración

Además de configurar una sonda Raman adecuada y un sistema 180 de inserción/retracción, la sonda 84 y la fuente/detector 82 se calibran normalmente para proporcionar respuestas de cambio e intensidad Raman consistentes en los datos 202 espectrales adquiridos, con referencia a la Fig. 11. Por ejemplo, un método para calibrar un espectrómetro Raman de 532 nm usa bandas 204 espectrales de origen natural, que se pueden observar cuando se usa una lente esférica de zafiro en la sonda. La banda 204 espectral natural aparece en la región de 3.500 - 4.100 cm^{-1} . La ubicación e intensidad de la banda 204 proporciona un estándar de calibración interno, que permite la calibración del eje x y del eje y, respectivamente, del espectro. Las comprobaciones de calibración de la fuente/detector y la sonda se pueden realizar de manera continua y automática, tal como mediante una rutina automatizada.

De manera similar, la calibración puede realizarse midiendo la intensidad y la ubicación de la banda Raman de silicio-oxígeno (Si-O) producida por la fibra 86 óptica. Con referencia a la Fig. 12, la banda Si-O se puede aislar en la región 210 de solapamiento de un espectro 212 de filtro de paso de banda láser de aproximadamente 785 nm y un espectro 214 de filtro de borde de espectro desplazado. En particular, en la región 210 de solapamiento, algo de radiación láser excita la banda Raman de Si-O. La selección del límite del filtro de borde para pasar la radiación desplazada de vuelta a la fuente/detector 82 permite observar una banda de Si-O pequeña, cuantificable y consistente a una frecuencia fija que puede usarse para la calibración. Las comprobaciones de calibración de la fuente/detector 82 y la sonda 84 también se pueden realizar de manera continua y automática mediante una rutina automatizada utilizando la banda Si-O.

Alternativamente, se puede utilizar una lente 122 que incorpore un material que superpone una distintiva firma espectral con los otros materiales de la lente, normalmente diamante o zafiro. Por ejemplo, en una realización, un material 220 de espinela se puede combinar con zafiro o diamante para formar una lente 222 que incorpora una matriz de calibración, como se representa en la Fig. 13. El material 220 de espinela puede ser de espesor y forma variables. La firma de fluorescencia de banda ancha del material de la espinela junto con los picos de la sonda y/o de la lente de zafiro se pueden usar como espectro de referencia para la calibración del eje x y del eje y para cada espectro tomado, eliminando así la necesidad de verificación de calibración. La firma se puede usar para calibrar la combinación de cualquier sonda 84 y fuente/detector 82.

Por ejemplo, con referencia a la Fig. 14, se representa una firma 224 de fluorescencia de banda ancha de espinela obtenida mediante el uso de una lente 222 que incorpora un material 220 de espinela junto con una firma 226 de luz blanca difusa del tipo normalmente usada para la calibración del eje y. El espectro de espinela se obtuvo mediante el uso de un láser de 785 nm. La firma 224 de espinela, como puede verse, muestra las mismas características que la firma 226 de luz blanca. La firma 224 de espinela también muestra las mismas características que el vidrio fluorescente de cromo propuesto por el Instituto Nacional de Estándares y Tecnología para el eje y, esto es, la intensidad, la calibración, etc. La combinación de la calibración del eje x y el eje y para cada espectro adquirido por una punta 120 de sonda en contacto con la muestra proporciona una calibración constante y uniforme. En particular, la calibración de toda la trayectoria óptica de la luz, como se logra mediante esta técnica, es muy deseable para la calibración en un entorno de producción.

En este ejemplo, la firma 224 de espinela se añade al espectro 228 de muestra durante la obtención de imágenes de la muestra para producir un espectro 230 combinado. El espectro 230 combinado representado en la Fig. 15 es representativo de un espectro de polietileno añadido al espectro 224 de firma de espinela medido a través de una lente de bola de zafiro y espinela de 7,5 mm de diámetro. La sustracción de la firma 224 de espinela, como se muestra en la Fig. 16, proporciona la intensidad de calibración y la longitud de onda de los datos y permite obtener un espectro 228 de muestra limpio para su análisis.

Alternativamente, el diamante y el zafiro se pueden incorporar como componentes de la sonda para proporcionar la calibración de la longitud de onda y la intensidad durante cada escaneo. El diamante y el zafiro se pueden usar para la calibración de longitud de onda, mediante la generación de picos en longitudes de onda conocidas. Además, el diamante se puede utilizar para la calibración de intensidad, mediante la proporción de cuentas predecibles. En particular, un componente 234 de diamante se puede usar junto con una lente 122 de zafiro, tal como una lente de bola, para proporcionar una calibración de intensidad durante cada escaneo.

Por ejemplo, en referencia a la Fig. 17, un diamante 234 o ventana de diamante situada en la parte colimada del rayo láser puede proporcionar una señal adecuada para la calibración de intensidad, en oposición a otras configuraciones que pueden proporcionar una señal demasiado grande para fines de calibración. Las señales de diamante y/o zafiro también se pueden usar para la calibración de longitud de onda, mediante la proporción de una buena calibración del eje x y el eje y durante cada escaneo. Además tanto la lente de zafiro 122 como el componente 234 de diamante o la ventana pueden construirse para proporcionar sellos 190 y 192 primarios y secundarios dentro de la punta 120 de la sonda para proteger la óptica de la sonda del entorno 70 de muestra, tal como polvo y humedad.

Sin embargo, si se utilizan otras técnicas de calibración, normalmente se debe realizar la verificación de la calibración. La verificación generalmente implica tomar mediciones periódicas de materiales de referencia conocidos. Una manera de hacer esto es incorporar un obturador 238 cilíndrico de 3 posiciones, como se representa en las Figs. 18 y 19, en el montaje de la sonda. Por ejemplo, el obturador 238 se puede usar para acoplar la sonda 84 al proceso de producción como una válvula de bola cerrada, que proporciona un sello de anillo "O" para proteger la sonda 84 de la exposición a los elementos.

El obturador 238, cuando se incorpora en la trayectoria 240 de haz, tiene tres posiciones, una abierta y dos cerradas. En la posición abierta, como se representa, el haz pasa a través de una abertura 242 transversal al cilindro. Sin embargo, las dos posiciones cerradas están separadas 180 grados en la circunferencia del cilindro y en ángulos rectos a la trayectoria abierta, de modo que, en la posición cerrada, el haz golpea una de las dos superficies 244 y 246 rebajadas. Cada superficie 244 y 246 rebajada está incrustada con diferentes materiales de referencia sólidos, tal como polietileno de baja densidad, polietileno de alta densidad, o teflón. Por lo tanto, dependiendo de la

posición cerrada que se seleccione, el haz golpea un material de referencia diferente, lo que permite adquirir información de calibración adicional.

e. Medición de las concentraciones químicas

5 Una vez calibrada y situada en la ubicación de la muestra, la sonda 84 Raman y la fuente/detector 82 pueden adquirir datos 202 espectrales sobre el proceso de producción monitorizado. Los datos 202 espectrales se pueden usar, bien por la fuente/detector 82 o por un sistema 56 basado en procesador conectado, para determinar los componentes químicos de la muestra. En particular, qué intensidades, esto es, picos, están presentes en qué longitudes de onda se pueden usar para determinar qué químicos están presentes en la muestra. En presencia de una muestra compleja, esto es, múltiples componentes, se pueden realizar análisis estadísticos, tal como la
10 regresión parcial de mínimos cuadrados, en los datos 202 espectrales para determinar los componentes. Además, la concentración respectiva de cada componente en la muestra se puede determinar a partir del espectro de la muestra mediante el uso de técnicas de modelado estadístico.

15 En general, el software adecuado debe ser capaz de construir modelos entre datos 202 espectrales y concentraciones y/u otras características determinadas por algún otro método y que tengan una relación con la respuesta espectral. Dicho software es habitual y está disponible comercialmente. Por ejemplo, una concentración química en una muestra puede determinarse mediante el uso de un modelo de concentración. Los datos que subyacen en el modelo de concentración se pueden adquirir a partir de un análisis separado, tal como un análisis que usa un estándar con una concentración conocida. Los datos 202 espectrales Raman o partes de los datos 202 espectrales resultantes del análisis del estándar conocido pueden luego correlacionarse con la concentración de muestra conocida y usarse para desarrollar un modelo de concentración. Se puede crear un modelo de
20 concentración mediante el uso de software disponible comercialmente, tal como los programas GRAMS/32 y PLSplus/IQ disponibles en Galactic Industries Corporation (Salem, New Hampshire). El modelo de concentración se puede calcular y las concentraciones de la muestra se pueden determinar, tal como con el programa Galactic GRAMS/32.

25 Se puede emplear un análisis estadístico o computacional adicional para confirmar o refinar la correlación entre las concentraciones químicas y los picos, esto es, las intensidades, generadas por el análisis de espectrometría Raman. Por ejemplo, uno puede realizar un análisis de regresión de mínimos cuadrados parciales, mediante el uso del programa Galactic PLSplus / IQ. El análisis de mínimos cuadrados parciales permite el desarrollo de un modelo de concentración donde uno o más componentes pueden tener algunos picos que se superponen.

30 f. Medición de las propiedades físicas

Además, las propiedades de la poliolefina en sí misma o el porcentaje de sólidos en la muestra se pueden determinar mediante el uso de la espectrometría Raman en ubicaciones apropiadas dentro del proceso de producción. Por ejemplo, mediante el uso de los tipos de análisis estadístico y aplicaciones discutidas con respecto a la concentración, los modelos estadísticos pueden construirse mediante el uso del porcentaje de sólidos, físicos,
35 mecánicos, reológicos y/o datos de fusión de muestras conocidas para correlacionar la propiedad de interés de poliolefina con los datos 202 espectrales Raman característicos. Los modelos pueden entonces usarse para determinar el porcentaje de sólidos, físicos, mecánicos, reológicos o propiedades de fusión de la poliolefina en una muestra medida. Al igual que con los modelos de concentración, se pueden usar análisis estadísticos o computacionales adicionales para refinar los modelos.

40 Por ejemplo, en una implementación, se pueden usar modelos quimiométricos para determinar la densidad de poliolefina en base a los datos 202 espectrales Raman obtenidos mediante el uso de un espectrómetro de baja resolución y tres picos de absorción en $690 - 1129 \text{ cm}^{-1}$, un pico ancho y dos picos de intensidad media. Los tiempos de análisis son de uno a ocho minutos. La densidad de la pelusa, la masa fundida o los gránulos de poliolefina se puede medir en línea con un Raman Systems R2001 de baja resolución (esto es, 15 cm^{-1}). Las
45 modificaciones pueden incluir la optimización de la corriente oscura, y la calibración automática del eje x. El modelo estadístico empleado puede usarse para evaluar la bondad de ajuste de los espectros, rechazar los valores atípicos, y correlacionar las intensidades del espectro de la muestra con el espectro del modelo.

La resolución más alta Raman Systems R2001 también se puede usar para medir la densidad de poliolefina. En una implementación, se puede utilizar una red de 1.800 líneas por milímetro con la fuente/detector 82 Raman para
50 aumentar la resolución espectral entre 200 y 1600 cm^{-1} . Los datos 202 espectrales de alta resolución resultantes proporcionan una mayor discriminación de las bandas cristalinas y amorfas en el eje x. El análisis de regresión de mínimos cuadrados parciales se puede usar para modelar las propiedades de interés físicas, mecánicas, reológicas y/o de fusión y de ese modo determinar la propiedad a partir de los datos 202 espectrales de la muestra.

55 Si bien la densidad es una propiedad de la poliolefina que se puede determinar de esta manera, otras propiedades incluyen el MFR (índice de fluidez), el MI (índice de fusión), el HLMI (índice de fusión de alta carga), y la viscosidad de cizallamiento cero. Los datos 202 espectrales completos se pueden usar para determinar estas propiedades o, en el caso del sistema Raman de 532 nm , la relación del tramo C-H al esqueleto C-C puede relacionarse con el peso

molecular y, por lo tanto con la propiedad de interés. Como se indicó anteriormente, esta técnica se puede aplicar a la poliolefina en las etapas de producción de pelusa, masa fundida o gránulos. Además, se pueden usar técnicas quimiométricas similares para determinar el porcentaje de sólidos en las etapas aplicables de la producción de poliolefina, como en el subsistema 20 del reactor, la descarga del reactor, o los sistemas 24 de recuperación de poliolefina y monómero.

B. Control

En respuesta a los datos 62 adquiridos por las técnicas de monitorización descritas anteriormente, las condiciones dentro del proceso de producción pueden ajustarse para producir poliolefina con las cualidades y características deseadas. Por ejemplo, con referencia a la Fig. 20A, se representa un proceso manual mediante el cual un dispositivo 54 de monitorización, tal como una fuente/detector 82 Raman, proporciona datos 62 de monitorización a un operador 58, tal como a través de un dispositivo 260 de presentación o informe 262 impreso. El operador 58, basado en los datos 62 de monitorización, puede entonces ajustar 264 uno o más parámetros de producción, tal como mediante el ajuste manual de un control 266 de producción o mediante la ejecución de una rutina de control en una estación de trabajo 56 u ordenador para ajustar el control 266 de producción. El control 266 de producción puede comprender una variedad de controles que, al ajustarse, cambian una o más condiciones de producción. Los ejemplos de controles 266 de producción incluyen, válvulas o reguladores de control de flujo, compresores, bombas de desplazamiento, controles o ajustes de temperatura y/o presión, y reguladores de velocidad, tal como los que podrían controlar un impulsor o una paleta dentro de un reactor químico.

Los datos 62 de monitorización proporcionados al operador 58 pueden comprender los datos medidos no procesados, tal como uno o más conjuntos de datos 202 espectrales Raman, y/o datos medidos procesados, tales como una concentración química o medición de porcentaje de sólidos o una determinación de una propiedad física, mecánica, reológica, o de fusión de la poliolefina, según lo determinado por los métodos quimiométricos como los descritos en este documento. De hecho, los datos 62 de monitorización reportados al operador 58 pueden incluir una combinación de estos tipos de datos, como los datos 202 espectrales Raman junto con las diversas concentraciones, porcentajes de sólidos, o propiedades de poliolefina que pueden ser relevantes para la etapa del proceso de producción que está siendo muestreado.

También son posibles esquemas de control parcialmente automatizados. Por ejemplo, haciendo referencia a la Fig. 20B, un operador 58 puede recibir los datos 62 de monitorización, como se describió anteriormente. El operador 58 puede proporcionar los datos, o una evaluación cuantitativa o cualitativa de los datos, en un sistema basado en un procesador, tal como una estación de trabajo 56 del operador o un ordenador, tal que podría formar parte de un centro de control distribuido. La estación de trabajo 56 se puede configurar para recibir los datos 62 y para ejecutar una o más rutinas de análisis en los datos 62 de monitorización. Tales rutinas pueden incluir una o más rutinas de modelado quimiométrico, tal como el análisis de regresión de mínimos cuadrados parciales, como se explicó anteriormente. Las rutinas pueden recibir otras entradas, tales como datos de presión, temperatura o flujo de reactivo, de otras fuentes. Sobre la base de los datos 62 de monitorización y de cualquier otra entrada relevante, las rutinas pueden determinar, en función de su codificación, qué hacer si se deben realizar ajustes 264 en el proceso de producción. La rutina puede entonces ajustar el respectivo control 266 o controles de producción, tal como a través de una señal eléctrica o neumática, dependiendo del tipo de control 266 que se verá afectado.

Alternativamente, la estación de trabajo 56 puede recibir los datos 62 de monitorización directamente desde el dispositivo 54 de monitorización y puede iniciar el ajuste 264 de control de respuesta en la aprobación o solicitud de un operador 58, como se representa en la Fig. 20C. De manera similar, como se representa en la Fig. 20D, la estación de trabajo 56 puede recibir y procesar los datos 56 de monitorización. Sin embargo, en lugar de realizar ajustes 264 de producción automáticamente, la estación de trabajo 56 puede presentar o proporcionar un informe 262 impreso de los resultados del procesamiento, tal como acciones recomendadas, a un operador 58 que puede realizar los ajustes 262 adecuados a uno o más controles 266 de producción, como se discutió anteriormente.

Los esquemas de control totalmente automatizados también se pueden implementar, como se representa en la Fig. 20E, que proporciona una respuesta rápida, en circuito cerrado, a las desviaciones de los parámetros de producción o propiedades del producto deseados. En tal esquema, los datos 62 de monitorización pueden ser recibidos y procesados por una estación de trabajo 56, como se explicó anteriormente, que ajusta 264 uno o más controles 266 de producción a través de una señal eléctrica o neumática sin supervisión o intervención del operador.

Mediante estas y otras técnicas de control de respuesta, los datos 62 de los dispositivos 54 de monitorización emplazados estratégicamente, como los espectrómetros 80 Raman, pueden usarse para reducir el proceso de poliolefina y la variabilidad del producto. Como resultado, se puede facilitar la producción de un producto de poliolefina que posee las propiedades físicas, mecánicas, reológicas y / o de fusión deseadas. Además, los costes de producción pueden reducirse debido a una mayor eficiencia y estabilidad de reacción, una producción reducida de producto que no está dentro de las especificaciones del cliente, esto es, "fuera de especificaciones", durante las transiciones de grado, así como la eliminación o reducción de los costes de laboratorio asociados con el control de calidad del producto.

II. Ejemplos

A modo de ilustrar la implementación de las técnicas de monitorización y control discutidas en este documento, varias fases de un proceso de producción de poliolefina serán discutidas con mecanismos integrados de monitorización y/o control. Los ejemplos proporcionados no pretenden ser exhaustivos en términos de las etapas de producción de poliolefina, la ubicación de los dispositivos 54 de monitorización, las propiedades monitorizadas o las posibles medidas de control tomadas en respuesta a las mediciones. En su lugar, un experto en la materia entenderá que los siguientes ejemplos son meramente ejemplares de los principios generales de las técnicas analizadas en este documento y que tales principios pueden aplicarse de maneras que, aunque no se analizan en un ejemplo, están dentro del alcance de la invención. De manera similar, aunque la espectrometría Raman se discute en los siguientes ejemplos, un experto en la técnica entenderá que pueden usarse otras técnicas de monitorización, siempre que sean capaces de proporcionar los datos de monitorización en el marco de tiempo deseado y desde el entorno de muestra deseado.

A. Suministro de reactivos

Una fase del proceso de producción de poliolefina que podría beneficiarse de las técnicas que se analizan en este documento es la recepción de uno o más reactivos de un proveedor 14. Por ejemplo, una o más sondas 84 Raman pueden monitorizar uno o más componentes 12 de alimentación de reactor en sentido ascendente del subsistema 16 de alimentación del reactor, tal como en una instalación del proveedor, entre la instalación del proveedor y el subsistema 16 de alimentación del reactor, o en el punto de entrada al subsistema 16 de alimentación del reactor. Los datos 202 espectrales obtenidos mediante cualquiera de las sondas 84 Raman que monitorizan las corrientes 12 de suministros se pueden usar para determinar si hay contaminantes presentes y, de ser así, en qué concentraciones. Por ejemplo, los datos 202 espectrales Raman se pueden obtener para las materias primas 12 individuales o combinadas, tal como el monómero, el diluyente y/o el comonómero, y se pueden analizar para detectar la presencia de venenos del catalizador, tal como la humedad, el monóxido de carbono, el dióxido de carbono, el acetileno, etcétera. Como entenderá un experto en la materia, cuanto mayor sea la sensibilidad de la sonda 84 Raman y la fuente/detector 82 empleados, menor será la concentración de contaminante o catalizador que se puede detectar.

La detección de contaminantes o venenos del catalizador en las materias primas 12 suministradas por el proveedor por espectrometría Raman puede permitir que se implemente una respuesta adecuada y oportuna en sentido ascendente y/o en sentido descendente de la contaminación mediante el uso de uno o más de los mecanismos de control mencionados anteriormente. Por ejemplo, la materia prima 12 contaminada puede desviarse o terminarse en favor de una materia prima 12 separada, no contaminada, antes de la entrega al subsistema 16 de alimentación del reactor. Además, las condiciones en sentido ascendente pueden ajustarse para mantener o restablecer un suministro no contaminado de materia prima 12, por ejemplo mediante el cambio a un lecho de tratamiento de monómero nuevo y/o iniciando la regeneración del lecho de tratamiento de monómero gastado. Aunque la monitorización de la materia prima reactiva se ha discutido en el contexto de la producción de poliolefina, un experto en la técnica entenderá fácilmente la aplicabilidad de tales técnicas a la producción comercial de otros productos químicos.

B. Subsistemas de alimentación del reactor

1. Contaminantes

De manera similar, la espectrometría Raman puede usarse para monitorizar la presencia de contaminantes, tales como los venenos del catalizador, dentro del subsistema 16 de alimentación del reactor o en una o más corrientes 18 de alimentación que salen del subsistema 16. Las respectivas sondas 84 Raman pueden emplazarse en los conductos o mecanismos de bombeo del subsistema 16 de alimentación y pueden usarse para adquirir datos 202 espectrales que pueden analizarse para determinar no solo la presencia de un contaminante sino también la concentración de tal contaminante.

Se pueden realizar uno o más ajustes 264 en respuesta a un contaminante descubierto a través de este proceso de monitorización, una materia prima 12 contaminada podría desviarse o terminarse en favor de una materia prima 12 no contaminada. Además, la operación de bombeo del subsistema 16 de alimentación del reactor puede desviarse o terminarse para evitar que una corriente 18 de alimentación contaminada llegue al subsistema 20 del reactor. La notificación de la contaminación puede enviarse en sentido ascendente, como a un proveedor 14, si se determina que la fuente del contaminante está en sentido ascendente. De esta manera, los problemas de calidad y operabilidad asociados con los contaminantes y los venenos del catalizador en el subsistema 20 del reactor pueden ser evitados.

2. Reactivos y correactantes

Las concentraciones y relaciones de los reactivos en la una o más corrientes 18 de alimentación y en el subsistema 16 de alimentación también pueden monitorizarse mediante espectrometría Raman. En particular, una o más sondas 84 Raman pueden insertarse en el subsistema 16 de alimentación o en el conducto o conductos que llevan la una o más corrientes 18 de alimentación al subsistema 20 del reactor. Los datos 202 espectrales Raman obtenidos por las

sondas 84 Raman pueden analizarse para determinar la concentración de uno o más reactivos o correactantes, tales como el monómero 280, el diluyente 282 y/o el comonómero 284, como se representa en la Fig. 21.

Se pueden realizar uno o más ajustes en respuesta a las concentraciones medidas. Por ejemplo, la tasa de flujo de uno o más reactivos en la corriente 18 de alimentación o en el subsistema 20 del reactor se puede ajustar, por ejemplo a través de un controlador 286, 288, y/o 290 de flujo o válvula de flujo, para obtener la concentración deseada o relación de reactivo en la corriente 18 de alimentación o en el subsistema 20 del reactor, según lo determinado por las propiedades de poliolefina que se desean. Por ejemplo, en la producción de PE (polietileno), la concentración de un comonómero 284, tal como el hexeno, en una corriente 18 de alimentación de monómero/comonómero/diluyente combinada se puede ajustar, mediante el ajuste del caudal de hexeno en la corriente 18 de alimentación. Dicho ajuste puede garantizarse si la concentración del comonómero 284 varía debido a las fluctuaciones en los componentes recuperados o por la deriva en el medidor de flujo del comonómero en sentido ascendente en el subsistema 16 de alimentación del reactor. El uso de la espectrometría Raman en la corriente 18 de alimentación o el subsistema 16 de alimentación puede por lo tanto permitir que se realicen ajustes para reducir o eliminar la variabilidad en la concentración de comonómero dentro del subsistema 20 del reactor, que de otro modo podría dar como resultado una variabilidad en la densidad de la poliolefina producida.

Además, el uso de la espectrometría Raman para monitorizar las concentraciones de reactantes en la corriente 18 de alimentación y/o el subsistema 16 de alimentación puede facilitar el ajuste de las concentraciones de reactantes cuando así se desee. Por ejemplo, cuando se cambian las condiciones del reactor, como cuando se va a producir un grado diferente de poliolefina, los datos 202 espectrales Raman obtenidos desde la corriente 18 de alimentación y/o el subsistema 16 de alimentación pueden permitir que los ajustes se realicen con mayor rapidez y precisión a las tasas de flujo de reactivo para obtener las concentraciones o relaciones de reactivo deseadas.

3. Hidrógeno

El hidrógeno 298, otro componente de alimentación típico de las reacciones de polimerización, puede determinar las propiedades de la pelusa de la poliolefina producida. En particular, el hidrógeno 298 se puede añadir a una reacción de polimerización como un agente de transferencia de cadena, que afecta a varias propiedades del producto de poliolefina, como la MFR (velocidad de flujo en fusión) y el MI (índice de fusión). Por lo tanto, puede ser deseable monitorizar la concentración de hidrógeno mediante el uso de espectrometría Raman con sondas 84 en el subsistema 16 de alimentación del reactor y/o en una o más corrientes 296 de alimentación de hidrógeno entre el subsistema 16 de alimentación y el subsistema del reactor 20, como se representa en la Fig. 22. En particular, la concentración de hidrógeno se puede determinar a partir de los datos 202 espectrales Raman obtenidos.

Basándose en la concentración de hidrógeno medida o la tasa de flujo de hidrógeno calculado en el subsistema 20 del reactor, puede ser deseable ajustar la concentración de hidrógeno o la tasa de flujo en función de las propiedades del polímero deseadas. Por ejemplo, en la polimerización de polipropileno (PP), la concentración de hidrógeno en la fase líquida de un reactor de suspensión de bucle se puede ajustar para controlar la tasa de flujo de masa fundida del PP producido. El índice de fusión se controla de manera similar en los procesos de polimerización de PE. Para lograr la concentración de hidrógeno deseada, la tasa de flujo de hidrógeno 298 de la fuente de hidrógeno se puede ajustar mediante la operación de uno o más controladores 300 de flujo, válvulas y/o compresores que controlan el flujo de hidrógeno en el subsistema 20 del reactor.

4. Catalizadores

El subsistema 16 de alimentación del reactor también puede suministrar uno o más catalizadores 306 y 308 al subsistema 20 del reactor a través de una o más corrientes 304 de alimentación de catalizador. Por ejemplo, los sistemas catalíticos específicos para la polimerización de PE pueden incluir catalizadores de metaloceno de sitio único soportados sobre sílice activada con borato, catalizadores de metaloceno soportados sobre un compuesto organo-aluminoxano o catalizadores de cromo de sitio dual soportados sobre fosfato de aluminio calcinado. En la polimerización en PP, algunos ejemplos son el óxido de cromo soportado sobre óxido de sílice (SiO₂), cloruro de titanio (es decir, TiCl₃ o TiCl₄) soportado sobre o bien el cloruro de magnesio o sílice, o carbonato de magnesio (MgCO₃) soportado sobre o bien cloruro de magnesio o sílice. Tanto la polimerización de PE como de PP pueden usar catalizadores de metaloceno soportados en sílice con co-catalizadores de metil aluminoxano (MAO).

Las partículas del catalizador 306 y 308 se pueden diluir en un diluyente 282, tal como isobutano o aceite mineral, en el subsistema 16 de alimentación y alimentar al subsistema 20 del reactor a través de una corriente 304 de alimentación del catalizador. Por ejemplo, con referencia a la Fig. 23, un diagrama de bloques representa un sistema 310 de alimentación del catalizador ejemplar, que puede ser un componente del subsistema 16 de alimentación del reactor. El sistema 310 de alimentación del catalizador puede proporcionar un único catalizador 306 o 308 o múltiples catalizadores 306 y 308, tales como catalizadores de metaloceno, al subsistema 20 del reactor. El sistema 310 de alimentación del catalizador puede proporcionar dos o más catalizadores 306 y 308 separados, normalmente en una relación y tasa optimizada para producir la reacción de polimerización deseada en el subsistema 20 del reactor. Como se representa, los catalizadores A 306 y B 308 pueden alimentarse a los tanques 312 y 314 de mezcla de catalizador primero y segundo respectivamente. El catalizador A 306 y B 308 pueden alimentarse a los tanques 312 y 314 de mezcla de varias maneras. Por ejemplo, un catalizador 306 o 308 puede comprender una

suspensión que puede alimentarse al tanque 312 y 314 respectivo a través de la tubería del proceso. Alternativamente, se puede proporcionar un catalizador 306 o 308 en forma de partículas sólidas secas que se alimentan manualmente al respectivo tanque 312 o 314 desde los tambores de catalizador. Un diluyente 282, tal como isobutano, se puede dosificar a los tanques 312 y 314 de mezcla para proporcionar un medio fluido para los catalizadores 306 y 308. Los agitadores 316 o bucles de recirculación (no mostrados) pueden mezclar los catalizadores 306 o 308 y el diluyente 282 para formar una suspensión de catalizador. La preparación del catalizador puede ser un proceso por lotes o continuo.

Uno o más de los catalizadores 306 y 308 se pueden monitorizar a través de espectrometría Raman a través de las técnicas discutidas en este documento. En particular, una o más sondas Raman pueden situarse en el sistema 310 de alimentación del catalizador, la respectiva corriente 304 o corrientes de alimentación del catalizador, y/o el subsistema 20 del reactor. Por ejemplo, una sonda 84 Raman puede situarse en la tubería de proceso en sentido descendente de los respectivos tanques 312 y 314 de mezcla del catalizador, ya sea antes o después de que se hayan combinado las suspensiones del catalizador, como se muestra en la Fig. 23. Las sondas 84 respectivas pueden adquirir datos 202 espectrales Raman, que pueden usarse para determinar las concentraciones del catalizador, las tasas de flujo del catalizador, y la relación de catalizadores entre sí. Estos diversos factores pueden ser de interés para mantener la tasa de polimerización dentro del subsistema 20 del reactor, las propiedades del polímero deseadas, y/o la estabilidad del subsistema 20 del reactor.

En respuesta a las mediciones del catalizador determinadas a partir de los datos 202 espectrales Raman, se pueden hacer uno o más ajustes 264 para obtener la concentración deseada de un catalizador 306 o 308 o la relación deseada de catalizadores 306 y 308. Por ejemplo, una o más válvulas o controladores 288, 318 o 320 de flujo se pueden ajustar para alterar la tasa de flujo del diluyente 282 o del catalizador 306 o 308 en un tanque 312 o 314 de mezcla, la velocidad de agitación dentro de un tanque 312 o 314 de mezcla se puede ajustar, la tasa de flujo de la suspensión de catalizador fuera de un tanque de mezcla se puede ajustar, o la tasa de flujo de una o más corrientes 322 o 324 de alimentación del catalizador en una corriente 304 de alimentación del catalizador o en el subsistema 20 del reactor se puede ajustar, tal como por un controlador 326 o 328 de flujo o una disposición de válvula.

Adicionalmente, como apreciarán los expertos en la técnica, los sistemas 310 de alimentación del catalizador pueden incluir pasos de procesamiento adicionales, tales como el uso de recipientes de contacto, prepolimerizadores, y otros recipientes de preparación de catalizador. Las condiciones operativas, tales como la temperatura y/o la agitación, de estos pasos de procesamiento adicionales también pueden ajustarse en respuesta a los datos 202 espectrales Raman o la determinación de una concentración o relación del catalizador. Los ajustes a estos pasos adicionales también pueden verse afectados por las técnicas de control que se describen en este documento y pueden incluir cambiar el punto de ajuste en un termostato o ajustar una tasa de agitación.

C. Subsistemas del reactor

Las diversas corrientes 18, 27, 296 y 304 de alimentación posibles procesadas por el subsistema 16 de alimentación del reactor, discutidas anteriormente, suministran a un subsistema 20 del reactor con reactivos, catalizadores 306 y 308, etc. El subsistema 20 del reactor puede comprender uno o más reactores de polimerización, que a su vez pueden ser del mismo tipo o diferentes. Además, en múltiples subsistemas de reactores, los reactores pueden disponerse en serie o en paralelo. Independientemente de los tipos de reactores que comprenden el subsistema 20 del reactor, se produce un producto de poliolefina en partículas, denominado genéricamente "pelusa" en este documento. Para facilitar la explicación, los siguientes ejemplos están limitados en su alcance a tipos de reactores específicos que se cree son familiares para los expertos en la técnica y para reactores únicos o combinaciones simples. Sin embargo, para un experto en la técnica, las presentes técnicas son simples y fácilmente aplicables a disposiciones de reactores más complejas, tales como aquellas que implican reactores adicionales, diferentes tipos de reactores, y/u ordenamiento alternativo de los reactores o tipos de reactores. Tales disposiciones se consideran dentro del alcance de la presente invención.

1. Fase líquida

Por ejemplo, un tipo de reactor comprende reactores dentro de los cuales se produce la polimerización dentro de una fase líquida. Los ejemplos de dichos reactores en fase líquida incluyen reactores de tanques agitados, tales como reactores 340 de suspensión en bucle, autoclaves, reactores tubulares, y también reactores de mezcla líquida en ebullición. Para simplificar, los reactores 340 de suspensión de bucle se tratarán en el contexto de las presentes técnicas, aunque debe entenderse que las presentes técnicas son igualmente aplicables a otros tipos de reactores de fase líquida.

Los reactores 340 de suspensión en bucle, como se representa en la Fig. 24, generalmente están compuestos por segmentos de tubería conectados por curvas suaves o codos de manera que se proporciona una trayectoria de flujo continuo que está sustancialmente libre de obstrucciones internas. Se puede usar un reactor 340 de suspensión de bucle, por ejemplo, para llevar a cabo la polimerización de PE o PP en condiciones de suspensión en la que se forman partículas insolubles de PE o PP en un medio fluido y se suspenden como suspensión hasta que se eliminan. El medio fluido puede incluir el diluyente 282, el monómero 280, el comonómero 284, los aditivos, así como

5 cualquier otro correactante deseado, que se agregan al interior del reactor a través de entradas o conductos. También pueden estar presentes corrientes 304 y 296 de alimentación de catalizador e hidrógeno. También puede estar presente un cocatalizador, incluyendo activadores catalíticos, tales como trietilaluminio alquilo, puro o diluido (por ejemplo, en hexano). De manera similar, pueden estar presentes uno o más agentes "donantes", tal como un silano, que se puede usar para controlar la estereoespecificidad, y por lo tanto la cristalinidad, de las moléculas de poliolefina polimerizadas.

10 Las condiciones de reacción, como la temperatura, la presión y las concentraciones de reactantes, se regulan para facilitar el grado deseado de polimerización y la velocidad de reacción deseada. Sin embargo, la temperatura generalmente se mantiene por debajo de ese nivel en el que el producto polimérico se disolvería. Debido a la naturaleza exotérmica de la reacción de polimerización, las chaquetas 342 de enfriamiento, a través de las cuales circula un fluido refrigerante según sea necesario para eliminar el exceso de calor, pueden proporcionarse alrededor de partes del reactor 340 de suspensión de bucle, manteniendo así la temperatura dentro del intervalo deseado, generalmente entre 65 °C y 121 °C (150 °F y 250 °F). Asimismo la presión se puede regular dentro de un intervalo de presión deseado, generalmente de 6.9 a 55.2 bar (100-800 psig), siendo típico un intervalo de 31.0 a 48.3 bar (450-700 psig).

15 Las sondas 84 Raman se pueden insertar en varios puntos dentro del reactor 340 de suspensión de bucle. Por ejemplo, las sondas 84 Raman se pueden insertar, mediante el uso de un mecanismo de inserción/re-tracción 180 tal como el que se representa en la Fig. 10, dentro del bucle de reacción, tal como cerca de la entrada de una corriente de alimentación, cerca de un impulsor 344 para tomar muestras de la mezcla turbulenta de suspensión, y/o dentro de un punto de despegue continuo o pierna 346 de sedimentación para tomar una muestra del líquido transparente sobre la pelusa 28 de poliolefina. Debido a la exposición de la sonda 84 a partículas adherentes, esto es, a la poliolefina polimerizante, la sonda 84 puede equiparse con una bola 122 o lente 154 de tipo seta, como una lente de bola de zafiro, para evitar la adhesión de partículas, como se explicó anteriormente. Se puede usar un sistema Raman de 785 nm para obtener las mediciones. En una realización, la señal Raman dispersada se puede recopilar durante algún período, tal como 240 segundos, antes de la integración en un espectro para su análisis.

20 Los datos 202 espectrales Raman obtenidos desde dentro del reactor 340 se pueden usar para determinar las concentraciones químicas y/o las relaciones de los reactivos o catalizadores 306 y 308, como se discutió con respecto al subsistema 16 de alimentación del reactor. Además, los datos 202 espectrales Raman obtenidos desde dentro del reactor 340 también pueden usarse para realizar otras determinaciones. Por ejemplo, los datos 202 espectrales Raman obtenidos se pueden usar para determinar las propiedades físicas, mecánicas, reológicas y/o de fusión, como la densidad, MFR, MI, cristalinidad (tal como mediante la medición de insolubles en xileno) y/o contenido de copolímero, de la pelusa 28 de poliolefina. De manera similar, los datos 202 espectrales Raman se pueden usar para determinar el porcentaje de sólidos, normalmente 30% -70% en peso, dentro del reactor 340. En particular, la determinación del porcentaje de sólidos se puede usar para medir la ganancia de asentamiento diferencial en diferentes partes del bucle, tales como en una salida de despegue continua en relación con otras partes del bucle. Debido a que los datos 202 espectrales se pueden obtener de manera sustancialmente en tiempo real, también puede ser posible determinar y seguir la tasa de reacción en base a los flujos conocidos que entran y salen del reactor 340 junto con la medición del porcentaje de sólidos u otras medidas de poliolefina.

25 En respuesta a estas diversas mediciones posibles, el proceso de producción se puede ajustar. Por ejemplo, según las mediciones de concentraciones o las relaciones determinadas, el porcentaje de sólidos o las propiedades de poliolefina, las tasas de flujo de una o más corrientes 18, 26, 296 o 304 de alimentación se pueden ajustar, tal como mediante una válvula, un controlador de flujo, un compresor, o bomba de desplazamiento. De esta manera, la concentración de los reactivos, diluyente 282, catalizador 306 y 308 o hidrógeno 298 se puede ajustar en base a los datos monitorizados, es decir, los datos 202 espectrales de Raman, para mantener la estabilidad del reactor y/o la uniformidad de las propiedades de la pelusa 28 de poliolefina. De manera similar, se pueden hacer ajustes a la temperatura o presión dentro del reactor 340, tal como a través del cambio del punto de ajuste en un termostato o medidor de temperatura o la tasa de flujo de refrigerante a través de las chaquetas 342 de enfriamiento. En particular, la temperatura y/o la presión pueden ajustarse en respuesta a una tasa de reacción calculada que se desvía de la tasa deseada. De esta manera, el reactor 340 de fase líquida puede producir una pelusa 28 de polímero consistente que posee las propiedades deseadas.

50 2. Fase gaseosa

Las presentes técnicas también pueden usarse con un reactor 360 de poliolefina en fase gaseosa, como se representa en la Fig. 25. Los reactores 360 de fase gaseosa funcionan normalmente como lecho agitado horizontalmente, lecho agitado verticalmente o como lecho fluidizado, y a presiones más bajas que los reactores de fase líquida. Los reactores 360 de fase gaseosa comprenden normalmente cámaras 362 del reactor que contienen el catalizador 306 y 308 que pueden fluidizarse dentro de un lecho de partículas 364. Se pueden añadir catalizadores adicionales 306 y 308 al lecho, tal como a través de una entrada 366 de catalizador. Las corrientes 18 y 296 de alimentación gaseosa entran al reactor 360, normalmente desde un distribuidor 368 en la parte inferior del reactor 360, tal como cerca del flujo del tapón, y pasan a través del lecho para formar un producto de poliolefina. Además, la corriente 26 de componentes recuperados puede entrar en el reactor 360 de manera gaseosa o de

manera gaseosa y líquida, dependiendo del grado de condensación en la corriente 26 de componentes recuperados. Las corrientes de alimentación pueden incluir el monómero 280, el comonómero 284, el diluyente 282, y el hidrógeno 298. También puede estar presente una corriente de alimentación aditiva, tal como una corriente de agente antiincrustante. Además, si el reactor 360 es parte de una cadena de reactores también se puede introducir en el reactor 360 una corriente de pelusa 28 de poliolefina que contiene niveles activos de catalizador 306 y 308 residual.

Los gases sin reaccionar salen del reactor desde la parte superior como una corriente 370 de gas superior mientras que la pelusa 28 de poliolefina sale del reactor 360 desde una descarga 372 en o cerca del fondo del reactor 360. La corriente 370 de gas superior puede entrar en un ciclón 374 donde partículas finas de poliolefina o "finas" y cualquier partícula de catalizador se separan de la corriente 370 de gas superior y se reciclan al reactor 360 como una corriente 376 de finas. Una corriente 378 de gas superior del ciclón también sale del ciclón 374 y puede contener monómero 280, comonómero 284, hidrógeno 298 y o diluyente 282. La corriente 378 de gas superior del ciclón se puede reciclar al reactor 360 o a un sistema de recuperación o se puede quemar.

La reacción en fase gaseosa generalmente proporciona una mayor especificidad en la producción de copolímeros de poliolefina que las reacciones en fase líquida, permitiendo la producción de copolímeros específicos en oposición a los polímeros en los cuales los monómeros respectivos se distribuyen al azar. Por ejemplo, los reactores 360 de fase gaseosa normalmente facilitan la producción de copolímeros de bloque o heterofásicos. Además, debido a la masa relativamente baja del monómero 280 y el comonómero 284 presentes en los reactores 360 de fase gaseosa en comparación con la de los reactores de fase líquida, la corriente de descarga producida por el reactor 360 de fase gaseosa puede ser menos exigente de una operación de recuperación de monómeros en sentido descendente.

Una sonda 84 Raman puede situarse en la corriente 370 de gas superior y/o la corriente 378 de gas superior de ciclón para medir concentraciones químicas, tales como concentraciones de reactantes y/o relaciones. De manera similar, una 84 Raman puede situarse en la región de lecho fluidizado o en la región de flujo del tapón para medir concentraciones químicas y/o determinar propiedades del producto tales como densidad, MFR, contenido de comonómero, etc. Una sonda 84 Raman también puede situarse en la descarga 372 del reactor 360 para determinar las propiedades de la pelusa 28 de poliolefina en esta ubicación. Por ejemplo, en una implementación, la polimerización de copolímero de PE puede ocurrir dentro de un reactor 360 en un intervalo de 17.23 Bar a 24.3 (250 psig a 350 psig). Un sistema Raman de baja resolución de 785 nm puede adquirir datos 202 espectrales, tal como a través de una sonda 84 en la corriente 370 de gas superior, que puede usarse para determinar la presencia y concentración de etileno y hexeno en el reactor 360. De manera similar, se puede usar un sistema láser de 532 nm para obtener los datos 202 espectrales Raman útiles para detectar y medir el hidrógeno 298.

En respuesta a estas mediciones y/o determinaciones, se pueden hacer ajustes 264 a las tasas de flujo del monómero 280, diluyente 282, comonómero 284, hidrógeno 298 y/o polímero 384 reciclado para obtener las concentraciones deseadas dentro del reactor 360 y/o para producir poliolefina con las propiedades deseadas. Además, la presión, la temperatura, el nivel del lecho, la tasa de alimentación del catalizador, la tasa de alimentación del aditivo, etc., dentro del reactor 360 se pueden ajustar en respuesta a los datos 202 espectrales Raman o a las propiedades determinadas a partir de los datos 202 espectrales, como tasas de conversión de monómero/comonómero en el reactor 360 o contenido de comonómero 284 en la pelusa 28 de poliolefina. La determinación de las propiedades de la poliolefina se puede hacer mediante el uso de las técnicas quimiométricas discutidas en este documento.

3. Trenes de reactores y fases combinadas

Como se indicó anteriormente, el subsistema 20 del reactor puede comprender más de un reactor, incluidas combinaciones de reactores de fase líquida y de gas. De hecho, varios reactores y tipos de reactores pueden ser "entrenados" secuencialmente juntos para obtener el producto 28 deseado de pelusa de poliolefina. Por ejemplo, refiriéndose ahora a la Fig. 26, un diagrama de bloques representa un tren 390 del reactor de poliolefina ejemplar. El tren 390 del reactor representado por el subsistema 20 del reactor incluye uno o más reactores 340 de suspensión de bucle con descargas 22 de suspensión asociadas, un sistema 392 de recuperación de monómero de intervención, y uno o más reactores 360 de fase de gas. Como comprenderá rápidamente un experto en la técnica, el tren 390 del reactor puede comprender en su lugar solo reactores 340 de suspensión de bucle, solo reactores 360 de fase gaseosa, o un orden alternativo o secuencial de reactores 340 de suspensión de bucle y reactores 360 de fase gaseosa. En una realización alternativa, los reactores 340 de suspensión de bucle pueden comprender en su lugar uno o más reactores de mezcla líquida en ebullición.

El subsistema 392 de recuperación de monómeros que interviene procesa la descarga 22 de suspensión a través de uno o más recipientes instantáneos para producir una descarga 394 procesada. La descarga 394 procesada tendrá normalmente un catalizador 306 y 308 activo residual con la poliolefina procesada. Un reactor 360 de fase gaseosa puede recibir la descarga 394 procesada como una corriente de alimentación. Además, el reactor 360 de fase gaseosa puede recibir una corriente 18 de alimentación de comonómero 284 independiente de cualquier alimentación de comonómero recibida por los reactores 340 de suspensión de bucle. También puede estar presente un sistema superior del reactor de fase gaseosa, como se muestra en la Fig. 25. La pelusa 28 de poliolefina que sale del reactor 360 de fase gaseosa puede procesarse por un subsistema 24 de recuperación de monómeros en sentido

descendente, por un segundo reactor 360 de fase gaseosa, o por otros procesos posteriores. Aunque la presente realización se representa incorporando un subsistema 392 de recuperación de monómero que interviene, el subsistema 392 de recuperación que interviene puede estar ausente.

5 Como se discutió con respecto a la Fig. 25, las sondas 84 Raman pueden medir las concentraciones de monómero 280, comonómero 284, y/o diluyente 282 en las corrientes 370 y 378 de gas superiores de uno o más reactores 360 de fase gaseosa. De manera similar, las propiedades de la poliolefina, como la densidad, MFR y/o el contenido de comonómero se pueden medir en el reactor 360 de fase gaseosa, tal como en el lecho, y/o en la tubería de descarga.

10 En tal tren 390, la monitorización puede ocurrir como se discutió con respecto a las Figs. 24 y 25 con la posibilidad adicional de monitorizar en el sistema 392 de recuperación de monómeros que interviene, como se explicará más adelante con respecto al sistema 24 de recuperación de monómeros. Además, los ajustes y el control generalmente pueden proceder como se discutió con respecto a las Figs. 24 y 25 con la posibilidad adicional de ajustes a reactores y procesos en sentido ascendente. Por ejemplo, las mediciones de la concentración química o las determinaciones de las propiedades de la poliolefina realizadas a partir de los datos 202 espectrales de Raman
15 obtenidos del reactor 360 de fase gaseosa pueden provocar ajustes en sentido ascendente. Dichos ajustes en sentido ascendente pueden incluir ajustar la tasa de alimentación de las corrientes 18, 26, 296 o 304 de alimentación del reactor al 340 reactor de suspensión de bucle, por ejemplo mediante el ajuste de una válvula, controlador de flujo, compresor, o bomba de desplazamiento. De manera similar, las mediciones y/o determinaciones de la fase gaseosa pueden impulsar el ajuste de las condiciones del reactor de suspensión en bucle, como la temperatura, la
20 presión, o la agitación. En particular, la conveniencia de realizar ajustes en sentido ascendente aumenta a medida que disminuye el tiempo de residencia entre los procesos respectivos. Además, como se explicará con mayor detalle más adelante, se pueden hacer ajustes al sistema 392 de recuperación de monómeros que intervienen, por ejemplo mediante el ajuste de la temperatura o la presión del sistema 392 de recuperación, según las mediciones o determinaciones realizadas a partir de los datos 202 espectrales de Raman obtenidos en sentido descendente.

25 D. Separación y recuperación de pelusas y reactivos

Después de la polimerización de la pelusa 28 de poliolefina dentro del subsistema 22 del reactor, la descarga 22 de pelusa, que contiene la pelusa 28 de poliolefina y cualquier contaminante residual no poliolefina se puede separar o, en el caso del catalizador 306 y 308, desactivar. Normalmente este proceso es referido como, algo estrecho, la
30 recuperación del monómero. En general, un subsistema 24 de recuperación de monómeros puede comprender una serie de columnas discretas, tales como columnas 400 de purga, y/o recipientes degas, tales como recipientes 402 y 404 de evaporación rápida y alta presión. Las columnas 400 o los recipientes 402 y 404 pueden operar en forma de flujo de tapón o fluidizado.

En referencia ahora a la Fig. 27, un diagrama de bloques representa el proceso de recuperación de monómeros de un proceso ejemplar de producción de poliolefina. El subsistema 20 del reactor produce una descarga 22 que
35 contiene pelusa, como se discutió anteriormente, que contiene reactivos residuales y o diluyente 282 a recuperar. La descarga 22 también puede contener un catalizador que, si se completa la polimerización, se puede desactivar mediante la adición de un veneno del catalizador, tal como el monóxido de carbono, el dióxido de carbono, el vapor, etc. La descarga 22 del subsistema 20 del reactor puede entrar primero en un recipiente 402 de flash de alta presión donde los reactivos, el diluyente 282, etc. se exponen a una temperatura suficiente para evaporar muchos de los
40 componentes que no son poliolefinas, que se pueden eliminar y recuperar en una corriente 406 en sentido ascendente. Los componentes 26 recuperados pueden usarse posteriormente en futuras reacciones de polimerización.

La descarga 22 puede procesarse adicionalmente en un recipiente 404 de flash de baja presión para recuperar
45 componentes 26 adicionales que no son de poliolefina de la corriente 416 de gas superior del recipiente de flash de baja presión. Alternativamente, la descarga 22 puede devolverse al subsistema 20 del reactor para una reacción adicional en un reactor diferente. En tales casos, la descarga 408 de retorno de poliolefina puede entrar en el subsistema 24 de recuperación de monómero en el recipiente 404 de flash de baja presión en oposición al recipiente 402 de flash de alta presión. Después del tratamiento a través del recipiente 404 flash de baja presión, la descarga 22 puede procesarse mediante una columna 400 de purga. En algunos casos la columna 400 de purga puede utilizar
50 una corriente 410 de gas nitrógeno para eliminar el monómero 280 residual, el comonómero 284, y/o el diluyente 282 de la pelusa 28. La corriente 412 de gas de la columna de purga se puede reciclar luego a través de una unidad 414 de membrana de ósmosis inversa para actualizar la corriente 410 de nitrógeno para volver a la columna 400 de purga. Los componentes 26 residuales recuperados, tales como el monómero 280 y el diluyente 282, pueden quemarse o reciclarse. Una pelusa 28 de poliolefina purificada resulta normalmente del paso de la descarga 22 a
55 través del subsistema 24 de recuperación de monómero.

Las sondas 84 Raman pueden situarse para obtener datos 202 espectrales en diversos puntos del proceso de recuperación de monómero. Por ejemplo, las sondas 84 Raman pueden estar situadas en los recipientes 402 y 404, las columnas 400, o los conductos de interconexión entre los recipientes 402 y 404 respectivos y las columnas 400. Los datos 202 espectrales obtenidos en los conductos pueden usarse para medir concentraciones químicas para

determinar la cantidad de componentes no poliolefinicos que quedan en la descarga 22 a medida que avanza la recuperación de monómero. Además, los datos 202 espectrales obtenidos en los conductos pueden usarse para determinar una o más de las diversas propiedades físicas, mecánicas, reológicas o de fusión de la pelusa 28 de poliolefina. Las sondas 84 Raman también pueden situarse en las respectivas corrientes 406, 412 y 416 de gas superiores asociadas con los recipientes 402 y 404 y las columnas 400. Los datos 202 espectrales obtenidos en las corrientes 406, 412 y 416 de gas superiores se pueden usar para medir las concentraciones químicas de los componentes 26 recuperados, esto es, el diluyente 282, el monómero 280, el comonómero 284, etc., que se pueden usar para determinar la eficiencia del proceso de recuperación y/o para medir correctamente los componentes 26 recuperados de nuevo en el subsistema 20 del reactor. De manera similar, una sonda 84 Raman puede situarse en sentido descendente del filtro 414 de membrana asociado con la columna 400 de purga a obtener datos 202 espectrales del gas 418 de nitrógeno filtrado que se devuelve a la columna 400 de purga. Los datos 202 espectrales obtenidos en sentido descendente de la membrana 414 se pueden usar para medir la concentración química de los componentes 26 recuperados en el gas 412 de purga y por lo tanto para determinar la pureza relativa del gas 412 de purga.

Diferentes ubicaciones de las sondas 84 Raman dentro del subsistema 24 de recuperación de monómero pueden ofrecer diferentes ventajas. Por ejemplo, las posiciones en sentido ascendente pueden proporcionar datos de monitorización con menos tiempo de residencia, esto es, menos tiempo entre el punto medido y el punto de control. Las ubicaciones en sentido descendente, por el contrario, pueden ofrecer ventajas de operatividad y mantenimiento debido a que la pelusa 28 de poliolefina se está monitorizando a una presión más baja y con menos monómero 280 residual.

Se pueden realizar ajustes al proceso de producción en función de la concentración química medida o de las propiedades determinadas de la pelusa, según lo determinado a partir de los datos 202 espectrales de Raman respectivos. Por ejemplo, la tasa de flujo de uno o más reactivos recuperados o del diluyente 282 en el subsistema 20 del reactor se puede ajustar en respuesta a las concentraciones medidas de reactivos o diluyente 282 en los componentes 26 recuperados o en respuesta a las propiedades determinadas de la poliolefina. De manera similar, la tasa de adición del catalizador o las condiciones del reactor se pueden ajustar en función de la concentración de diversos reactivos en las corrientes 406, 412 y 416 de gas del componente recuperado o según las propiedades determinadas de la poliolefina. Debido al rápido cambio del sistema de espectrometría Raman, las propiedades de la pelusa, como la densidad, MFR y/o MI, pueden determinarse en cinco minutos en lugar de horas, como puede ocurrir con el análisis de laboratorio. Como resultado, se pueden hacer ajustes a nivel del reactor de manera que se minimice la variabilidad del producto o la variabilidad en el producto de la pelusa.

Además, las condiciones de operación, como la velocidad de flujo, la temperatura y/o la presión, de las cámaras 402 y 404 de flash y/o la columna 400 de purga pueden ajustarse para mejorar la eficiencia de recuperación en respuesta a la concentración de reactivos corriente abajo medida. De manera similar, las condiciones operativas del filtro 414 que procesa la corriente 412 de gas superior de la columna de purga o la tasa de adición del gas 420 de nitrógeno fresco a la columna 400 de purga se pueden alterar en función de las concentraciones de reactivo y diluyente medidas en sentido descendente del filtro 414.

Aunque la realización representada es una posible configuración de un subsistema 24 de recuperación de monómero, existen varias configuraciones para tratar la descarga 22 de poliolefina del subsistema 20 del reactor distintas de las descritas en este documento. Un experto en la técnica entenderá cómo los principios actuales pueden aplicarse a diferentes configuraciones de un subsistema 24 de recuperación de monómero.

E. Subsistemas de alimentación extrusor

Después del procesamiento por el subsistema 24 de recuperación de monómero, la pelusa 28 purificada puede, en algunas circunstancias, ser transportada a un sitio del cliente para su posterior procesamiento. Normalmente, sin embargo, la pelusa 28 purificada se procesa adicionalmente para formar gránulos 36 de poliolefina antes del envío a un cliente 30. En particular, la pelusa 28 purificada puede alimentarse a un extrusor/granulador 40 que somete la pelusa 28 purificada a calor y/o presión, extruyendo gránulos 36 de poliolefina, que luego pueden enviarse

1. Mezcla de pelusa

Antes de la extrusión y la granulación, los diversos lotes de pelusa 28 purificada se pueden combinar y mezclar para formar una corriente 34 de alimentación del extrusor. Por ejemplo, dos lotes de pelusa 28 de poliolefina purificada con diferentes propiedades se pueden mezclar para producir gránulos 36 de poliolefina con propiedades entre los dos lotes de pelusa 28. Por ejemplo, los gránulos 36 de poliolefina con densidad deseada, contenido de comonómero, módulo, cristalinidad, y/o propiedades de fusión pueden producirse mediante la mezcla de dos lotes de pelusa 28 con propiedades que encuadran las propiedades deseadas. Alternativamente, pequeñas cantidades de pelusa 28 purificada que no poseen las propiedades deseadas pueden mezclarse con una gran cantidad de pelusa 28 conforme para producir gránulos 36 conformes.

Un ejemplo de dicho sistema 560 de mezcla se representa en la figura 28. En el sistema ejemplar, la pelusa 28 purificada entrante se clasifica, en base a sus propiedades, en diferentes silos 562 y 564 de almacenamiento, dos de

los cuales se muestran. En bases a las propiedades deseadas de los gránulos 36, la pelusa 28 de los diferentes silos 562 y 564 se puede dosificar en un silo 566 de mezcla en proporciones que producirán las propiedades deseadas tras la extrusión y la granulación. La pelusa 28 se puede mezclar en el silo 566 de mezcla por medio de un sistema 568 de recirculación o un agitador mecánico. La pelusa mezclada se puede alimentar luego al extrusor/granulador 40 como una alimentación 34 del extrusor.

Las 84 sondas Raman pueden ubicarse en varios puntos dentro del proceso de mezcla. Como alternativa, los puntos de muestra pueden ubicarse en varios puntos dentro del proceso por lo que un operador 58 puede extraer una muestra de pelusa para realizar pruebas mediante el uso de un dispositivo 100 Raman de mano, como se explica en este documento. Por ejemplo, con referencia a la Fig. 28, una sonda 84 Raman puede situarse, o tomarse una muestra, antes de clasificar la pelusa 28 en el silo 562 y 564 de almacenamiento respectivo. De manera similar, las sondas 84 Raman se pueden situar, o se pueden tomar muestras de los almacenamientos respectivos y los silos 562, 564 y 566 de mezcla o de la mezcla de pelusa descargada. Los datos 202 espectrales de la pelusa combinada que comprende 34 la corriente de alimentación pueden integrarse en un intervalo, tal como 240 segundos, de manera que los datos 202 espectrales representan con precisión la composición de la mezcla. Los datos 202 espectrales Raman obtenidos en estos puntos de muestra se pueden usar para derivar propiedades, tales como densidad, contenido de comonomero, y/o propiedades de fusión, de la pelusa 28 de poliolefina o la alimentación 34 extrusora combinada.

Las propiedades determinadas se pueden usar para ajustar el proceso de clasificación y mezcla. Por ejemplo, las propiedades de la pelusa determinadas antes de la clasificación se pueden usar para clasificar la pelusa 28 en el silo 562 y 564 de almacenamiento apropiado, por ejemplo mediante el ajuste de una válvula 570 de tres vías para dirigir el flujo hacia los silos 562 y 564 de almacenamiento específicos. Las propiedades de la pelusa determinadas antes de la mezcla se pueden usar para confirmar que la pelusa 28 seleccionada para la mezcla tiene las propiedades deseadas y que se añade a la tasa adecuada o en la cantidad correcta para producir la mezcla deseada. De manera similar, las propiedades de la mezcla de pelusa el silo 566 de mezcla o la alimentación 34 del extrusor se pueden usar para ajustar el proceso de mezcla, por ejemplo mediante el cambio de la tasa de adición de la pelusa 28 desde un silo 562 y 564 de almacenamiento. Las propiedades de la pelusa mezclada también se pueden usar para determinar las propiedades del proceso de extrusión o si la mezcla está fuera de especificaciones.

2. Aditivos

Además de la pelusa 28 purificada, ya sea combinada o no, la alimentación 34 del extrusor también puede comprender uno o más aditivos para alterar las propiedades de la poliolefina o añadir nuevas propiedades a la poliolefina resultante. Con referencia a la Fig. 29, se pueden añadir inhibidores de la luz ultravioleta (UV), modificadores de impacto, agentes de soplado, peróxidos, y similares a la alimentación 34 del extrusor para mejorar las propiedades de la poliolefina. La alimentación 34 del extrusor con los aditivos puede extruirse y granularse para formar gránulos de poliolefina 36 con las propiedades deseadas.

Los peróxidos 580 se pueden agregar para controlar la viscosidad de la masa extrusora fundida. Por ejemplo, en la extrusión de PP, el peróxido 580 puede romper algunas de las largas cadenas de polímeros, lo que reduce la viscosidad de la masa fundida y aumenta la tasa de flujo de la masa fundida. En contraste, en la extrusión de PE, el peróxido 580 puede promover la reticulación de las cadenas de polímero, aumentando la viscosidad de la masa fundida y disminuyendo el índice de masa fundida. El peróxido 580 se puede agregar a la alimentación 34 del extrusor mediante una bomba 582 que rocía el peróxido 580 sobre la alimentación 34 del extrusor a través de una boquilla 584.

Además, se puede agregar un inhibidor de UV a la alimentación del extrusor como un aditivo 586 en polvo. El inhibidor de UV puede absorber o reflejar la luz UV en un producto de poliolefina, evitando así la rotura de las cadenas de poliolefina. De esta manera, el inhibidor de UV puede proteger la poliolefina que comprende cualquier producto final formado a partir de la poliolefina. Además, se pueden agregar otros aditivos 586 a la corriente 34 de alimentación, como tintes o colorantes, para hacer que la poliolefina sea más aceptable para su propósito previsto.

Las sondas 84 Raman pueden situarse para monitorizar la alimentación 34 del extrusor, como después de la adición de peróxido 580, inhibidores de UV y/u otros aditivos 586. Los datos 202 espectrales adquiridos por la sonda 84 se pueden usar para medir la concentración química del peróxido 580 y/u otros aditivos 586 y/o para determinar las propiedades de alimentación, tal como la densidad, el contenido de comonomero, la tasa de flujo de la masa fundida y/o índice de fusión. Se pueden hacer ajustes a las tasas de adición respectivas en función de las concentraciones químicas medidas. De esta manera, se puede agregar la cantidad deseada de peróxido 580 y/o aditivo 586 para lograr la propiedad o propiedades de poliolefina deseadas, incluidas las propiedades de fusión, el color, y la protección UV, después de la extrusión.

Además, un analizador 588 de UV se puede combinar con espectrometría Raman para controlar la alimentación 34 del extrusor después de la aplicación del inhibidor de UV. Por ejemplo, se puede proporcionar un detector 590 de canal dual que tiene una placa analógica a digital para medir simultáneamente las señales 202 espectrales Raman en un canal y las señales 592 espectrales ultravioletas en el segundo canal. Los datos 202 espectrales Raman se pueden usar para determinar las propiedades de la pelusa, tales como densidad, contenido de comonomero, y/o

propiedades de fusión. La señal 592 UV se puede usar para monitorizar aditivos, tales como inhibidores de UV, tintes y/o colorantes. Las señales simultáneas resultantes pueden ser procesadas y presentadas por un ordenador, como una estación de trabajo en un centro de control distribuido.

F. Extrusión

5 Una vez que se forma la alimentación 34 del extrusor, mediante la mezcla de pelusa y/o la adición de los aditivos 586 y/o peróxido 580, la alimentación 34 se puede proporcionar a un extrusor/granulador 40 como una fusión de poliolefina. La masa fundida se somete a calor y/o presión y se extruye a través de un granulador como gránulos 36 de poliolefina. Una vez enfriados, los gránulos 36 se pueden clasificar y cargar en un recipiente de transporte para enviarlos a un cliente 30.

10 Una sonda 84 Raman puede situarse en el extrusor 40 por encima de la masa fundida, tal como en el barril del extrusor, para obtener datos 202 espectrales de la masa fundida. Además, una sonda 84 Raman puede situarse después del extrusor/granulador 40 para obtener datos 202 espectrales de los gránulos 36 de poliolefina. Por ejemplo, una sonda 84 Raman puede situarse en un flujo de gránulos 36 en un alimentador 594 vibrante. La sonda 84 se puede situar de modo que no esté en contacto con los gránulos 36, como 2 a 10 mm por encima de la muestra.

15 Alternativamente, los gránulos 36 pueden muestrearse y los datos 202 espectrales Raman pueden obtenerse fuera de línea. En un contexto fuera de línea, los gránulos 36 pueden muestrearse o pueden formarse en una placa que se muestrea. Por ejemplo, en una realización, los gránulos 36 recién extruidos calientes, normalmente entre 60 y 71 °C (140° y 160°F) pueden enfriarse a temperatura ambiente en agua, haciendo que la poliolefina se cristalice. Los gránulos 36 y una cantidad medida de agua 596 se colocan en un recipiente 598 montado en una plataforma 600 giratoria, como se representa en la Fig. 30. Los gránulos 36 pueden circular en el agua 596 y una sonda 84 Raman insertada en el agua 596. A medida que los gránulos 36 circulan dentro del agua 596, la sonda 84 Raman se enfoca en diferentes gránulos 36, lo que permite que se realicen mediciones de los diferentes gránulos 36 y que se integren los datos 202 espectrales que representan adecuadamente la muestra. En base al espectro integrado, la densidad, u otras propiedades, de los gránulos 36 se pueden determinar en un minuto. La sonda 84 se puede extraer, la etapa 600 giratoria puede girar, como por ejemplo mediante un pequeño motor 602 eléctrico, y la sonda 84 se puede insertar en el siguiente recipiente 598 para medir la muestra.

20 Los datos 202 espectrales Raman de la masa fundida y/o de los gránulos 36 se pueden usar para determinar la densidad de poliolefina, el contenido de comonomero, el módulo, la cristalinidad, la tasa de flujo de la masa fundida, el índice de masa fundida, u otra propiedad física, mecánica, reológica, y/o de masa fundida o para medir la concentración química de uno o más aditivos 586 y/o peróxido 580. Alternativamente, la distribución de los constituyentes poliméricos y/ aditivos 586, tales como agentes de soplado, modificadores de impacto, etc., se puede determinar a partir de los datos 202 espectrales Raman de los gránulos. En base a la propiedad o propiedades determinadas, se pueden realizar varios ajustes 264 al proceso de producción de pelusa y/o al proceso de producción de gránulos. Por ejemplo, en base a las propiedades determinadas, se puede desviar una corriente 34 diferente de alimentación del extrusor al extrusor/granulador 40 o se pueden ajustar las condiciones operativas del extrusor/granulador 40, como la temperatura y/o la presión. De manera similar, la mezcla de pelusa 28 que comprende la alimentación 34 del extrusor se puede ajustar, como se explicó anteriormente, para producir gránulos 36 con las propiedades físicas, mecánicas, reológicas, y/o de fusión deseadas.

30 Con respecto al aditivo 586 y/o las concentraciones de peróxido 580, se puede hacer un ajuste 264 a la tasa o tasas de adición o a la tasa de flujo de la alimentación 34 del extrusor. De esta manera, se puede obtener una concentración o relación deseada por unidad de alimentación 34. Las concentraciones de aditivo 586 y/o peróxido 580 también pueden ajustarse en respuesta a las propiedades determinadas de la masa fundida 34 y/o los gránulos 36. Por ejemplo, la tasa de adición de peróxido puede ajustarse en base a la tasa de flujo de fusión determinada o el índice de fusión para obtener la tasa de flujo de fusión o el índice de fusión deseado. De manera similar, las condiciones de operación, como la temperatura y la presión, dentro del extrusor/granulador 40 se pueden ajustar en función de las concentraciones del aditivo 586 y/o del peróxido 580.

35 Además, los ajustes 264 se pueden hacer en sentido ascendente en base a las propiedades de poliolefina determinadas a partir de la masa fundida 34 o los gránulos 36. En particular, los ajustes en sentido ascendente pueden ser especialmente útiles en esquemas de producción que tienen un tiempo de residencia reducido o mínimo entre el subsistema 20 del reactor y el extrusor/granulador 40 tal como cuando se mantiene poco o ningún inventario de pelusa 28 de poliolefina entre el subsistema 20 del reactor y el extrusor/granulador 40. En tales esquemas, las propiedades de poliolefina determinadas para la masa fundida 34 o los gránulos 36 podrían generar ajustes 264 a las tasas de flujo de una o más corrientes 18 de alimentación de reactivo o a las condiciones de operación del subsistema 20 del reactor, tales como temperatura y presión.

G. Almacenaje y carga

Los gránulos 36 de poliolefina producidos por el proceso de extrusión/granulación se pueden clasificar y almacenar o cargar para su envío a los clientes 30. Aunque ocasionalmente un cliente 30 puede desear comprar la pelusa 28

purificada producida por el proceso de recuperación del monómero, por simplicidad la presente discusión se limitará a la carga de gránulos 36. Sin embargo, un experto en la técnica entenderá cómo las presentes técnicas, como se aplican a los gránulos 36, pueden adaptarse para aplicarse a la pelusa 28.

1. Mezcla de pellets

5 Normalmente un cliente 30 puede desear comprar gránulos 36 de poliolefina que tengan propiedades físicas, mecánicas, reológicas, y/o de fusión específicas, tales como densidad, módulo, cristalinidad, concentración de comonomero, tasa de flujo de fusión, y/o índice de fusión. Después de la granulación, los gránulos 36, si no se envían inmediatamente, se pueden clasificar y almacenar en espera de la carga y el envío. Por ejemplo, en referencia a la Fig. 31, los gránulos 36 que tienen las mismas propiedades pueden entregarse a uno o más
10 contenedores 610 y 612 de almacenamiento. Si los gránulos 36 dentro de un contenedor 610 o 612 cumplen con los criterios especificados por el cliente 30, esos gránulos 36 pueden seleccionarse durante la carga y cargarse, como en los vagones 614 tolva, para enviarlos al cliente 30. En algunas circunstancias, como cuando se sabe que los gránulos 36 están dentro de las especificaciones del cliente, es decir, "dentro de especificación", o donde se desea un envío inmediato, un contenedor 610 o 612 puede ser operado como un punto "ancho" en la línea, es decir,
15 mantenido con poco o ningún nivel de inventario para proporcionar un tiempo de residencia mínimo o reducido.

Sin embargo, si ningún gránulo 36 en el almacenamiento cumple con las especificaciones del cliente, una mezcla de gránulos 36 que, en conjunto, cumpla con la especificación, se puede mezclar desde diferentes contenedores 610 y 612 de almacenamiento. Del mismo modo, pequeñas cantidades de gránulos 36 "fuera de especificación" se pueden mezclar con gránulos 36 "dentro de especificación" para reducir o eliminar el inventario fuera de especificación
20 mientras aún se entrega una mezcla aceptable de gránulos 36 al cliente 30. Si se desea mezclar, los gránulos 36 de diferentes contenedores 610 y 612, y presumiblemente con diferentes propiedades y/o aditivos, se pueden mezclar en el contenedor 616 de mezcla de pellets, tal como mediante un ciclo de recirculación o agitación mecánica. La proporción de gránulos 36 de cada contenedor 610 y 612 de almacenamiento se puede determinar por las propiedades de los gránulos 36 en cada contenedor 610 y 612 y las propiedades deseadas de la mezcla 618 de gránulos. En particular, la mezcla 618 de gránulos se puede componer de manera tal que, en el agregado, la mezcla 618 esté dentro de la especificación del cliente, tal como para densidad, MFR, módulo, cristalinidad, concentraciones de aditivos, etc. La mezcla 618 de gránulos se puede cargar en un vehículo, como un vagón 614 tolva, para entregar al cliente 30.

Se pueden incorporar una o más sondas 84 Raman en el proceso de almacenamiento y descarga de gránulos. Por ejemplo, las sondas 84 Raman pueden situarse para obtener datos 202 espectrales de gránulos 36 antes de clasificar en los contenedores 610 y 612 y/o en la descarga de los contenedores 610, 612 y 616 de almacenamiento y/o mezcla. Los datos 202 espectrales se pueden adquirir en un cierto intervalo, como 120 segundos, de manera que el espectro integrado refleja con precisión una muestra amplia. Los datos 202 espectrales obtenidos por las sondas 84 Raman se pueden usar para determinar diversas propiedades de los gránulos 36 o la mezcla 618 de gránulos, tales como densidad, MFR, módulo, cristalinidad, etc., o para determinar la presencia o distribución de uno o más aditivos 586 o polímeros en o sobre los gránulos 36.
35

Según las propiedades medidas, el proceso de clasificación y mezcla de gránulos se puede ajustar. Por ejemplo, las propiedades determinadas a partir de los datos 202 espectrales adquiridos entre el extrusor/granulador 40 y los contenedores 610 y 612 de almacenamiento pueden facilitar la clasificación adecuada de los gránulos 36 en los contenedores 610 y 612. Las propiedades determinadas a partir de los datos 202 espectrales adquiridos entre los contenedores 610 y 612 de almacenamiento y el contenedor de mezcla 616 pueden provocar un ajuste del flujo desviando o terminando el flujo desde un contenedor 610 y 612 de almacenamiento si ese contenedor 610 o 612 no posee gránulos 36 con las propiedades deseadas. Si no se produce un proceso de mezcla, los datos 202 espectrales adquiridos en la descarga del contenedor de almacenamiento pueden provocar el desvío o la terminación del flujo de gránulos 36 fuera de especificación hacia el proceso de carga. De manera similar, los datos espectrales 202 adquiridos en la descarga del contenedor de mezcla pueden provocar el desvío o la terminación del flujo de una mezcla 618 de gránulos fuera de especificación hacia el proceso de carga.
45

2. Carga

A falta de una indicación de que el producto está fuera de especificación, los gránulos 36 o 618 ordenados o mezclados se pueden cargar para el transporte al sitio del cliente. El proceso de carga puede comprender llenar los contenedores designados, como los vagones 614 de la tolva del ferrocarril, con los gránulos 36 o la mezcla 618 y preparar los contenedores o tolvas 614 para el tránsito. Sin embargo, incluso si se cargan los gránulos 36 adecuados, las tolvas 614 o los contenedores pueden desorganizarse durante el proceso, particularmente si se preparan simultáneamente diferentes tipos o grados de gránulos 36 para el envío a uno o más clientes 30. Por lo tanto, pueden surgir problemas cuando los gránulos 36 dentro de la especificación se preparan para un cliente 30 pero no se enrutan correctamente durante la carga debido a procedimientos de seguimiento o comunicación deficientes.
55

La espectrometría Raman, particularmente en la forma de un espectroscopio 100 Raman de mano, puede usarse para mejorar el seguimiento y asegurar que los pedidos de los clientes se llenen adecuadamente. En particular, los

5 gránulos 36 cargados en una tolva 614 u otro vehículo pueden muestrearse usando un dispositivo 100 Raman de mano. Los datos 202 espectrales Raman obtenidos de este modo se pueden usar para determinar una o más propiedades Raman, como la densidad, el contenido de comonomero, el módulo, la cristalinidad, el índice de fluidez y/o el índice de fusión, que el cliente ha especificado 30. Además, la presencia o distribución de uno o más aditivos 586 sobre o en los gránulos 36 se puede determinar a partir de los datos 202 espectrales. La determinación de la propiedad se puede realizar localmente, esto es, mediante el dispositivo 100 Raman de mano, o remotamente, esto es, mediante un ordenador o estación de trabajo 56 en comunicación inalámbrica o de radio con el dispositivo 100. De manera similar, el dispositivo 100 Raman puede actualizar una base de datos de seguimiento centralizada por medios inalámbricos o de radio para permitir el seguimiento centralizado del proceso de carga.

10 Los ajustes 264 se pueden realizar en el proceso de carga en base a los datos 202 espectrales Raman. Por ejemplo, las tolvas 614 pueden desviarse a otro cliente 30 o vaciarse y rellenarse con diferentes gránulos 36 si se encuentra que contienen gránulos 36 fuera de la especificación. De manera similar, la combinación o clasificación en sentido ascendente se puede ajustar en función de las propiedades determinadas durante la carga.

H. Recibo y procesamiento del cliente

15 En el sitio del cliente, los envíos de gránulos se reciben normalmente, como el vagón 614 de la tolva, se transfieren a un sitio de almacenamiento, tal como un silo, y se prueban para determinar si los gránulos 36 de poliolefina no cumplen con las especificaciones. Si los gránulos 36 son dentro de la especificación, el cliente 30 puede procesarlos fundiendo los gránulos 36 y convirtiéndolos en un producto 620 de poliolefina. El producto 620 de poliolefina puede ser un producto final, listo para la venta minorista, comercial y/o industrial, o puede ser un componente para ser
20 incorporado en un producto final por el cliente 30 o por otro cliente 30 en sentido descendente. Sin embargo, si los gránulos 36 están fuera de la especificación, el cliente 30 puede devolver los gránulos 36 a la instalación 10 de producción de poliolefina o puede mezclar los gránulos 36 con material dentro de la especificación para llevar el agregado dentro de la especificación.

25 Para facilitar estas decisiones, el cliente 30 puede usar un dispositivo Raman, tal como el dispositivo 100 Raman portátil discutido anteriormente, para verificar las propiedades de las muestras de gránulos antes de descargar los gránulos 36 en el sitio de almacenamiento del cliente. Los datos 202 espectrales Raman se pueden obtener a partir de una muestra de los gránulos 36 recibidos, como la densidad, el contenido de comonomero, el módulo, la cristalinidad, la tasa de flujo de fusión, y/o el índice de fusión, determinados en el lugar de recepción. De manera similar, el cliente 30 puede determinar la presencia o distribución de uno o más aditivos 586 sobre o en los
30 gránulos 36 a partir de los datos 202 espectrales. Basándose en las propiedades y/o aditivos determinados, el cliente 30 puede aceptar los gránulos 36, desviar los gránulos 36 insatisfactorios a otras operaciones, o devolver los gránulos 36 insatisfactorios al proveedor.

35 De manera similar, el cliente 30 o los clientes 30 en sentido descendente pueden usar la espectrometría Raman para adquirir datos 202 espectrales de productos 620 de poliolefina, ya sean finales o intermedios, fabricados a partir de los gránulos 36, como el anterior 622. Dichos datos 202 espectrales se pueden usar para determinar una o más propiedades de interés, ya sean físicas, mecánicas, reológicas, y/o de fusión, antes del envío o aceptación del producto 620. De esta manera, un fabricante puede desviar o terminar el envío de un producto 620 inaceptable o un comprador puede rechazar la recepción de tal producto 620.

REIVINDICACIONES

1. Un método para monitorizar un proceso de producción de poliolefina, que comprende:
- emplazar una o más sondas espectroscópicas en un conducto de un sistema de producción de poliolefina que comprende:
- 5 un sistema de alimentación del reactor configurado para recibir una o más materias primas a través de un primer conjunto de conductos y para emitir una o más corrientes de alimentación a través de un segundo conjunto de conductos;
- un sistema de reactor de polimerización configurado para recibir la una o más corrientes de alimentación a través del segundo conjunto de conductos y para emitir una descarga del reactor a través de un tercer conjunto de conductos,
- 10 en el que el sistema del reactor de polimerización comprende un reactor de suspensión de bucle;
- un sistema de recuperación de monómero configurado para recibir la descarga del reactor a través del tercer conjunto de conductos y para producir uno o más componentes recuperados a través de un cuarto conjunto de conductos y una pelusa de polímero a través de un quinto conjunto de conductos;
- 15 donde la una o más sondas espectroscópicas se emplazan en al menos uno del tercer y cuarto conjunto de conductos y están configuradas para adquirir una señal espectroscópica en tiempo sustancialmente real, donde la o más sondas espectroscópicas comprenden sondas Raman;
- el sistema de producción de poliolefina que ha conducido contenidos que comprenden al menos una de las una o más materias primas, la una o más corrientes de alimentación, la descarga del reactor, el uno o más componentes recuperados, un componente purificado, la pelusa de polímero, una alimentación de extrusión y una corriente de
- 20 gránulos de polímero;
- exponer el contenido del conducto a una emisión de radiación de una o más sondas espectroscópicas;
- adquirir una señal espectroscópica en tiempo sustancialmente real del contenido del conducto en respuesta a la emisión de radiación a través de una o más sondas espectroscópicas;
- 25 analizar la señal espectroscópica para determinar al menos una propiedad de interés de un componente del contenido del conducto.
2. El método según la reivindicación 1, donde la una o más materias primas comprenden al menos un monómero de olefina; o donde la corriente de alimentación comprende al menos uno de un monómero de olefina, un comonómero, un agente de transferencia de cadena, un diluyente, un catalizador, un co-catalizador y un aditivo; o
- 30 donde la descarga del reactor comprende al menos una de las pelusas poliméricas, un monómero de olefina, un comonómero, un catalizador y un diluyente.
3. El método según la reivindicación 1, en el que al menos uno de uno o más componentes recuperados y el componente purificado comprenden al menos uno de un monómero de olefina, un comonómero, un catalizador y un diluyente; o
- 35 donde la pelusa polimérica comprende una mezcla de pelusa polimérica; o
- donde la corriente de gránulos de polímero comprende una mezcla de gránulos de polímero; o
- donde la alimentación del extrusor comprende al menos uno de la pelusa de polímero, un aditivo y un peróxido.
4. El método según la reivindicación 1, en el que la propiedad de interés comprende una concentración química del componente; o
- 40 donde analizar la señal espectroscópica comprende analizar la señal espectroscópica mediante el uso de uno o más modelos quimiométricos y la propiedad de interés comprende un porcentaje de sólidos, una propiedad mecánica, una propiedad química, una propiedad reológica, y una propiedad térmica del componente.
5. El método según la reivindicación 1, que comprende además ajustar la composición del contenido del conducto en respuesta a la propiedad de interés; o
- 45 ajustar la operación de al menos uno de un sistema de alimentación de reactor, sistema de reactor de polimerización, un sistema de recuperación de monómero, un sistema de alimentación extrusor, y un granulador de extrusión en respuesta a la propiedad de interés; o
- ajustar un envío de producto en respuesta a la propiedad de interés.

6. Un sistema de producción de poliolefinas, que comprende:

un sistema de alimentación del reactor configurado para recibir una o más materias primas a través de un primer conjunto de conductos y para emitir una o más corrientes de alimentación a través de un segundo conjunto de conductos;

5 un sistema del reactor de polimerización configurado para recibir la una o más corrientes de alimentación a través del segundo conjunto de conductos y para emitir una descarga del reactor a través de un tercer conjunto de conductos, donde el sistema del reactor de polimerización comprende un reactor de suspensión de bucle;

10 un sistema de recuperación de monómero configurado para recibir la descarga del reactor a través del tercer conjunto de conductos y para producir uno o más componentes recuperados a través de un cuarto conjunto de conductos y una pelusa de polímero a través de un quinto conjunto de conductos; y

una o más sondas espectroscópicas situadas en al menos uno del tercer y cuarto conjunto de conductos configurados para adquirir una señal espectroscópica en tiempo sustancialmente real, en donde la una o más sondas espectroscópicas comprenden sondas Raman.

15 7. El sistema de producción de poliolefina según la reivindicación 6, donde la una o más materias primas comprenden al menos un monómero de olefina; o

donde la una o más corrientes de alimentación comprenden al menos uno de un monómero de olefina, un comonómero, un agente de transferencia de cadena, un diluyente, un catalizador, un co-catalizador, y un aditivo; o

donde la descarga del reactor comprende al menos uno de la pelusa polimérica, un monómero de olefina, un comonómero, un catalizador, y un diluyente; o

20 donde uno o más componentes recuperados comprenden al menos uno de un monómero de olefina, un comonómero, un catalizador, y un diluyente; o

donde la pelusa de polímero comprende una mezcla de pelusa de polímero.

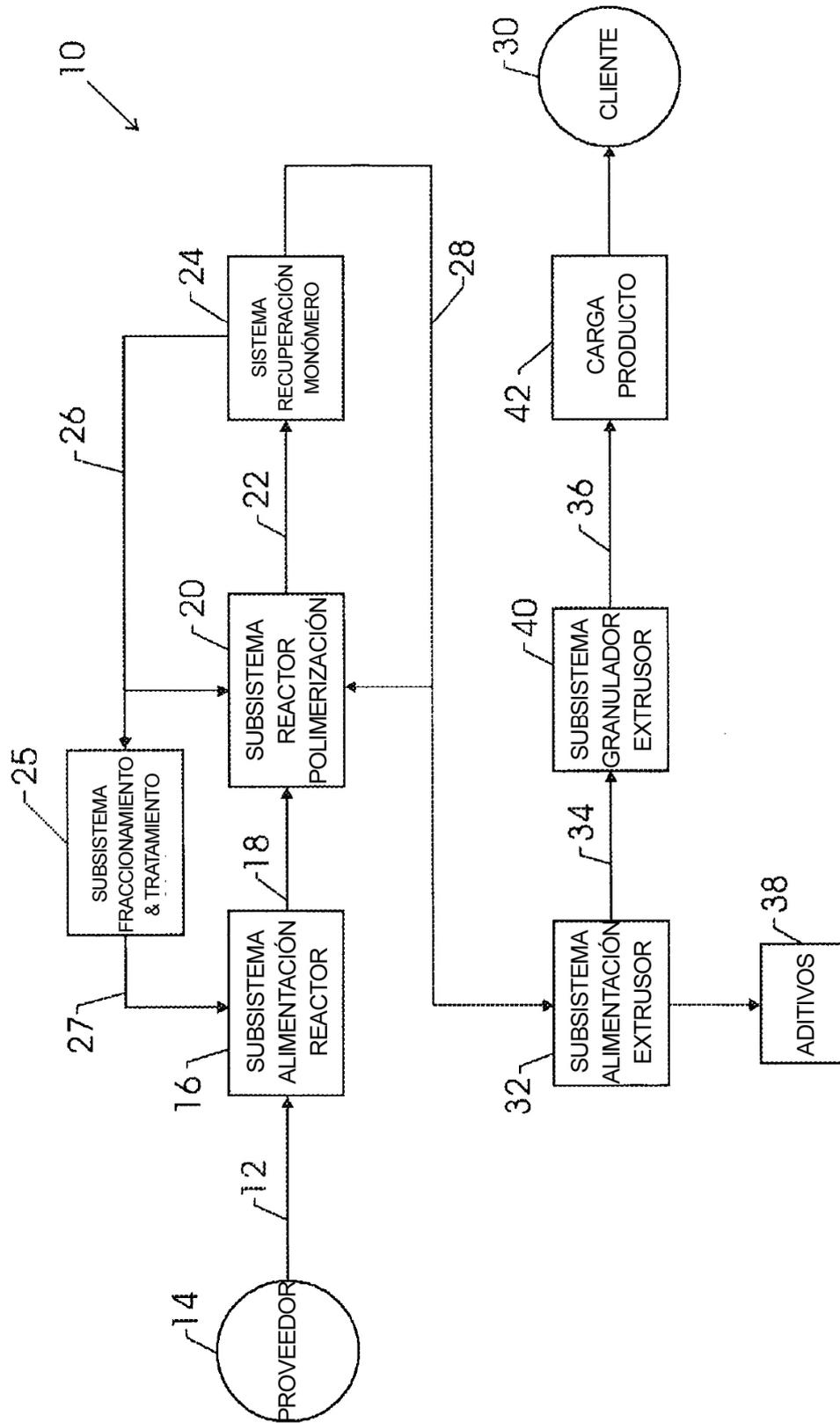


FIG. 1

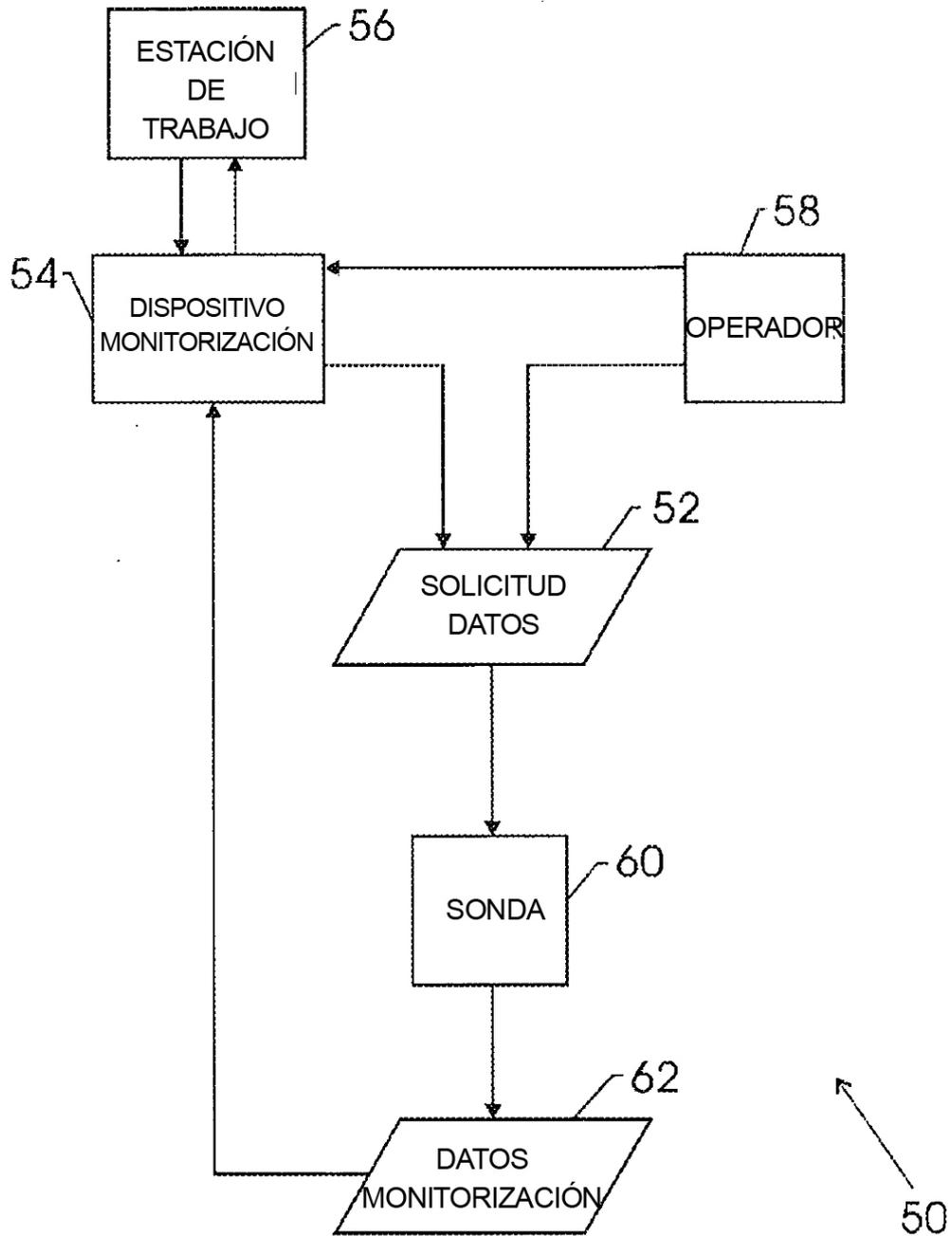


FIG. 2

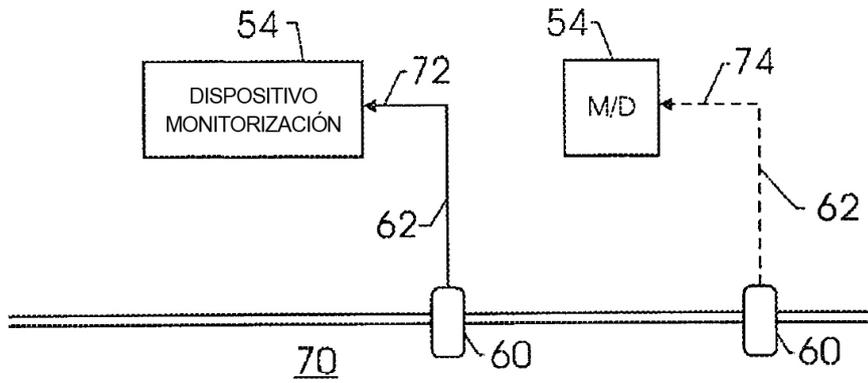


FIG. 3A

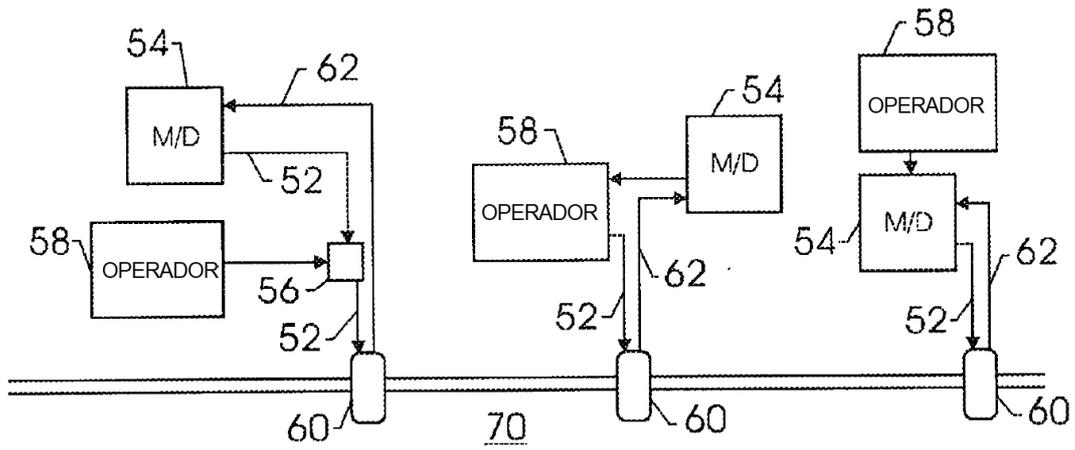


FIG. 3B

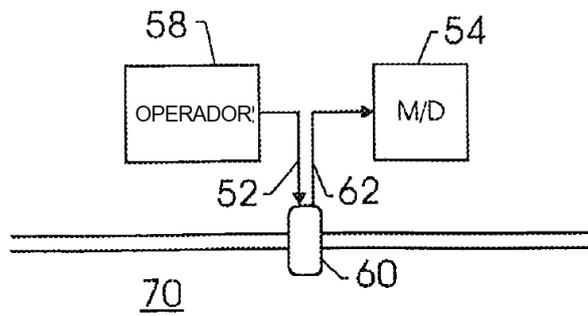


FIG. 3C

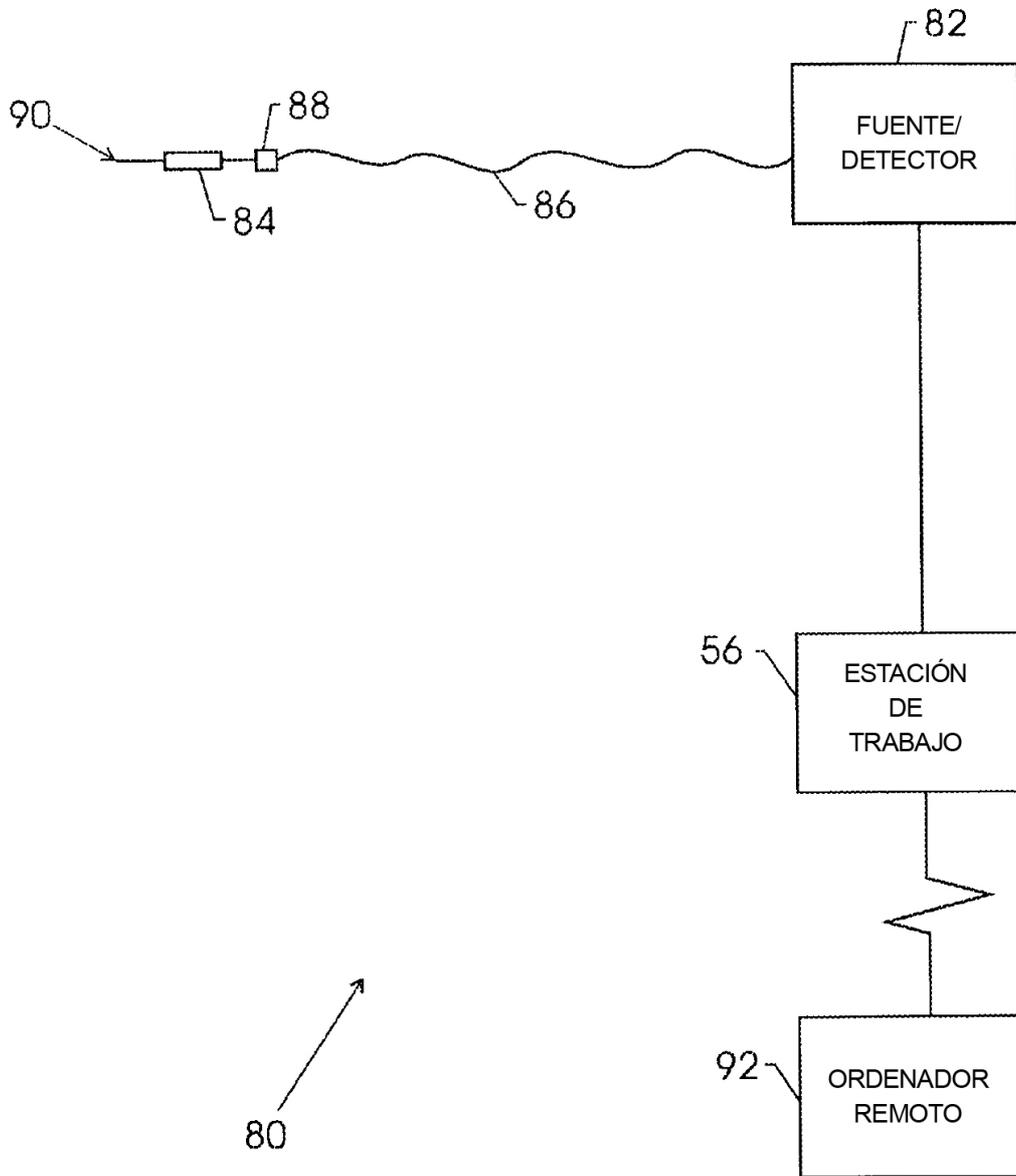


FIG. 4

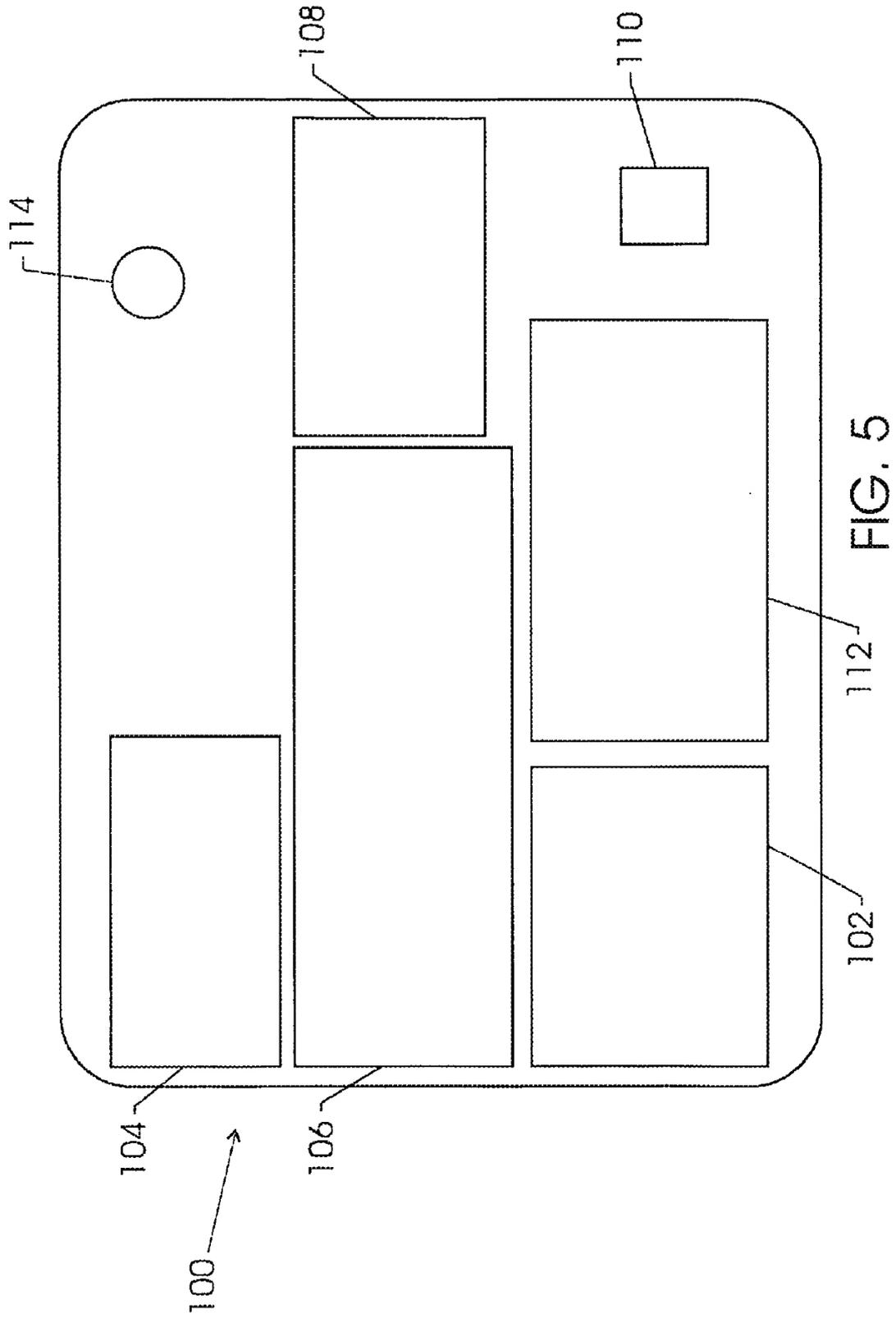


FIG. 5

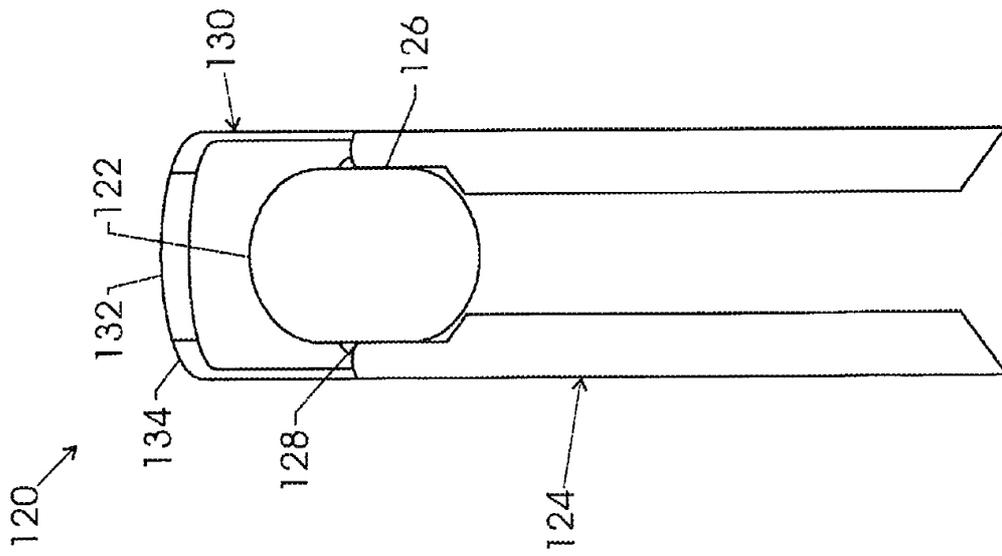


FIG. 6

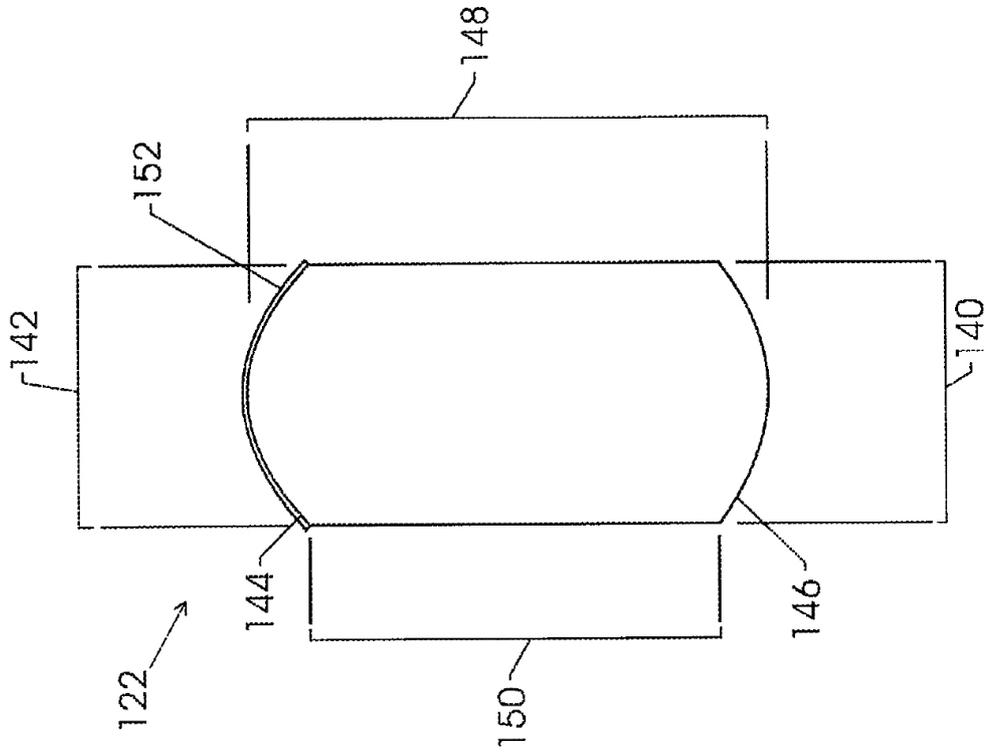


FIG. 7

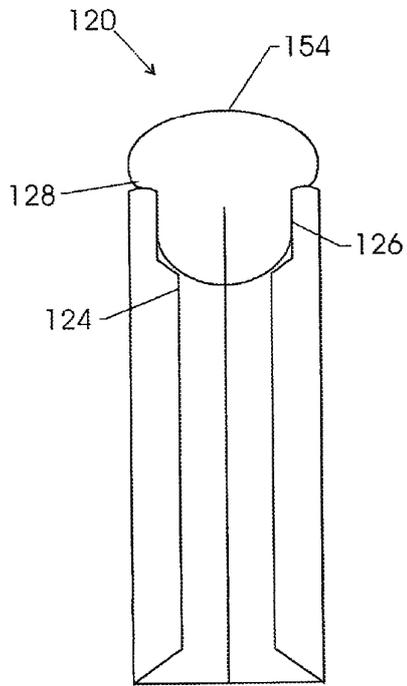


FIG. 8

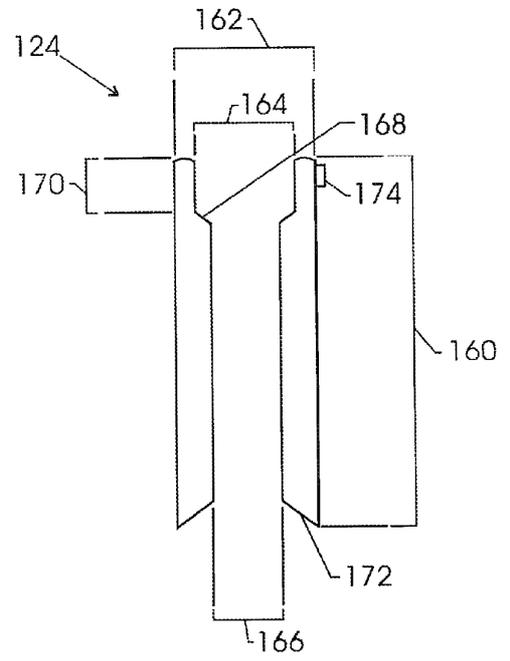


FIG. 9

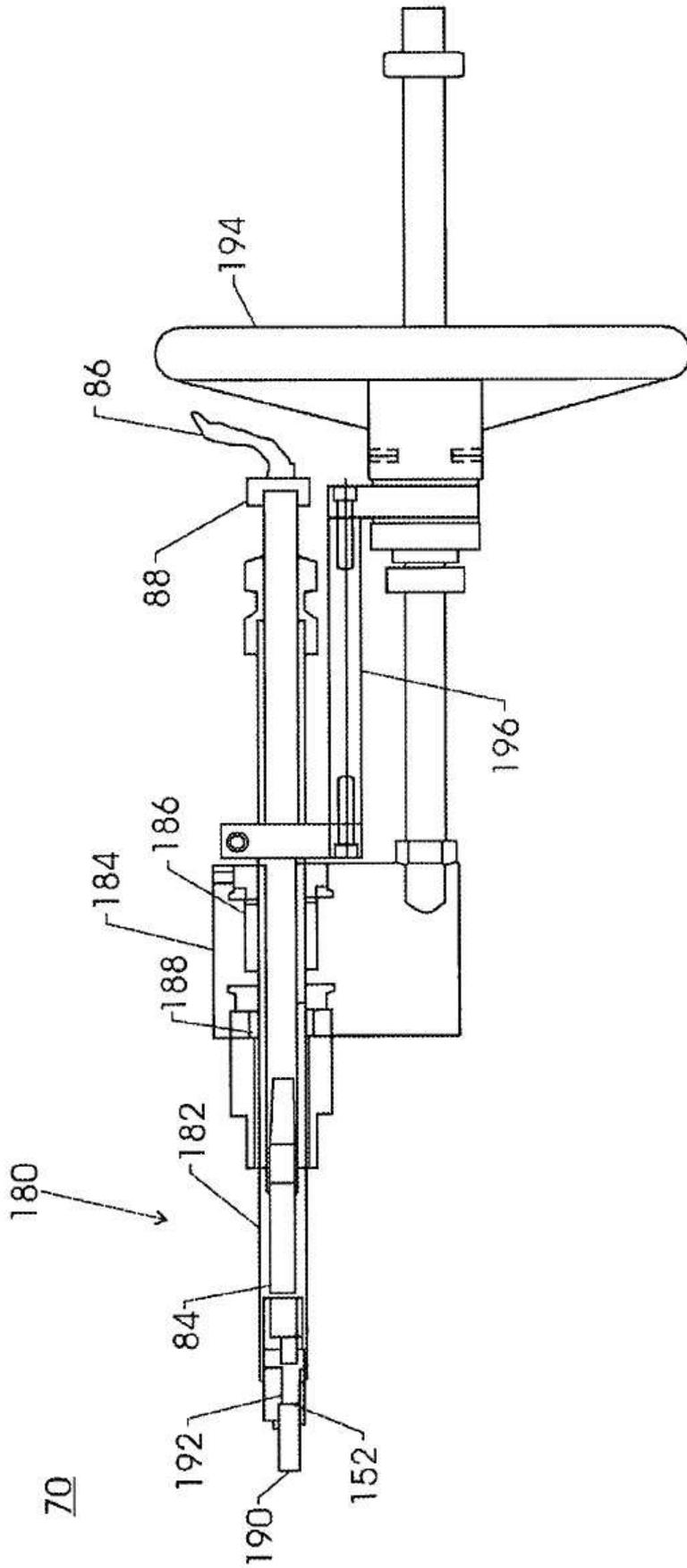


FIG. 10

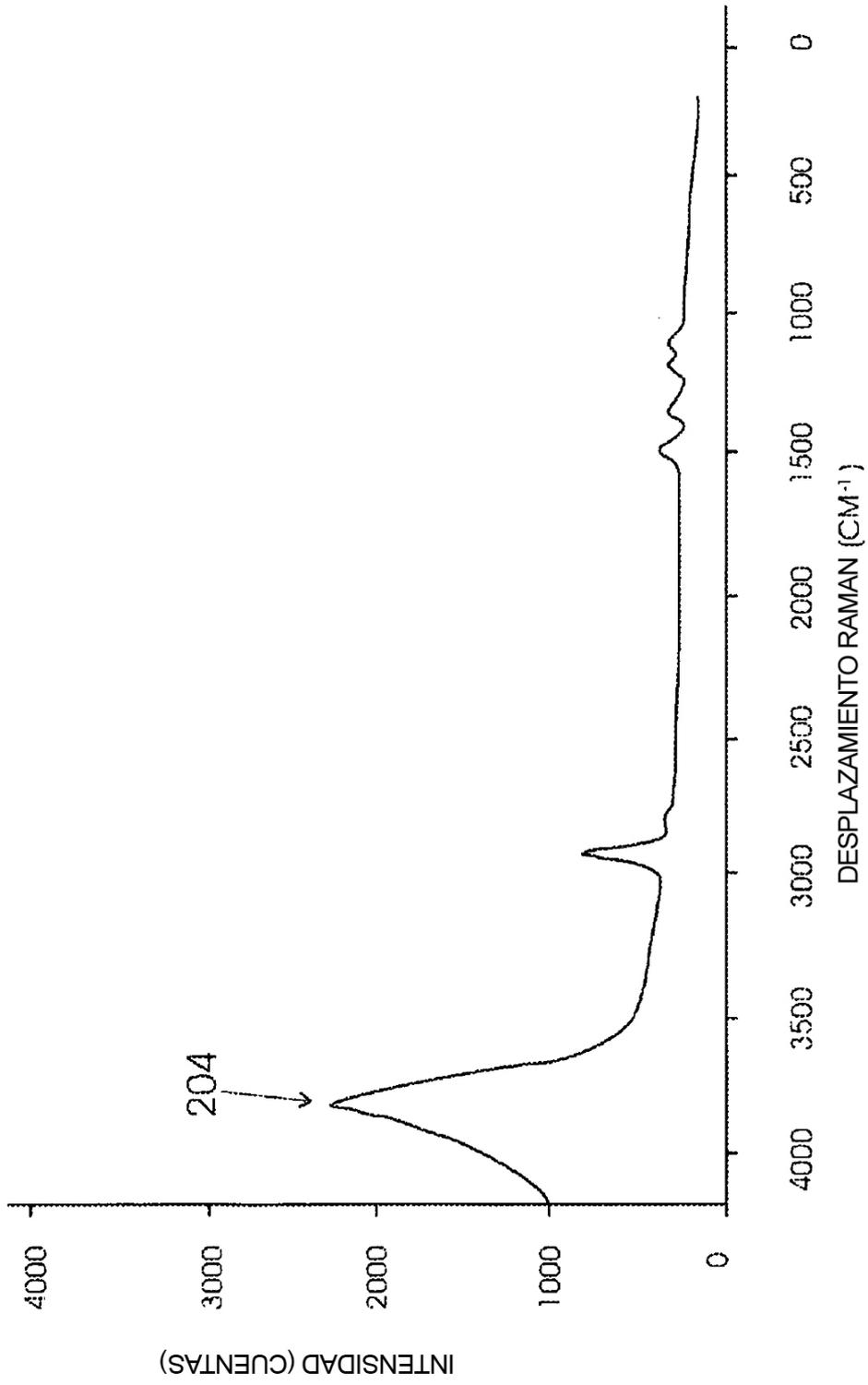


FIG. 11

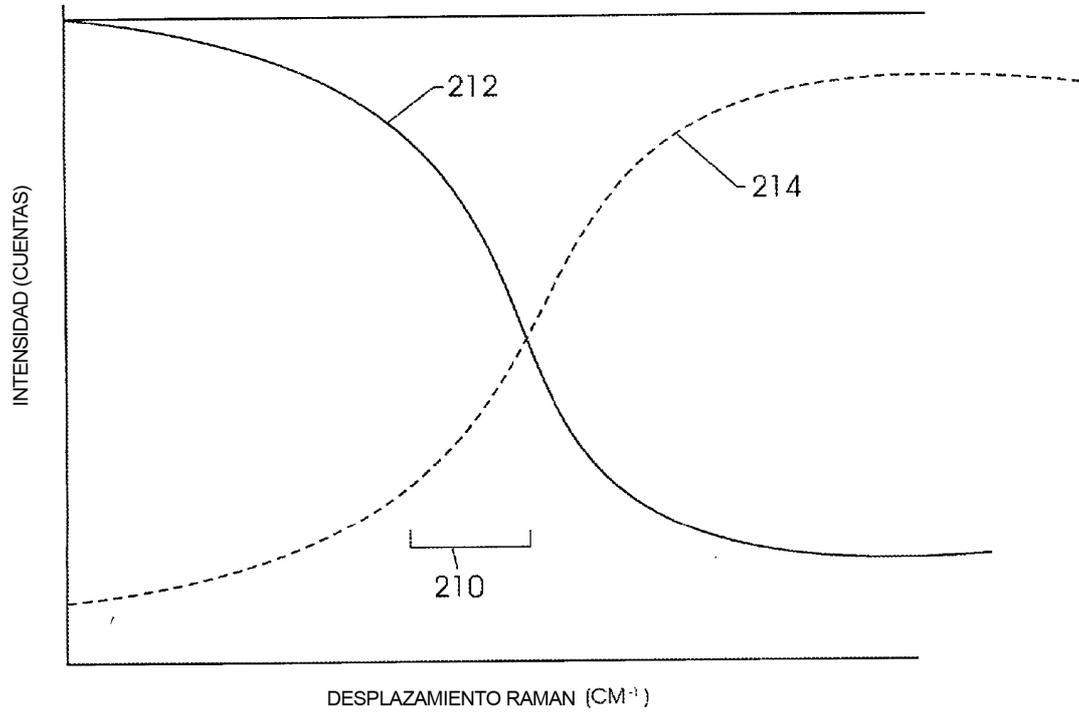


FIG. 12

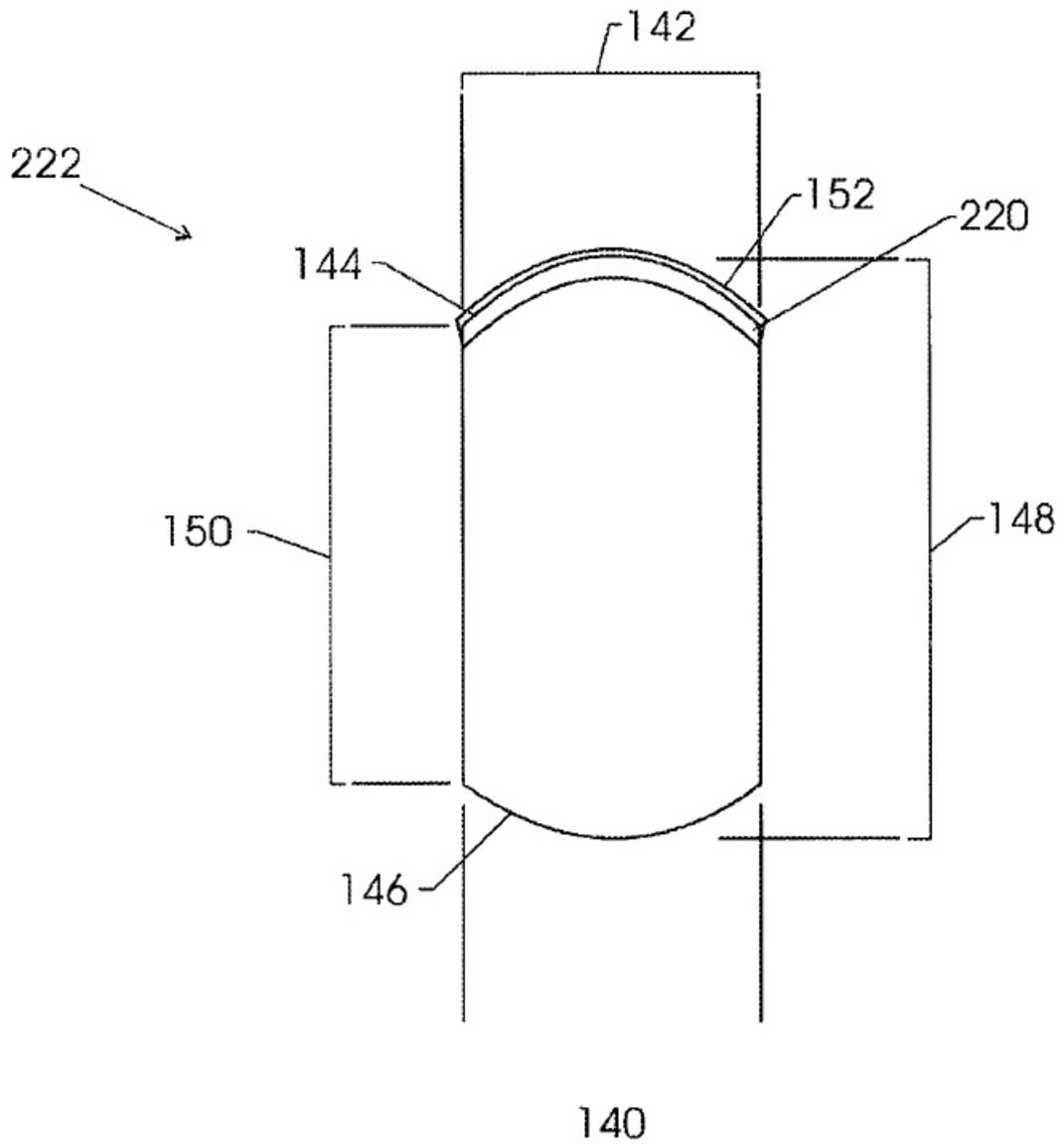


FIG. 13

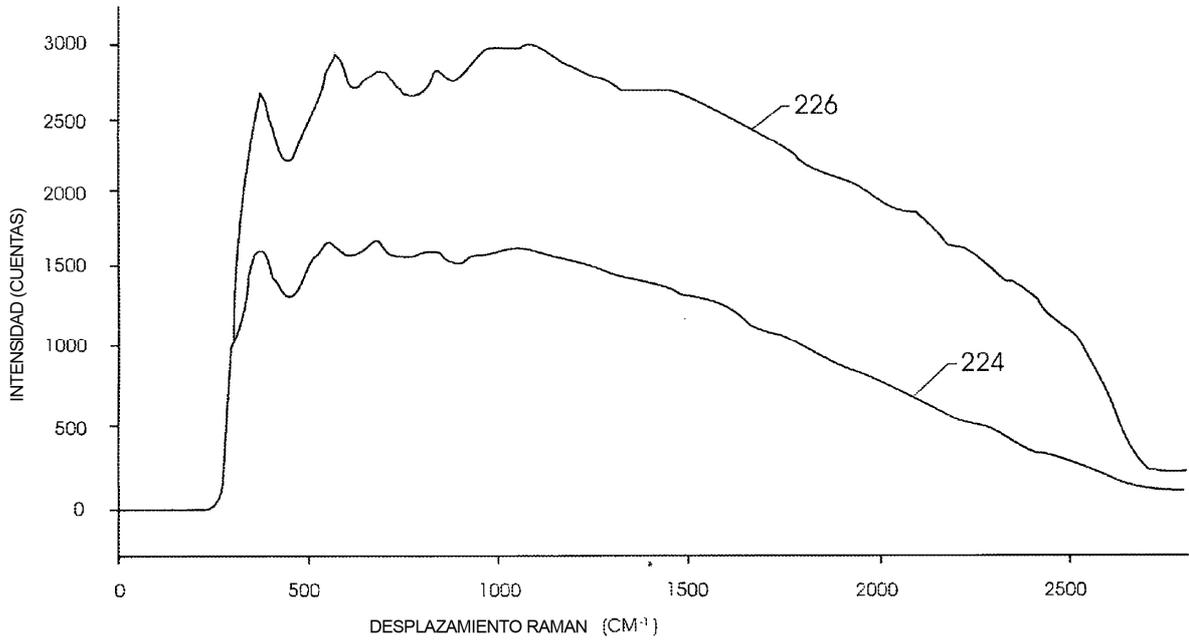


FIG. 14

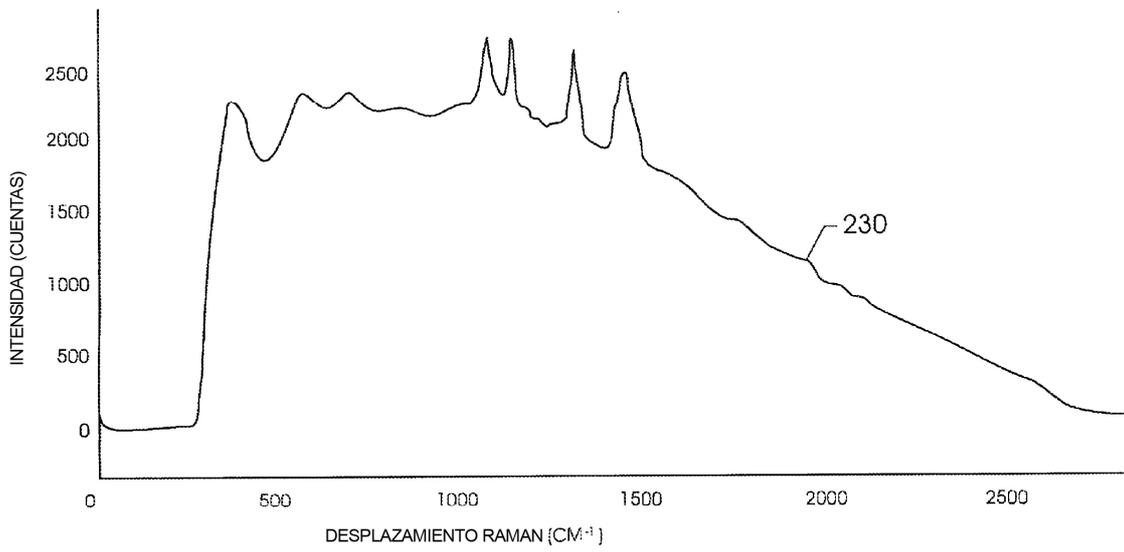


FIG. 15

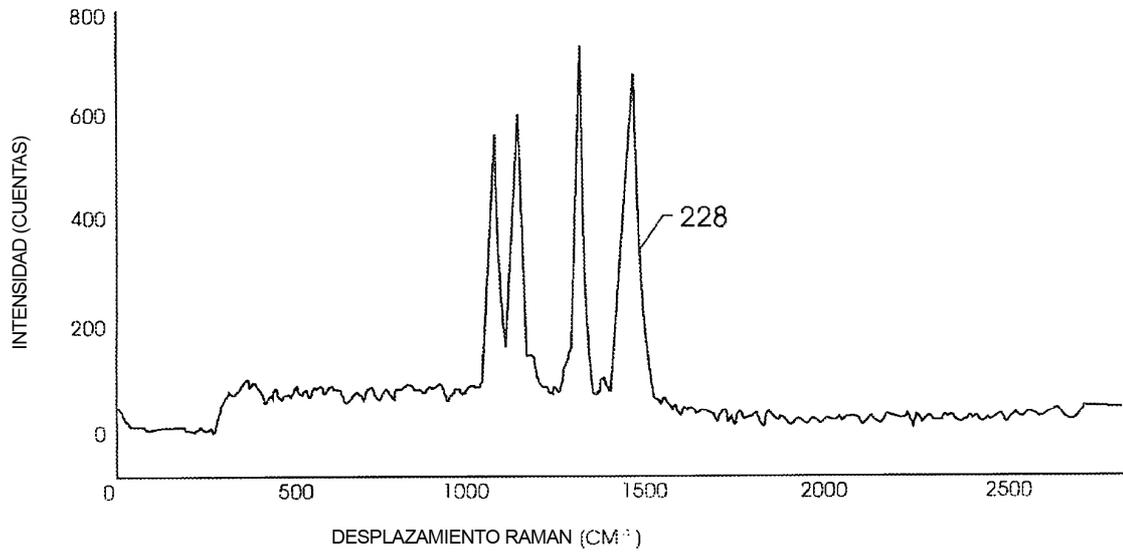


FIG. 16

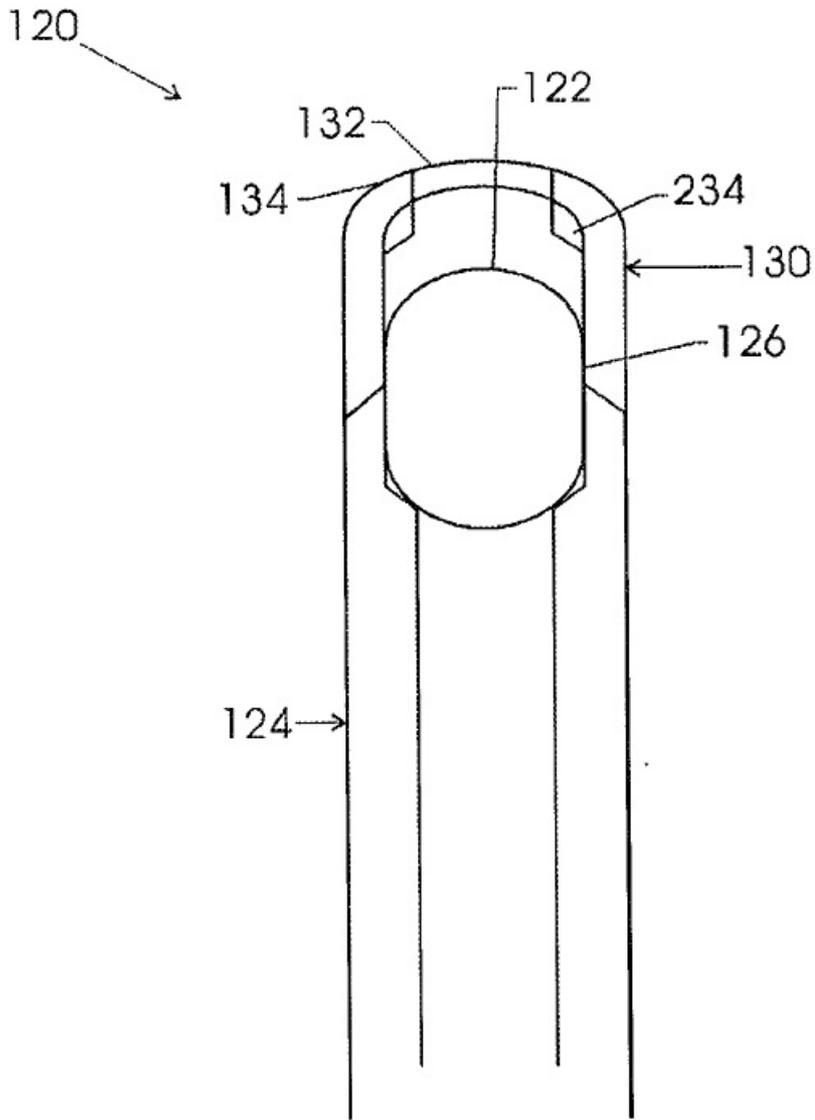


FIG. 17

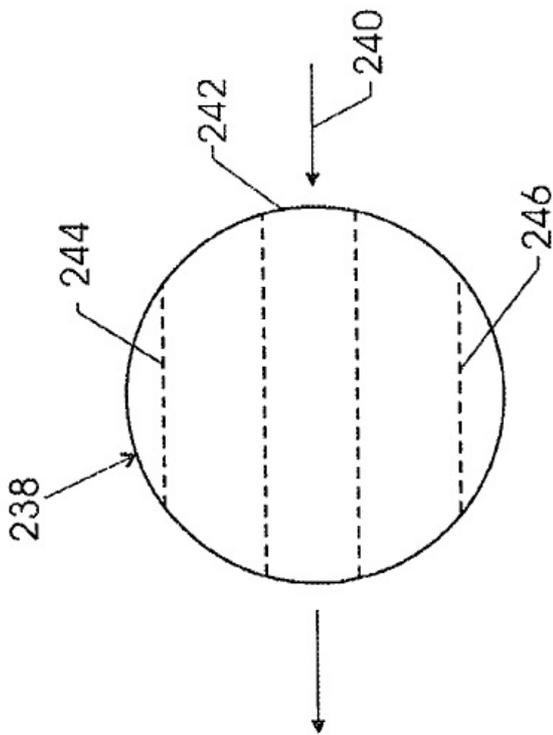


FIG. 18

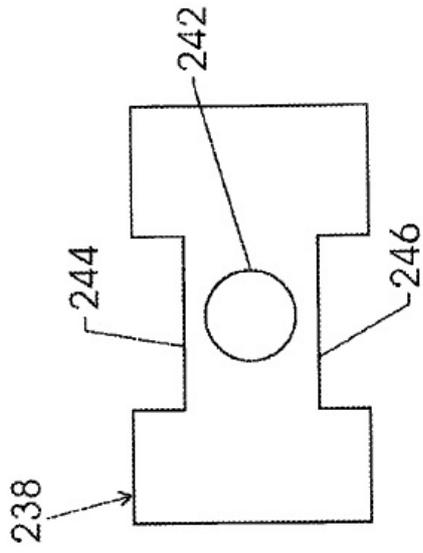


FIG. 19

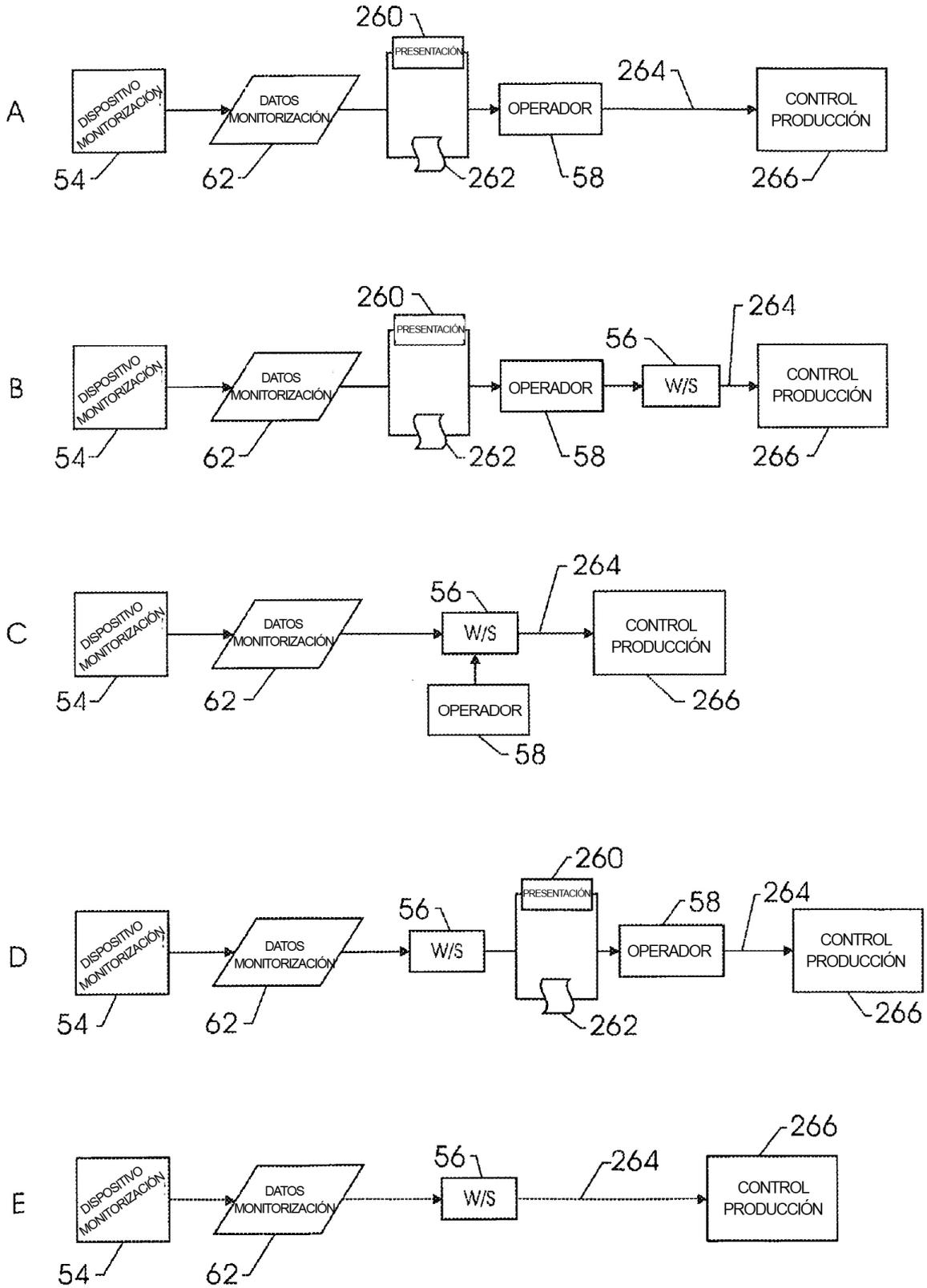


FIG. 20

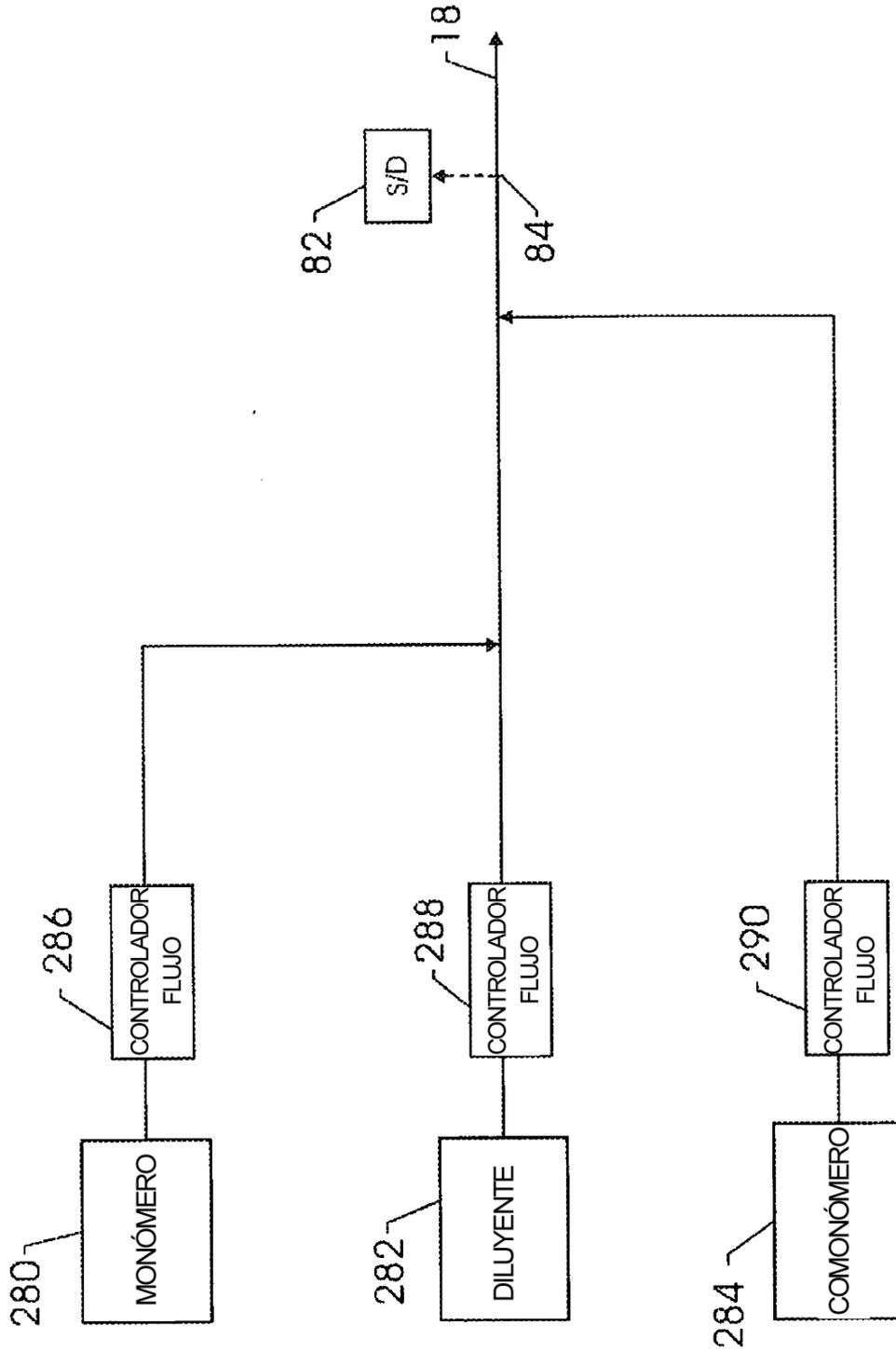


FIG. 21

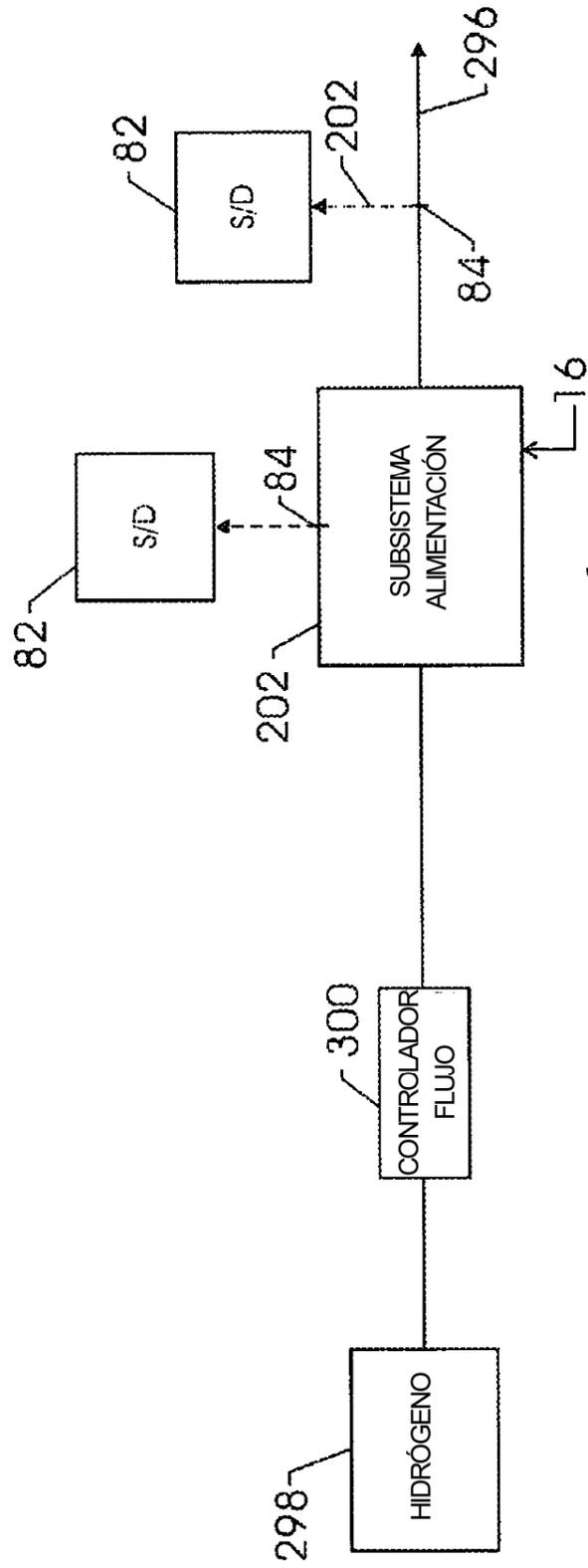


FIG. 22

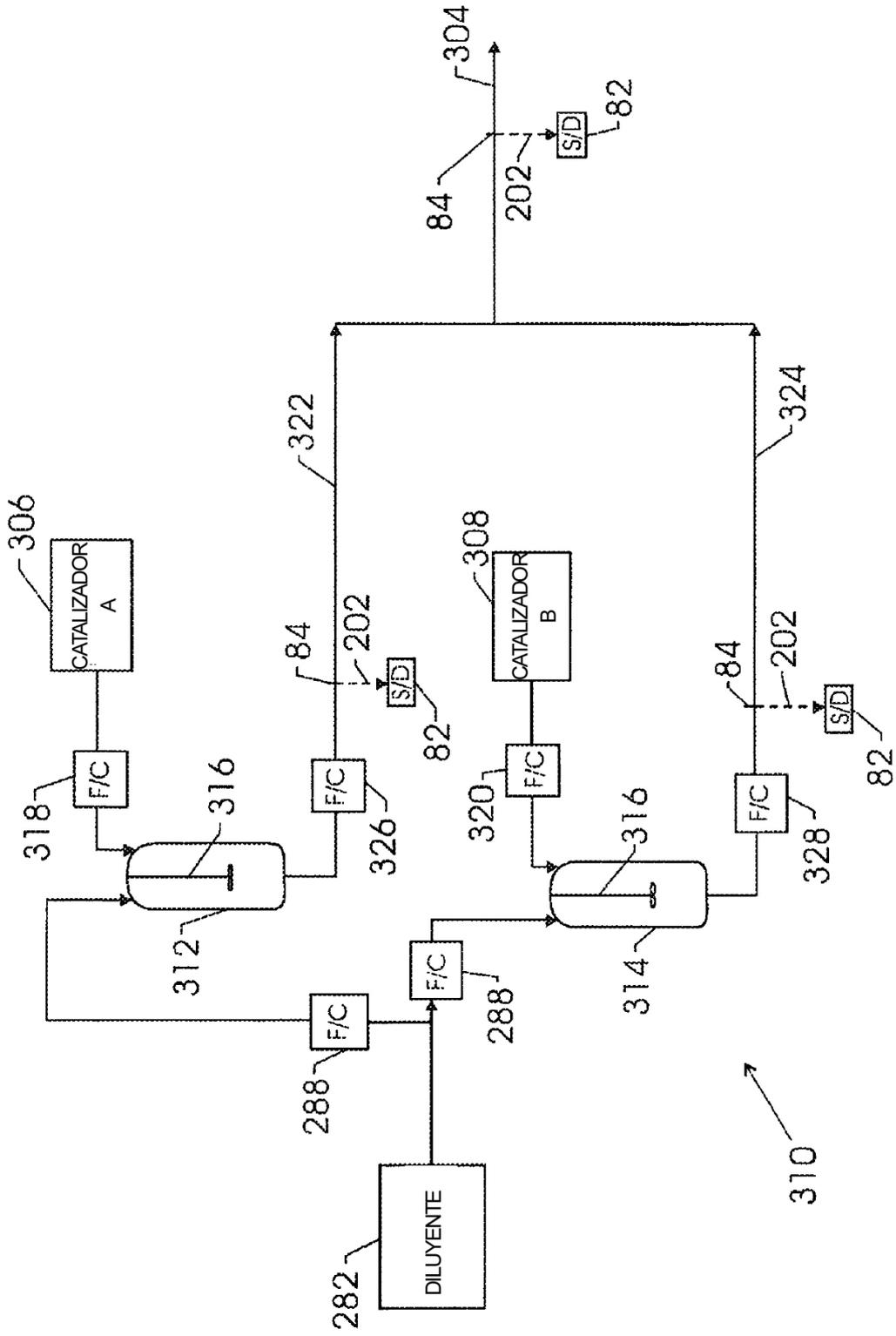


FIG. 23

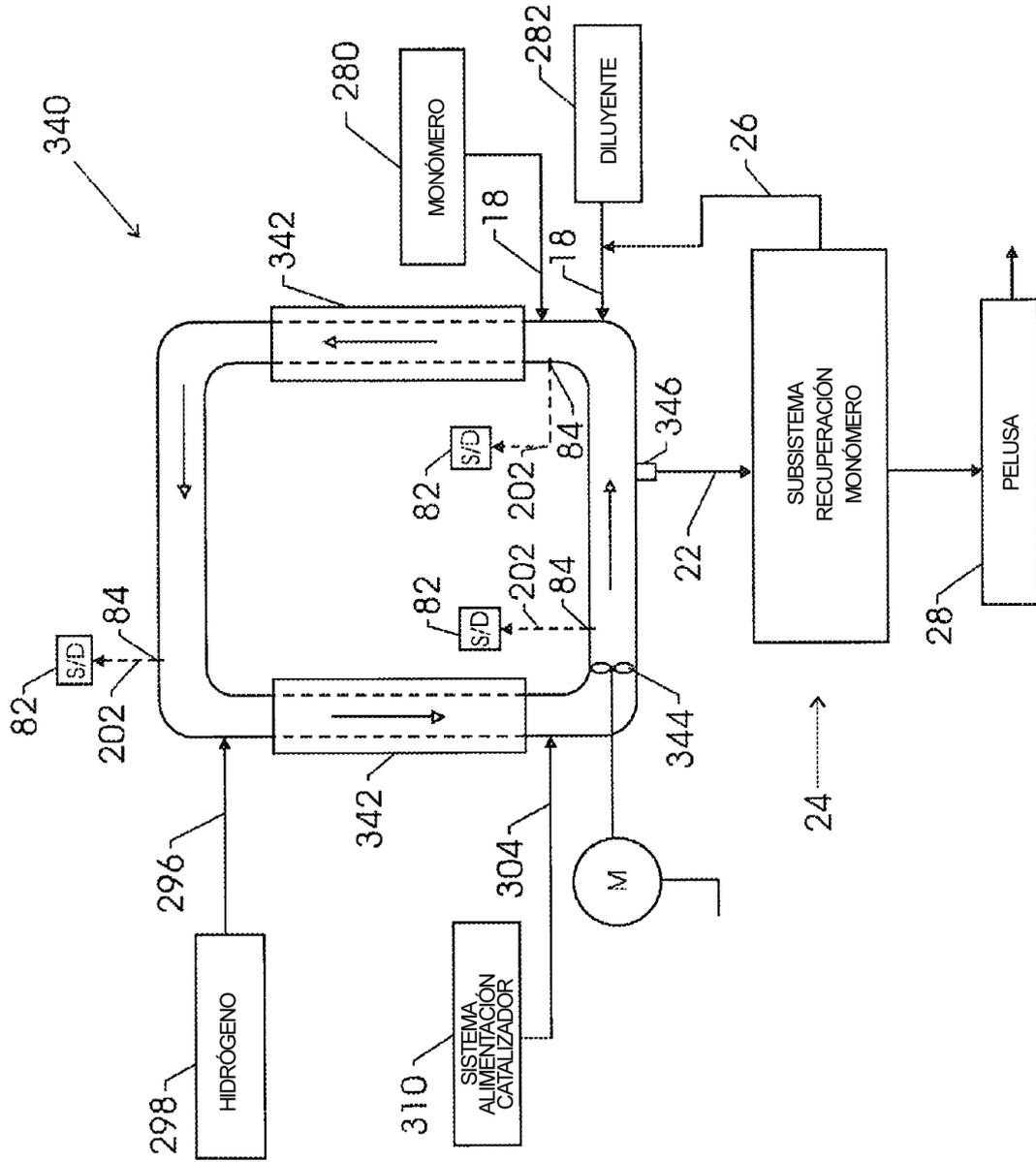


FIG. 24

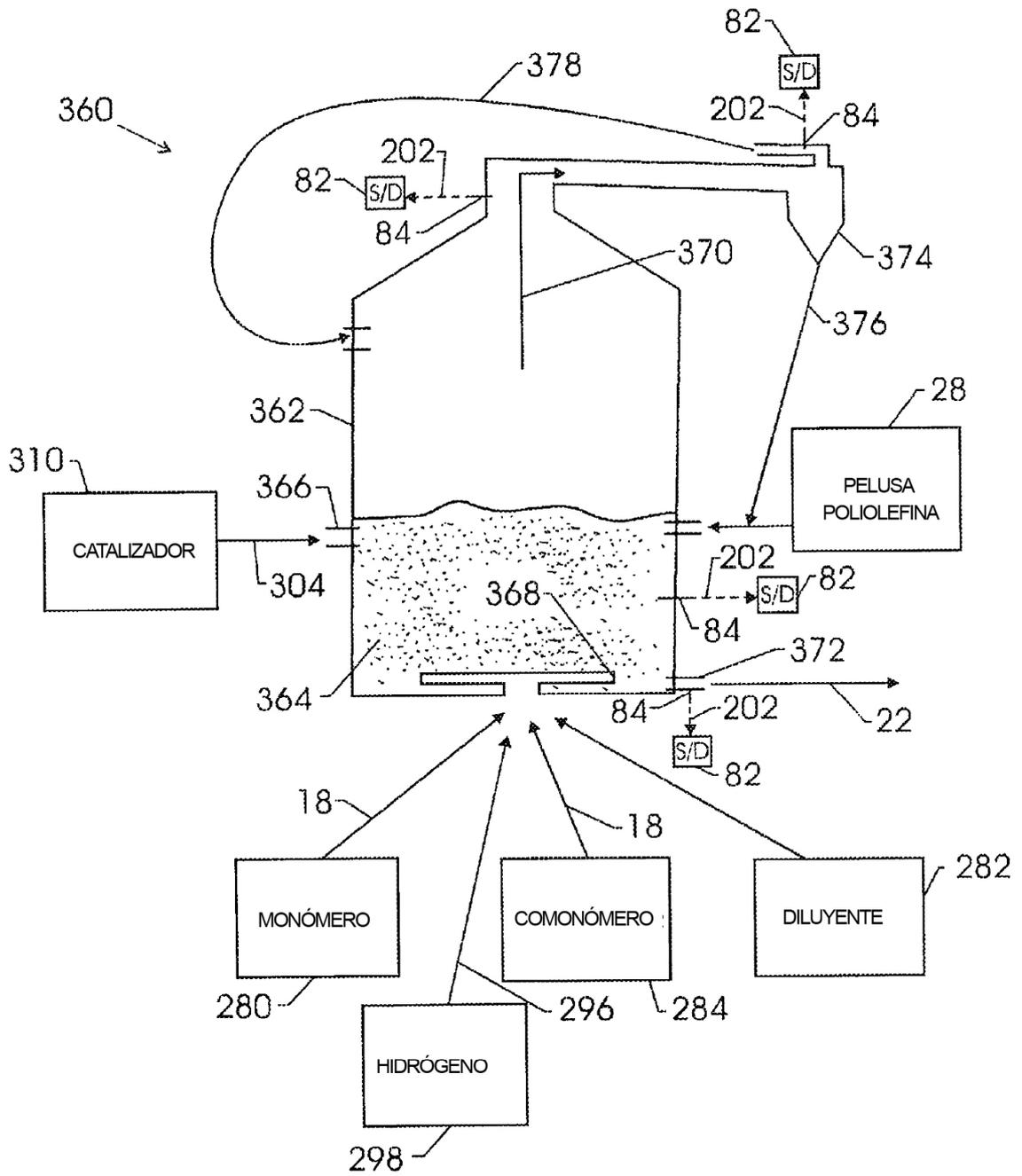


FIG. 25

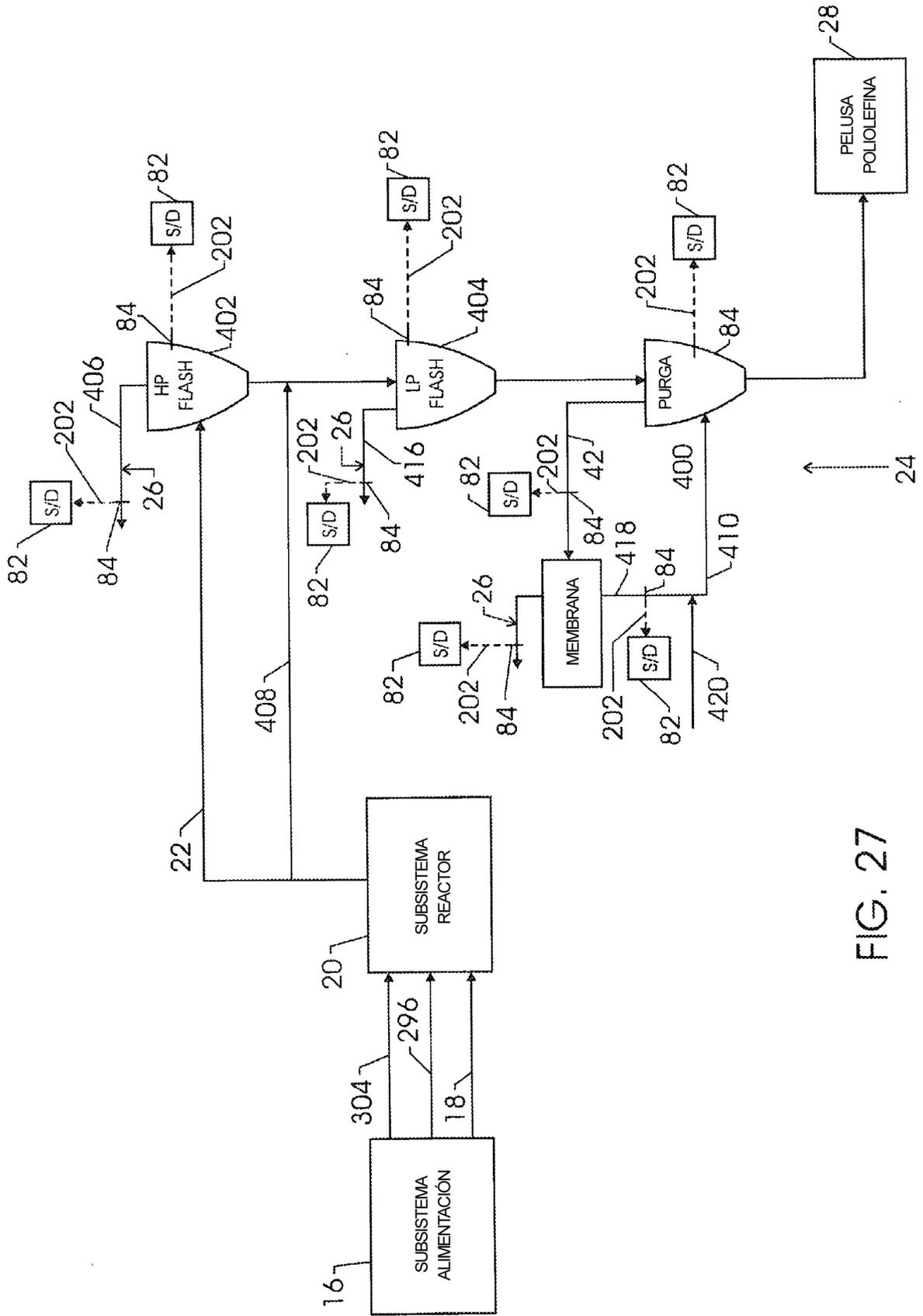


FIG. 27

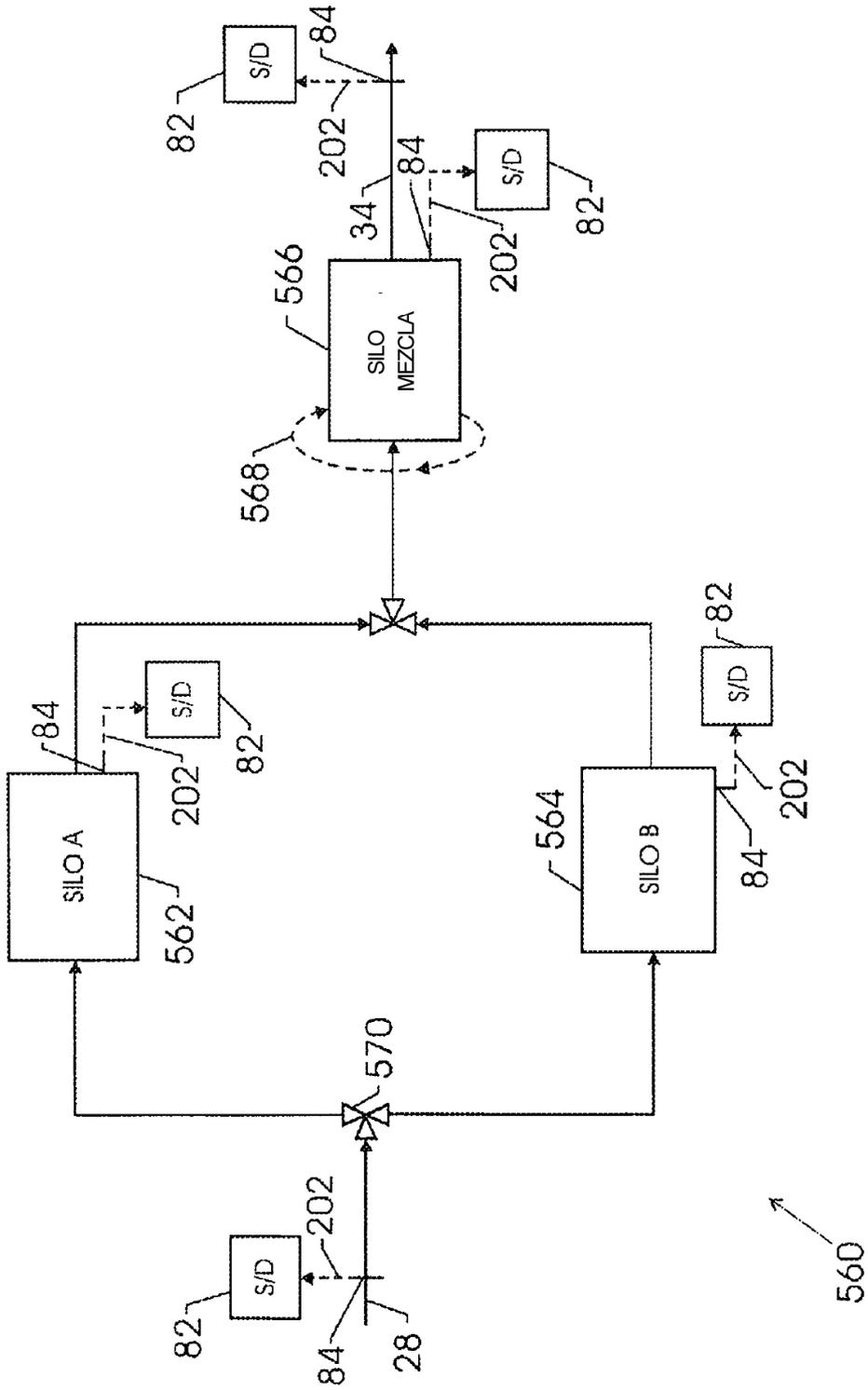


FIG. 28

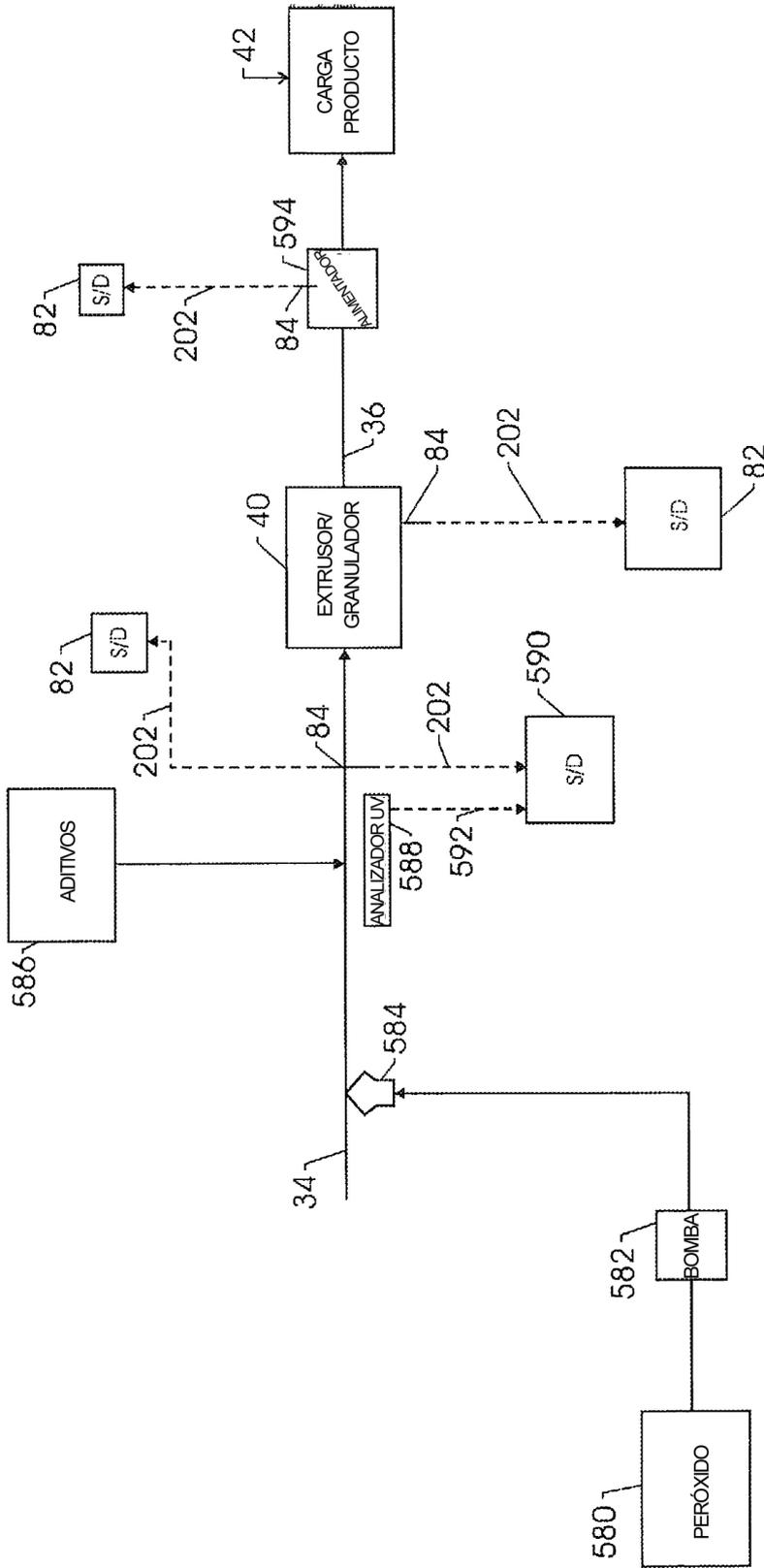


FIG. 29

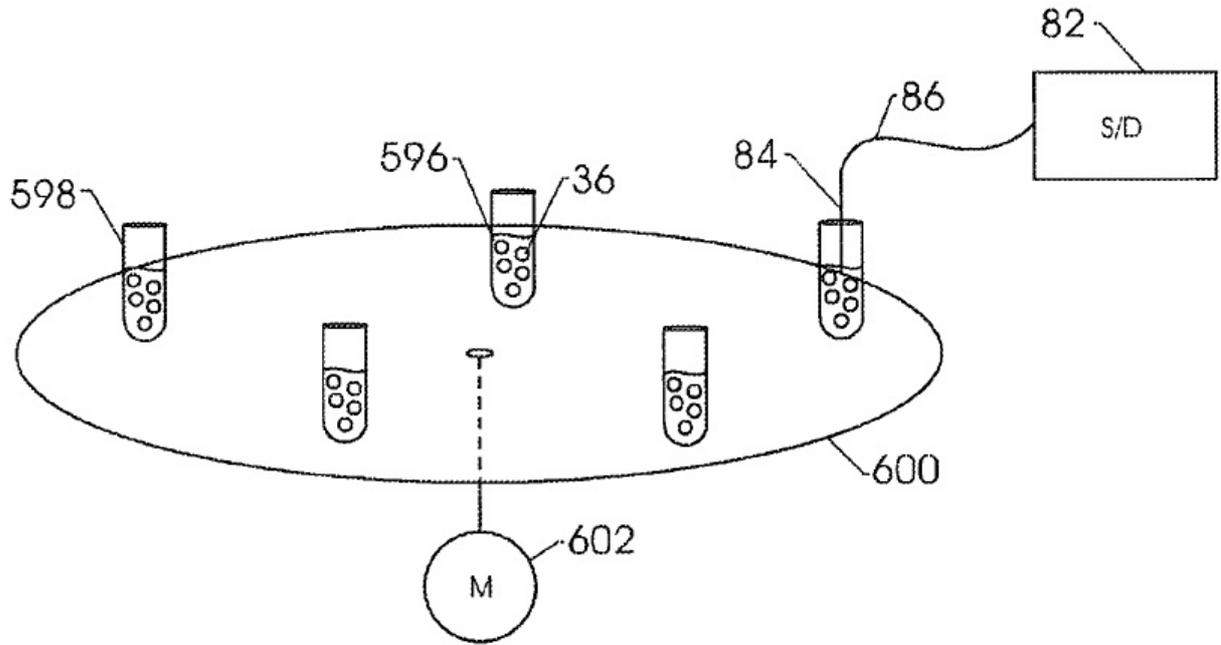


FIG. 30

