



República Federativa do Brasil
Ministério da Economia
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

(11) PI 1010093-8 B1



(22) Data do Depósito: 15/07/2010

(45) Data de Concessão: 10/12/2019

(54) Título: PROCESSO DE POLIMERIZAÇÃO EM SOLUÇÃO

(51) Int.Cl.: C08F 2/14; C08F 6/12.

(30) Prioridade Unionista: 16/07/2009 US 61/226,046.

(73) Titular(es): DOW GLOBAL TECHNOLOGIES LLC.

(72) Inventor(es): PRASANNA JOG; ROBERT SWINDOLL; NILE MEAD; PRADEEP JAIN; ALEC WANG; JOB GUZMAN.

(86) Pedido PCT: PCT US2010042139 de 15/07/2010

(87) Publicação PCT: WO 2011/008955 de 20/01/2011

(85) Data do Início da Fase Nacional: 27/12/2011

(57) Resumo: PROCESSO DE POLIMERIZAÇÃO EM SOLUÇÃO A invenção provê um processo de polimerização em solução compreendendo: A) polimerizar um ou mais monômeros na presença de um sol vente que compreende um sol vente de hidrocarboneto pesado e um solvente de hidrocarboneto leve, para formar uma solução polimérica; B) transferir a solução polimérica para um Separador Líquido-Líquido, sem acrescentar calor à solução, sendo a pressão da solução polimérica ativamente reduzida de forma controlada antes ou no Separador Líquido-Líquido, para induzir pelo menos duas fases líquidas, uma fase rica em polímero e uma fase rica em solvente, sendo que a concentração de polímero na fase rica em polímero é maior do que a da solução polimérica transferida para o Separador Líquido-Líquido; e C) remover a fase rica em solvente .

"PROCESSO DE POLIMERIZAÇÃO EM SOLUÇÃO"

Histórico da invenção

[0001] Uma solução polimérica pode exibir o fenômeno de Temperatura Crítica Inferior de Solução (LCST), segundo a qual uma solução polimérica homogênea separa-se numa fase líquida rica em polímero e numa fase rica em solvente acima de uma determinada temperatura. Essa temperatura é uma função do tipo de solvente, da composição da corrente polimérica e da pressão. Qualquer uma dessas variáveis pode ser manipulada para induzir uma separação líquido-líquido. A carga térmica associada a essa separação é muito pequena, especialmente se comparada com a vaporização de uma quantidade equivalente de solvente. Em polimerizações em solução comerciais, existe a necessidade de aumentar a eficiência e reduzir os custos associados com os processos de remoção de solvente.

[0002] A patente americana No. 6.881.800 refere-se a processos e a plantas para polimerização em solução contínua. Tal planta e processos incluem uma fonte de pressão; um reator de polimerização, a jusante de dita fonte de pressão; um dispositivo de diminuição de pressão, a jusante de dito reator de polimerização; e um separador, a jusante de dito dispositivo de diminuição de pressão. A fonte de pressão é descrita como suficiente para prover pressão à mistura de reação durante a polimerização, para produzir uma mistura de reação líquida monofásica no reator, e uma mistura de reação bifásica líquido-líquido no separador, na ausência de uma fonte de pressão adicional entre o reator e o separador. Vide também a patente americana No. 7.163.989. Esse processo descreve o uso de um aquecedor para aquecer a corrente de saída do reator, antes de induzir a separação de fases

líquido-líquido. Visto que a solução que egressa do reator tem mais solvente por polegada de polímero do que a que egressa do separador, o aquecimento antes do separador aumenta significativamente a carga térmica por polegada de polímero.

[0003] A publicação internacional No. WO 2008/076589 descreve um processo para polimerizar olefinas num sistema de polimerização homogênea de fluido denso. O processo compreende as seguintes etapas: (a) contatar, em um ou mais reatores, monômeros olefínicos tendo três ou mais átomos de carbono presentes a 30 por cento em peso, ou mais, com o seguinte: 1) um ou mais compostos catalisadores, 2). um ou mais ativadores, 3) de 0 a 50 moles por cento de comonômero, e 4) de 0 a 40 por cento em peso de diluente ou solvente; (b) formar um efluente de reator compreendendo a mistura polímero-monômero; (c) opcionalmente aquecer a mistura polímero-monômero de (b), após a mesma egressar do reator, e antes ou após a pressão ser reduzida na etapa (e); (d) coletar a mistura polímero-monômero de (b) num recipiente de separação; (e) reduzir a pressão do efluente do reator compreendendo a mistura polímero-monômero de (b) abaixo da pressão no ponto de turbidez para formar uma mistura bifásica compreendendo uma fase rica em polímero e uma fase rica em monômero, seja antes ou após coletar a mistura polímero-monômero no recipiente de separação. A pressão no reator é de 7 a 100 MPa maior do que a pressão no recipiente de separação, e a temperatura no recipiente de separação está acima da temperatura de cristalização mais alta do polímero, ou acima de 80°C, se o polímero não tiver temperatura de cristalização. A fase rica em monômero é separada da fase

rica em polímero, e reciclada para um ou mais reatores. Esta patente descreve que a pressão de reator necessária para operar este processo com menos de 40 por cento em peso de solvente é alta (de até 200 MPa), para garantir um meio de polimerização supercrítico. Essa alta pressão torna desafiadora a operação do reator, e requer o uso de reatores de paredes grossas para reduzir capital e garantir eficiência energética.

[0004] A patente americana No. 6.255.410 descreve processos para produzir poliolefinas a pressões substancialmente abaixo das condições convencionais de alta pressão em sistemas bifásicos. O processo compreende as seguintes etapas: (a) alimentar continuamente o monômero olefínico e o sistema catalítico de metaloceno e cocatalisador; (b) polimerizar continuamente a alimentação de monômero para prover uma mistura monômero-polímero; e (c) estabelecer continuamente uma mistura bifásica numa fase contínua de polímero fundido e numa fase contínua de vapor de monômero, sendo que esta última pode, opcionalmente, ser pelo menos parcialmente reciclada para (a). Na etapa (b), a mistura tem uma pressão abaixo da pressão no ponto de turbidez para prover uma fase rica em polímero e uma fase rica em monômero a uma temperatura acima do ponto de fusão do polímero, e a polimerização ocorre a uma temperatura e pressão tais que a produtividade do sistema catalítico supera a obtida quando dita pressão está duas vezes acima do ponto de turbidez naquela temperatura. A presente patente descreve apenas quantidades mínimas de solvente, necessárias para um portador de catalisador, não tendo as vantagens de utilizar temperaturas e pressões mais baixas associadas com processos

de polimerização em solução.

[0005] A patente americana No. 4.444.922 descreve um método para processar uma solução polimérica alterando o estado termodinâmico da solução para produzir uma fase diluída e uma fase concentrada através de decomposição espinodal. Esta referência descreve um método para processar uma solução polimérica de dieno conjugado, a uma temperatura e pressão elevadas, e compreendendo a etapa de rapidamente reduzir a pressão de dita solução aquecida a uma pressão suficientemente baixa para que dita solução forme, através de decomposição espinodal, uma primeira fase com uma concentração de polímero relativamente baixa e uma segunda fase com uma concentração de polímero relativamente alta. A presente invenção descreve três métodos para induzir a separação da fase líquido-líquido, que inclui adicionar calor para induzir a separação líquido-líquido. Todos estes métodos são, em parte, caros e energeticamente intensivos, visto que toda a solução do reator precisa ser aquecida.

[0006] A patente americana No. 4.433.121 descreve uma polimerização que é conduzida numa zona de polimerização, a uma temperatura acima do ponto de turbidez máximo de dita solução polimérica, e sob condições que permitam que a solução polimérica seja separada em duas fases. A polimerização é também conduzida sob condições de agitação que mantém as duas fases sob ditas condições de separação de fases, num estado dispersado e misturado. A solução polimérica resultante é enviada para uma zona de separação, localizada independentemente de dita zona de polimerização, sendo separada em duas fases a uma temperatura acima do ponto de turbidez máximo. Em seguida, a fase rica em polímero, como

camada inferior, é recuperada, ao passo que a fase líquida pobre em polímero, como camada superior, é reciclada à zona de polimerização. Há um desafio inerente de se operar o reator de polimerização em solução na região de duas fases líquidas. Tendo em vista que a microestrutura polimérica é determinada pelas concentrações de componentes no reator, a distribuição dos componentes em ambas as fases terá impacto sobre a composição do produto e sobre o peso molecular. Posteriormente, poderá ocorrer aumento de variação no produto final.

[0007] A patente americana No. 5.599.885 descreve uma polimerização de poliolefina conduzida na presença de um diluente de hidrocarboneto alifático ou diluente de hidrocarboneto alicíclico com ponto de ebulição abaixo de 100°C. Em uma concretização, uma solução polimérica contendo a poliolefina resultante é alimentada para uma zona de separação, mantida a uma temperatura não inferior ao ponto de turbidez máximo da solução polimérica, para separar a solução polimérica numa porção de fase inferior, contendo alta concentração de poliolefina, e numa porção de fase superior, contendo uma concentração mais baixa da poliolefina. Vide também EP0552945B1. A separação líquido-líquido obtida por aumento da temperatura não é eficiente, já que existe um limite de tempo para que todo o conteúdo do reator seja aquecido. Tal meio de separação leva inevitavelmente à uma separação líquido-líquido pelo menos parcial através de mecanismo de "nucleação e crescimento" em vez de uma decomposição espinodal.

[0008] A patente americana No. 4.319.021 descreve um processo para recuperar um polímero de uma solução do

polímero num solvente, através de separação de fases a alta temperatura, na qual um hidrocarboneto de baixo peso molecular é adicionado à solução, a solução e o hidrocarboneto adicionado sendo submetidos a uma temperatura e pressão tais para formar uma fase líquida. A pressão é reduzida para formar três fases, a saber, uma fase vapor rica em hidrocarboneto, uma fase líquida pobre em polímero, e uma fase líquida rica em polímero. A fase líquida rica em polímero é separada da fase vapor e da fase líquida pobre em polímero, e o polímero é então recuperado da fase líquida rica em polímero. Neste processo, o solvente de hidrocarboneto leve é adicionado após o reator induzir a separação de fases. Isso, por sua vez, requer uma separação do solvente do reator, dos comonômeros não reagidos e deste hidrocarboneto leve adicionado para que o processo seja operado de forma contínua. Essa separação pode ser difícil, especialmente quando os comonômeros tem volatilidade próxima à do hidrocarboneto leve que é adicionado para induzir a separação de fases. Pressurizar a solução polimérica e aquecê-la, antes de induzir a separação de fases é um procedimento muito ineficiente.

[0009] A publicação internacional No. WO 2008/082511 descreve um processo para mistura de polímeros em fase fluida em linha. O processo inclui prover duas ou mais sequências de reator configuradas em paralelo, um separador para mesclar produto e separação de alimentação de produto. Em pelo menos uma sequência de reatores paralelos, os monômeros olefínicos com três ou mais átomos de carbono, sistemas catalíticos, comonômeros opcionais, varredores opcionais, e diluentes inertes ou solventes inertes opcionais, são reagidos a uma

temperatura acima da temperatura de transição da fase sólida-fluída do sistema de polimerização, e uma pressão não inferior a 10 MPa abaixo da pressão no ponto de turbidez do sistema de polimerização e inferior a 1500 MPa, para formar um efluente de reator, que inclui uma mistura polímero-mônômero de fase fluida homogênea em cada sequência paralela de reatores. Os efluentes de reator de cada reator paralelo são combinados e passados pelo separador. Vide, também a publicação americana No. 2008/0234443,

[0010] A publicação internacional No. WO 2008/109212 descreve um processo para polimerizar olefinas, compreendendo contatar propileno, a uma temperatura de 65°C a 150°C e uma pressão de 1,72 a 34,5 MPa, com: 1) um sistema catalítico compreendendo um ou mais ativadores e um ou mais compostos de catalisador não-metallocênico com ligante de heteroarila com núcleo metálico, 2) opcionalmente um ou mais comônômeros selecionados de etileno e de olefinas C₄ a C₁₂, 3). diluente ou solvente, e 4) opcionalmente, varredor. Os monômeros olefínicos e quaisquer comônômeros estão presentes no sistema de polimerização a 30% em peso ou mais, e o propileno está presente na alimentação a 80% em peso ou mais. A polimerização ocorre a uma temperatura acima da temperatura de transição de fase sólida-fluída do sistema de polimerização, e a uma pressão maior que 1 MPa abaixo da pressão no ponto de turbidez do sistema de polimerização, e a polimerização ocorre a uma temperatura abaixo da temperatura crítica do sistema de polimerização, ou a uma pressão abaixo da pressão crítica do sistema de polimerização.

[0011] A publicação internacional No. WO 2008/079565 descreve um processo para polimerizar olefinas, compreendendo

contatar um ou mais monômeros olefínicos com três ou mais átomos de carbono, com um sistema catalítico compreendendo um ou mais ativadores e um ou mais compostos de catalisador não-metalocênico com ligante de heteroarila com núcleo metálico, 2) opcionalmente um ou mais comonômeros, 3) opcionalmente diluente ou solvente. Os monômeros olefínicos e quaisquer comonômeros estão presentes no sistema de polimerização a 40% em peso, e o monômero com três ou mais átomos de carbono está presente a 80% em peso ou mais, com base no peso de todos os monômeros e comonômeros presentes na alimentação. A polimerização ocorre a uma temperatura acima da temperatura de transição de fase sólida-fluida do sistema de polimerização, e a uma pressão não inferior a 10 MPa abaixo da pressão no ponto de turbidez do sistema de polimerização, e inferior a 1500 MPa. Se a temperatura de transição de fase sólida-fluida do sistema de polimerização não puder ser determinada, a polimerização ocorre então a uma temperatura acima da temperatura de transição de fase fluida. Vide também a publicação americana No. 2008/0153996.

[0012] A publicação internacional No. WO 2008/109094 descreve um processo de reciclagem de monômero para mistura de polímeros em fase líquida em linha. O processo de reciclagem de monômero inclui prover um primeiro grupo (G1) de uma ou mais sequências de reator, e um segundo grupo (G2) de uma ou mais sequências de reator, e um ou mais separadores fluidamente conectados a G1 e G2. Em cada um de G1 e G2 os monômeros olefínicos são polimerizados para formar misturas polímero-monômero homogêneas em fase fluida, onde cada de G1 e G2 possui pelo menos um monômero em comum. Os efluentes do reator de G1 são passados pelos separadores de G1 para

separar uma fase rica em monômero de uma fase enriquecida de polímero, e a fase enriquecida de polímero e os efluentes de reator de G2 são passados para o separador de G2 para separar outra fase rica em monômero de uma mistura rica em polímero. A fase enriquecida de monômero é reciclada.

[0013] Processos de polimerização ou processos de separação de polímero adicionais são descritos nas patentes americanas Nos. 3.781.253; 3.553.156; 3.726.843; 3.496.135; 4.857.633; 4.623.712; 4.319.021; 4.946.940; 5.264.536; 6.683.153; 7.629.397; 7.650.930; publicação de patente americana Nos. 2009/0259005; 2008/0090974; 2008/0027173; 2008/0033127; 2007/0299161; 2007/0244279; patentes europeias Nos. EP0149342B1; EP0184935B1; pedidos de patente canadense CA 2372121A1; CA 1203348 e pedido de patente alemã DE 19905029.

[0014] Os processos de polimerização descritos nas referências acima são tipicamente energeticamente intensivos, requerendo trocas térmicas entre o reator de polimerização e o separador, condições de polimerização supercríticas, e/ou meios adicionais de separação polímero-solvente. Existe a necessidade de se desenvolver novos processos de polimerização que utilizem meios de separação de solvente que requeiram menos energia para funcionar, e que tenham maior eficiência e custos reduzidos. Também existe a necessidade de se eliminar dispositivos auxiliares e energeticamente intensivos e, assim, reduzir capital e custos operacionais. Essas e outras necessidades foram atendidas pela presente invenção, descrita a seguir.

Sumário da invenção

[0015] A invenção provê um processo de polimerização em

solução compreendendo:

- A) polimerizar um ou mais monômeros na presença de um solvente que compreende um solvente de hidrocarboneto pesado e um solvente de hidrocarboneto leve, para formar uma solução polimérica;
- B) transferir a solução polimérica para um Separador Líquido-Líquido, sem acrescentar calor à solução, sendo a pressão da solução polimérica ativamente reduzida de forma controlada antes ou no Separador Líquido-Líquido, para induzir pelo menos duas fases líquidas, uma fase rica em polímero e uma fase rica em solvente, sendo que a concentração de polímero na fase rica em polímero é maior do que a da solução polimérica transferida para o separador líquido-líquido; e
- C) remover a fase rica em solvente.

Breve descrição dos desenhos

[0016] A Figura 1 ilustra um diagrama de fases de uma solução polimérica exibindo LCST (V = vapor e L = líquido);

[0017] A Figura 2 ilustra um processo de polimerização em solução utilizando separação líquido-líquido;

[0018] A Figura 3 é uma ilustração esquemática de um Separador Líquido-Líquido; e

[0019] A Figura 4 é uma ilustração esquemática de uma Célula de Visualização de Volume Variável. Nesta figura, 1 é a célula de visualização, 2 é um pistão, 3 é uma bomba manual (para mover o pistão), 4 é um banho de temperatura, [T] é uma sonda de temperatura, e [P] é um transdutor de pressão.

Descrição detalhada

[0020] Conforme discutido acima, a invenção refere-se à técnica para remover solvente de polímero, utilizando o

fenômeno de Temperatura Crítica Inferior de Solução (LCST) no processo em solução. O solvente de reação é uma mistura de um solvente de hidrocarboneto pesado (por exemplo, contendo um componente de hidrocarboneto C_6-C_{10}) e um solvente de hidrocarboneto leve (por exemplo, contendo um componente de hidrocarboneto C_2-C_5). A separação líquido-líquido pode ser obtida reduzindo-se a pressão, induzindo assim a formação de duas fases, as fases líquidas rica em polímero e rica em solvente. A fase rica em solvente pode ser reciclada de volta ao reator e a fase rica em polímero pode ser também processada para a completa remoção de solvente. O processo da invenção permite uma redução da carga térmica total da planta em comparação com a tecnologia existente. Além disso, existe a necessidade de reduzir a carga de resfriamento nos processos de polimerização existentes. O processo da invenção reduz capital e custos operacionais, eliminando equipamentos auxiliares e dispositivos energeticamente intensivos, o que é inédito se comparado com os processos de polimerização existentes.

[0021] Conforme discutido acima, a invenção provê um processo de polimerização em solução, que compreende:

- A) polimerizar um ou mais monômeros na presença de um solvente que compreende um solvente de hidrocarboneto pesado e um solvente de hidrocarboneto leve, para formar uma solução polimérica;
- B) transferir a solução polimérica para um Separador Líquido-Líquido (LLS), sem acrescentar calor à solução, sendo a pressão da solução polimérica ativamente reduzida de forma controlada antes ou no Separador Líquido-Líquido, para induzir pelo menos duas fases líquidas, uma fase rica em

polímero e uma fase rica em solvente, sendo que a concentração de polímero na fase rica em polímero é maior do que a da solução polimérica transferida para o separador líquido-líquido; e

C) remover a fase rica em solvente.

[0022] Em uma concretização, na etapa A, o um ou mais monômeros são polimerizados na presença de um solvente que compreende um solvente de hidrocarboneto pesado e um solvente de hidrocarboneto leve, para formar uma solução polimérica monofásica. A polimerização é preferivelmente uma reação de polimerização monofásica.

[0023] Numa concretização preferida, a concentração de polímero na fase rica em polímero é controlada ajustando-se a quantidade de componente de hidrocarboneto leve no solvente.

[0024] Numa concretização, o solvente de hidrocarboneto leve compreende pelo menos um hidrocarboneto contendo de 6 a 10 átomos de carbono, preferivelmente de 7 a 9 átomos de carbono. O componente de hidrocarboneto pesado não compreende um hidrocarboneto contendo menos que 6 átomos de carbono, embora quantidades residuais (tipicamente inferiores a 10000 ppm, com base no peso total de solvente de hidrocarboneto pesado) de tais hidrocarbonetos possam estar presentes. Um "hidrocarboneto", conforme aqui utilizado, refere-se a uma molécula orgânica constituída apenas de átomos de carbono e hidrogênio.

[0025] Numa concretização, o solvente de hidrocarboneto leve compreende pelo menos um hidrocarboneto contendo de 2 a 5 átomos de carbono, preferivelmente de 2 a 4 átomos de carbono. O solvente de hidrocarboneto leve não compreende um hidrocarboneto contendo mais de 5 átomos de carbono, embora

quantidades residuais (tipicamente inferiores a 10000 ppm, com base no peso total de solvente de hidrocarboneto leve) de tais hidrocarbonetos possam estar presentes. Um "hidrocarboneto", conforme aqui utilizado, refere-se a uma molécula orgânica constituída apenas de átomos de carbono e hidrogênio.

[0026] Numa concretização, o solvente de hidrocarboneto leve é selecionado de etano, propano, isobutano, ou isopentano, ou suas misturas, e preferivelmente propano ou isobutano.

[0027] Numa concretização, a quantidade de solvente de hidrocarboneto leve é de 5 a 40 por cento em peso, e preferivelmente de 20 a 35 por cento em peso, com base no peso do sistema de polimerização.

[0028] Numa concretização, o solvente de hidrocarboneto pesado é selecionado de n-hexano, n-heptano, n-octano, iso-octano, n-nonano, n-decano, ou suas misturas, preferivelmente n-octano, iso-octano, n-nonano, n-decano, ou suas misturas, e mais preferivelmente n-octano.

[0029] Numa concretização, na etapa A, o solvente compreende n-octano e isobutano.

[0030] Numa concretização, na etapa A, o solvente consiste essencialmente de n-octano e isobutano.

[0031] Numa concretização, na etapa A, o solvente consiste de n-octano e isobutano.

[0032] Numa concretização, na etapa A, o solvente compreende n-octano e propano.

[0033] Numa concretização, na etapa A, o solvente consiste essencialmente de n-octano e propano.

[0034] Numa concretização, na etapa A, o solvente consiste

de n-octano e propano.

[0035] Numa concretização, tanto o solvente de hidrocarboneto pesado como o solvente de hidrocarboneto leve são misturados antes de serem colocados no reator.

[0036] Numa concretização preferida, não há uma operação unitária especial (tal como destilação), no processo de polimerização, para separar um do outro os componentes de hidrocarboneto pesado e leve do solvente.

[0037] Numa concretização preferida, não há uma operação unitária especial (tal como destilação), no processo de polimerização, para separar o solvente dos monômeros e comonômeros.

[0038] Numa concretização preferida, a polimerização da etapa A ocorre numa configuração de reator selecionada do grupo consistindo de um dos seguintes: (a) um reator, e (b) dois ou mais reatores configurados em série. Numa outra configuração, nenhum reator da configuração de reatores contém sistema de resfriamento. Em outra concretização, nenhum reator da configuração de reatores contém um sistema de resfriamento.

[0039] Numa concretização, cada reator na configuração de reatores é um reator adiabático.

[0040] Numa concretização, a pressão em cada reator da etapa A é inferior a 18 MPa (180 Bar), preferivelmente inferior a 15 MPa (150 Bar), mais preferivelmente inferior a 12 MPa (120 Bar).

[0041] Em uma concretização, a pressão em cada reator da etapa A é de 40 Bar (4 MPa) a 180 Bar (18 MPa), preferivelmente de 60 Bar (6 MPa) a 150 Bar (15 MPa).

[0042] Em uma concretização, a pressão em cada reator da

etapa A é de 110 Bar (11 MPa) a 150 Bar (15 MPa), preferivelmente de 110 Bar (11 MPa) a 130 Bar (13 MPa).

[0043] Numa concretização, a temperatura de polimerização da etapa A é superior a 150°C, preferivelmente superior a 155°C, mais preferivelmente superior a 160°C, e ainda mais preferivelmente superior a 170°C.

[0044] Numa concretização, a temperatura de polimerização da etapa (A) é de 170°C a 220°C, preferivelmente de 180°C a 210°C, mais preferivelmente de 190°C a 200°C.

[0045] Numa concretização, a temperatura de polimerização da etapa (A) é de 170°C a 220°C, preferivelmente de 180°C a 220°C, mais preferivelmente de 190°C a 220°C.

[0046] Numa concretização, a temperatura de polimerização da etapa (A) é de 170°C a 200°C, preferivelmente de 180°C a 200°C, mais preferivelmente de 190°C a 200°C.

[0047] Numa concretização, o solvente, na etapa A, está presente numa quantidade superior a 40 por cento em peso, com base no peso do sistema de polimerização.

[0048] Numa concretização, o solvente, na etapa A, está presente numa quantidade superior a 50 por cento em peso, com base no peso do sistema de polimerização.

[0049] Numa concretização, o solvente, na etapa A, está presente numa quantidade superior a 60 por cento em peso, com base no peso do sistema de polimerização.

[0050] Numa concretização, o solvente, na etapa A, está presente numa quantidade superior a 70 por cento em peso, com base no peso do sistema de polimerização.

[0051] Numa concretização, o solvente, na etapa A, está presente numa quantidade superior a 80 por cento em peso, com base no peso do sistema de polimerização.

[0052] Numa concretização, o solvente, na etapa A, está presente numa quantidade superior a 85 por cento em peso, com base no peso do sistema de polimerização.

[0053] Numa concretização, o solvente, na etapa A, está presente numa quantidade superior a 90 por cento em peso, com base no peso do sistema de polimerização.

[0054] Numa concretização, o solvente, na etapa A, está presente numa quantidade de 80 a 90 por cento em peso, preferivelmente de 85 a 90 por cento em peso, com base no peso do sistema de polimerização.

[0055] Numa concretização, o solvente de hidrocarboneto leve, na etapa A, está presente numa quantidade de 20 a 50 por cento em peso, preferivelmente de 25 a 45 por cento em peso, e mais preferivelmente de 30 a 40 por cento em peso, com base no peso do sistema de polimerização.

[0056] Numa concretização, o solvente de hidrocarboneto pesado, na etapa A, está presente numa quantidade de 50 a 80 por cento em peso, preferivelmente de 55 a 75 por cento em peso, e mais preferivelmente de 60 a 70 por cento em peso, com base no peso do sistema de polimerização.

[0057] Numa concretização, o solvente de hidrocarboneto leve, na etapa A, está presente numa quantidade de 25 a 60 por cento em peso, preferivelmente de 30 a 50 por cento em peso, e mais preferivelmente de 35 a 45 por cento em peso, com base no peso do solvente.

[0058] Numa concretização, o solvente de hidrocarboneto pesado, na etapa A, está presente numa quantidade de 40 a 75 por cento em peso, e mais preferivelmente de 55 a 65 por cento em peso, com base no peso do solvente.

[0059] Numa concretização, o solvente compreende de 20 a

50 por cento em peso, preferivelmente de 20 a 40 por cento em peso do solvente de hidrocarboneto leve, e de 80 a 50 por cento em peso, preferivelmente de 80 a 60 por cento em peso do solvente de hidrocarboneto pesado, com base no peso da soma do solvente de hidrocarboneto leve e do solvente de hidrocarboneto pesado.

[0060] Numa concretização, o solvente de hidrocarboneto pesado compreende um hidrocarboneto com 6 ou mais átomos de carbono, preferivelmente com 7 ou mais átomos de carbono, mais preferivelmente com 8 ou mais átomos de carbono.

[0061] Numa concretização, o solvente de hidrocarboneto pesado compreende um hidrocarboneto com 8 ou mais átomos de carbono, preferivelmente com 9 ou mais átomos de carbono, mais preferivelmente com 10 ou mais átomos de carbono.

[0062] Numa concretização, o solvente de hidrocarboneto leve compreende um hidrocarboneto com 5 ou menos átomos de carbono, preferivelmente com 4 ou menos átomos de carbono, mais preferivelmente com 3 ou menos átomos de carbono.

[0063] Numa concretização, o solvente de hidrocarboneto leve compreende um hidrocarboneto C_3 e o solvente de hidrocarboneto pesado compreende um hidrocarboneto com 6 ou mais átomos de carbono, preferivelmente 7 ou mais átomos de carbono, mais preferivelmente 8 ou mais átomos de carbono.

[0064] Numa concretização, o solvente de hidrocarboneto leve compreende um hidrocarboneto C_3 , e o solvente de hidrocarboneto pesado compreende um hidrocarboneto com 8 ou mais átomos de carbono, preferivelmente 9 ou mais átomos de carbono, mais preferivelmente 10 ou mais átomos de carbono.

[0065] Numa concretização, a diferença no número de carbonos entre o componente com ponto de ebulição mais alto

do solvente de hidrocarboneto pesado e o componente com ponto de ebulição mais alto no solvente de hidrocarboneto leve é de pelo menos 4, preferivelmente de pelo menos 5, mais preferivelmente de pelo menos 6 e ainda mais preferivelmente de pelo menos 7.

[0066] Numa concretização, a diferença de temperatura entre o componente com ponto de ebulição mais alto do solvente de hidrocarboneto pesado e o componente com ponto de ebulição mais alto do solvente de hidrocarboneto leve é de pelo menos 125°C, preferivelmente de pelo menos 150°C, mais preferivelmente de pelo menos 170°C, e ainda mais preferivelmente de pelo menos 200°C. Os pontos de ebulição podem ser determinados segundo a norma ASTM E 1719-97 (ponto de ebulição é a temperatura na qual a pressão de vapor é igual a uma atmosfera (1,013 Bar). Tipicamente, o ebulliômetro de frasco agitado (temperatura igual ou inferior a 200°C) é usado para medir o ponto de ebulição. Da mesma forma, os pontos de ebulição podem ser tipicamente encontrados no CRC Handbooks of Chemistry and Physics, e no banco de dados 801 do DIPPR (Design Institute for Physical Properties).

[0067] Numa concretização, o ponto de ebulição mínimo do componente com ponto de ebulição mais alto no solvente de hidrocarboneto pesado é maior que 105°C, preferivelmente maior que 120°C, mais preferivelmente, maior que 150°C.

[0068] Numa concretização, o ponto de ebulição máximo do componente com ponto de ebulição mais alto no solvente de hidrocarboneto pesado é menor que 200°C, preferivelmente menor que 180°C, mais preferivelmente, menor que 160°C.

[0069] Numa concretização, o ponto de ebulição máximo do componente com ponto de ebulição mais alto no solvente de

hidrocarboneto leve é menor que 35°C, preferivelmente menor que 0°C, mais preferivelmente menor que -40°C.

[0070] A análise de solvente pode ser realizada através da técnica de GC-MS (por exemplo, uma coluna de petróleo disponível no comércio, temperatura aproximada de cerca de 280°C). Somente os componentes com uma fração de massa de um por cento em peso ou mais são considerados na análise.

[0071] O solvente pode compreender uma combinação de duas ou mais concretizações conforme aqui descrito.

[0072] Numa concretização, a polimerização, na etapa A, é operada na região subcrítica.

[0073] Numa concretização, o um ou mais monômeros são alimentados para cada reator, utilizado na polimerização na etapa A, na presença de mais de 40 por cento em peso de solvente, com base no peso do(s) monômero(s) e do solvente.

[0074] Numa concretização, o um ou mais monômeros são alimentados para cada reator, utilizado na polimerização na etapa A, na presença de mais de 80 por cento em peso de solvente, com base no peso do(s) monômero(s) e do solvente.

[0075] Numa concretização, o um ou mais monômeros são alimentados para cada reator, utilizado na polimerização na etapa A, na presença de mais de 85 por cento em peso de solvente, com base no peso do(s) monômero(s) e do solvente.

[0076] Numa concretização, o um ou mais monômeros, na etapa A, estão presentes numa quantidade igual ou inferior a 40 por cento em peso, com base no peso do sistema de polimerização.

[0077] Numa concretização, o um ou mais monômeros, na etapa A, estão presentes numa quantidade igual ou inferior a 35 por cento em peso, com base no peso do sistema de

polimerização.

[0078] Numa concretização, o um ou mais monômeros, na etapa A, estão presentes numa quantidade igual ou inferior a 30 por cento em peso, com base no peso do sistema de polimerização.

[0079] Numa concretização, o um ou mais monômeros, na etapa A, estão presentes numa quantidade igual ou inferior a 25 por cento em peso, com base no peso do sistema de polimerização.

[0080] Numa concretização, o um ou mais monômeros, na etapa A, estão presentes numa quantidade igual ou inferior a 20 por cento em peso, com base no peso do sistema de polimerização.

[0081] Numa concretização, o um ou mais monômeros, na etapa A, estão presentes numa quantidade igual ou inferior a 15 por cento em peso, com base no peso do sistema de polimerização.

[0082] Numa concretização, o um ou mais monômeros, na etapa A, estão presentes numa quantidade igual ou inferior a 10 por cento em peso, com base no peso do sistema de polimerização.

[0083] Numa concretização, o um ou mais monômeros, na etapa A, estão presentes numa quantidade de 10 a 40 por cento em peso, com base no peso do sistema de polimerização.

[0084] Numa concretização, o um ou mais monômeros, na etapa A, estão presentes numa quantidade de 10 a 30 por cento em peso, com base no peso do sistema de polimerização.

[0085] Numa concretização, o um ou mais monômeros, na etapa A, estão presentes numa quantidade de 10 a 25 por cento em peso, com base no peso do sistema de polimerização.

[0086] Numa concretização, o um ou mais monômeros, na etapa A, estão presentes numa quantidade de 10 a 20 por cento em peso, com base no peso do sistema de polimerização.

[0087] Numa concretização, na etapa B, a concentração de polímero na solução polimérica que ingressa no Separador Líquido-Líquido é de 5 a 30 por cento em peso, com base no peso da solução polimérica.

[0088] Numa concretização, na etapa B, a concentração de polímero na solução polimérica que ingressa no Separador Líquido-Líquido é de 10 a 15 por cento em peso, com base no peso da solução polimérica.

[0089] Numa concretização, na etapa B, a concentração de polímero na fase rica em polímero que egressa do Separador Líquido-Líquido é de 20 a 50 por cento em peso, e preferivelmente de 30 a 40 por cento em peso, com base no peso da fase rica em polímero.

[0090] Em uma concretização, nenhum calor é adicionado entre cada reator e o Separador Líquido-Líquido.

[0091] Numa concretização preferida, o processo não contém dispositivo de aquecimento, tal como um trocador de calor entre a etapa A e a etapa B.

[0092] Numa concretização, nenhum calor é adicionado à solução polimérica na etapa A e na etapa B, através de trocador de calor.

[0093] Numa concretização, nenhum calor é adicionado à solução polimérica na etapa A e na etapa B, por meio de corrente a uma temperatura mais elevada (energia mais elevada).

[0094] Numa concretização preferida, a etapa B não é repetida.

[0095] Numa concretização, na Etapa B, a pressão é reduzida para uma pressão na faixa de 80 Bar (8 MPa) a 10 Bar (1 MPa), preferivelmente de 70 Bar (7 MPa) a 30 Bar (3 MPa).

[0096] Numa concretização, após a etapa B, a fase rica em polímero é aquecida a uma temperatura na faixa de 180°C a 250°C, preferivelmente de 180°C a 230°C.

[0097] Numa concretização, a fase rica em polímero é aquecida a uma temperatura na faixa de 180 a 230°C, após deixar o Separador Líquido-Líquido.

[0098] Numa concretização, na etapa B, a solução polimérica forma apenas duas fases líquidas.

[0099] Numa concretização preferida, nenhum solvente de hidrocarboneto leve é adicionado à etapa B ou à etapa C do processo da invenção.

[0100] Numa concretização preferida, nenhum agente de separação de fases é adicionado à solução de polimerização antes ou no Separador Líquido-Líquido. Numa outra concretização, nenhum agente de separação de fases é adicionado à solução de polimerização após o Separador Líquido-Líquido.

[0101] Alguns exemplos de agentes de separação de fases incluem H₂, N₂, CO, CO₂ e CH₄.

[0102] Numa concretização, a fase rica em polímero é aquecida a jusante do Separador Líquido-Líquido. Numa outra concretização, a fase rica em polímero é aquecida a uma temperatura na faixa de 180°C a 250°C, preferivelmente de 180°C a 230°C.

[0103] Numa concretização, o processo compreende ainda reduzir a pressão da fase rica em polímero a jusante do LLS, para formar uma solução contendo mais que 40 por cento em

peso de polímero, preferivelmente mais que 50 por cento em peso, com base no peso total da solução. Numa outra concretização, a fase rica em polímero é aquecida durante a redução da pressão.

[0104] Numa concretização, a pelo menos duas fases líquidas formadas na etapa B não são aquecidas.

[0105] Numa concretização, o processo de polimerização não compreende aquecer a pelo menos duas fases líquidas.

[0106] Numa concretização, a fase rica em polímero não contém mais de 5 por cento em peso de "fase rica em solvente" arrastada, com base no peso da soma dessas duas fases.

[0107] Numa concretização, na etapa B, a pressão no Separador Líquido-Líquido é igual ou inferior a 800 psi, preferivelmente igual ou inferior a 700 psi, e mais preferivelmente igual ou inferior a 600 psi.

[0108] Numa concretização, na etapa B, a pressão no Separador Líquido-Líquido é de 400 psi a 800 psi, preferivelmente de 450 psi a 700 psi, e mais preferivelmente, de 500 psi a 600 psi.

[0109] Numa concretização, a temperatura no Separador Líquido-Líquido é igual ou superior a 150°C, preferivelmente igual ou superior a 160°C, e mais preferivelmente igual ou superior a 170°C.

[0110] Numa concretização, na etapa B, a temperatura no Separador Líquido-Líquido é de 150°C a 220°C, preferivelmente de 160°C a 210°C, e mais preferivelmente de 165°C a 205°C.

[0111] Numa concretização preferida, o Separador Líquido-Líquido é um recipiente.

[0112] Numa concretização, o Separador Líquido-Líquido tem uma capacidade igual ou maior que 10 galões.

[0113] Numa concretização, o Separador Líquido-Líquido tem uma capacidade igual ou maior que 100 galões.

[0114] Numa concretização, o Separador Líquido-Líquido tem uma capacidade igual ou maior que 1.000 galões.

[0115] Numa concretização, o Separador Líquido-Líquido tem uma capacidade igual ou maior que 10.000 galões.

[0116] Numa concretização, o Separador Líquido-Líquido tem uma capacidade igual ou maior que 50.000 galões.

[0117] Numa concretização, o Separador Líquido-Líquido tem uma capacidade de 10 a 50.000 galões.

[0118] Numa concretização, o Separador Líquido-Líquido tem uma capacidade de 100 a 25.000 galões.

[0119] Numa concretização, o Separador Líquido-Líquido tem um tempo de residência igual ou inferior a 40 minutos, preferivelmente igual ou inferior a 30 minutos, mais preferivelmente igual ou inferior a 20 minutos. O tempo de residência é a quantidade média de tempo num que um fluido (tipicamente bifásico) permanece no LLS. Esse tempo é calculado como a relação do "volume do recipiente LLS"/"taxa de fluxo volumétrico do fluido para a entrada no LLS."

[0120] Numa concretização, o Separador Líquido-Líquido tem um tempo de residência igual ou inferior a 15 minutos, preferivelmente igual ou inferior a 10 minutos, mais preferivelmente igual ou inferior a 5 minutos.

[0121] Numa concretização, o Separador Líquido-Líquido tem um tempo de residência de 5 a 30 minutos, preferivelmente de 5 a 25 minutos, mais preferivelmente de 5 a 20 minutos.

[0122] Numa concretização preferida, nenhuma mistura mecânica ocorre no Separador Líquido-Líquido.

[0123] Numa concretização, o Separador Líquido-Líquido, na

etapa B, contém pelo menos duas fases líquidas, e preferivelmente duas fases líquidas. Uma fase líquida tem uma densidade igual ou maior que 0,2 g/cc, preferivelmente igual ou maior que 0,3 g/cc, conforme determinado gravimetricamente.

[0124] O Separador Líquido-Líquido pode compreender uma combinação de duas ou mais concretizações, conforme aqui descrito.

[0125] Numa concretização, a polimerização na etapa A é uma polimerização contínua.

[0126] Numa concretização, a polimerização na etapa A é uma polimerização em batelada.

[0127] Numa concretização, a polimerização da etapa A não compreende um hidrofluorocarboneto.

[0128] Numa concretização, a polimerização da etapa A não compreende um fluorocarboneto.

[0129] Numa concretização, nenhum reator de polimerização está conectado a um trocador de calor.

[0130] Numa concretização preferida, a polimerização não é uma polimerização iônica.

[0131] Numa concretização, a solução polimérica compreende um polímero selecionado de um polímero à base de etileno ou de um polímero à base de propileno. Numa outra concretização, o polímero é um polímero à base de etileno. Numa outra concretização ainda, a concentração de etileno alimentado ao reator é inferior a 30 por cento em peso, preferivelmente inferior a 20 por cento em peso, com base no peso de alimentação ao reator, se somente um reator for utilizado, ou com base no peso da alimentação a cada reator, se mais de um reator for utilizado. Numa outra concretização, o polímero à

base de etileno é um interpolímero de etileno/alfa-olefina. Numa outra concretização, o interpolímero contém menos de 30 por cento em peso da alfa-olefina, com base no peso do interpolímero.

[0132] Numa concretização, o polímero à base de etileno é um EPDM.

[0133] Numa concretização, a solução polimérica da etapa A compreende de 5 a 30 por cento em peso do polímero, com base no peso da solução polimérica.

[0134] Numa concretização, a solução polimérica da etapa A compreende de 6 a 20 por cento em peso do polímero, com base no peso da solução polimérica.

[0135] Numa concretização, a solução polimérica da etapa A compreende de 8 a 15 por cento em peso, com base no peso da solução polimérica.

[0136] Um processo de polimerização da invenção pode compreender uma combinação de duas ou mais concretizações, conforme aqui descrito. Por exemplo, o processo de polimerização pode compreender uma combinação de temperatura de polimerização, pressão de reator, tipo e quantidade de solvente, quantidade(s) de monômero(s), e/ou outras concretizações aqui descritas.

[0137] Em uma concretização, o catalisador é desativado antes ou após a solução polimérica ser transferida para o Separador Líquido-Líquido. Em outra concretização, o catalisador é desativado após a solução polimérica ser transferida para o Separador Líquido-Líquido. Numa concretização, na etapa C, a fase rica em solvente é retornada para a polimerização da etapa A.

[0138] Numa concretização, o solvente é removido do

polímero em um ou dois estágios de desvolatilizações.

[0139] Numa concretização, o solvente é removido do polímero utilizando um processo de desvo-extrusão.

[0140] Numa concretização, o processo compreende ainda transferir a fase rica em polímero para um desvolatizador de primeiro estágio, localizado a jusante do Separador Líquido-Líquido. Numa outra concretização, o desvolatizador de primeiro estágio opera a uma pressão maior que 5 Bar (0,5 MPa).

[0141] Numa concretização, o processo não compreende transferir monômero reciclado para um compressor, que é utilizado para pressurizar monômero vaporizado em fluido, para transferência para o reator.

[0142] Numa concretização, o processo compreende ainda aquecer (por exemplo, utilizando um trocador de calor), a fase rica em polímero a jusante do Separador Líquido-Líquido. Esse elemento de aquecimento pode estar localizado a montante de um desvolatizador, que está situado a jusante do Separador Líquido-Líquido. Numa outra concretização, a fase rica em polímero é aquecida antes ou no desvolatizador.

[0143] Conforme discutido acima, descobriu-se que o processo da invenção permite uma redução no aporte térmico total da planta em comparação com a tecnologia convencional, já que o calor é adicionado apenas à fase rica em polímero a jusante do Separador Líquido-Líquido (LLS). Além disso, a carga de resfriamento necessária para resfriar a fase rica em solvente a jusante do LLS é também menor, já que nenhum calor é adicionado antes do LLS.

[0144] O processo da invenção pode poupar capital e custos operacionais de forma significativa, eliminando o seguinte:

1) os reatores mais caros que empregam remoção de calor, já que se pode utilizar um reator adiabático, 2) um compressor para monômero reciclado, e 3) uma coluna de extração de hidrogênio. O calor pode ser adicionado à fase rica em polímero (por exemplo, utilizando um trocador de calor) para ajudar na desvolatilização do solvente. Numa concretização, o trocador de calor é projetado para manuseio de fases múltiplas, já que o fluido encontra-se no contorno de fase. Qualquer adição de calor ou queda na pressão formará uma segunda fase líquida e, possivelmente, uma fase vapor. Uma bomba poderá ser usada para aumentar a pressão, de forma que a operação do trocador de calor seja monofásica (homogênea).

[0145] Da mesma forma, para sistemas de solvente misto, não há necessidade de se separar o solvente de hidrocarboneto leve do solvente de hidrocarboneto pesado, já que ambos podem ser reciclados juntos para a alimentação(ões) do reator. Descobriu-se que, em vez de se utilizar um pré-aquecedor para controlar a concentração de polímero nas correntes de saída do Separador Líquido-Líquido, a concentração de solvente de hidrocarboneto leve pode ser prontamente ajustada para manter uma concentração constante de hidrocarbonetos leves (por exemplo, propano mais propileno (comonômero)) no reator para diferentes categorias de produtos (polímeros com diferentes níveis dos mesmos comonômeros). Além disso, o mesmo tipo de Separador Líquido-Líquido pode ser usado para diferentes famílias de polímero (polímeros contendo comonômeros diferentes).

[0146] Para processos de polímero em solução, a técnica tradicional para separar o solvente, monômero e comonômero de uma solução polimérica é a desvolatilização. Neste cenário, a

operação de desvolatilização é conduzida a jusante do Separador Líquido-Líquido. A desvolatilização de polímero ocorre quando os materiais voláteis numa solução polimérica são evaporados numa fase vapor. Após a reação, estágios múltiplos de desvolatilização são tipicamente necessários, sendo que cada estágio posterior opera a uma pressão mais baixa do que o estágio anterior. O estágio final é tipicamente operado a vácuo profundo para atingir um nível baixo desejado de compostos orgânicos voláteis residuais deixados no polímero. A operação a vácuo profundo (5 a 30 mbar) é cara e energeticamente intensiva, em relação à quantidade de vapor que deve ser manipulada. Os estágios anteriores de desvolatilização reduzem a quantidade de material volátil que deve ser processada pelo equipamento de vácuo, tais como sopradores, compressores e bombas de vácuo, permitindo que o desenho de tais equipamentos tenha uma dimensão razoável. Outra técnica utilizada para reduzir o tamanho do equipamento de vácuo consiste em resfriar e condensar a maior parte do vapor, nessas pressões de vácuo profundo, antes dos dispositivos de aumento de pressão posterior.

[0147] A escolha do solvente e a composição de monômero e comonômero têm um impacto fundamental sobre a operação de desvolatilização. Quantidades significativas de monômeros leves, tais como etileno ou propileno, não condensam facilmente, sendo impraticável puxar vácuo profundo no processo de isolamento para remover esses monômeros. Esses componentes leves preferencialmente se vaporizam, de forma que um primeiro estágio de desvolatilização pode ser operado a uma pressão praticável para permitir fácil remoção da

grande maioria desses componentes leves, bem como remoção a maior parte do solvente. O estágio posterior pode então puxar vácuo profundo, contanto que o solvente não seja volátil demais. Um solvente orgânico volátil que seja leve o promover para promover equilíbrio líquido-líquido (por exemplo, C₅ ou menor) é também leve demais para se condensar facilmente a temperaturas de refrigeração razoáveis (ou seja, > -20°C). Temperaturas mais frias requerem materiais de construção especiais para uso com condições de vácuo profundo (ou seja, de 5 a 30 mbar). Embora a quantidade de solvente residual deixado no polímero seja menor para um solvente mais leve, à mesma pressão, do que um solvente mais pesado (por exemplo, n-octano), o sistema a vácuo será menos eficiente na obtenção de um vácuo profundo, já que o solvente leve não se condensará tão facilmente. O que não será intuitivamente óbvio é que um solvente mais leve pode causar um desempenho mais fraco do sistema de desvolatilização, levando à necessidade de se adicionar um terceiro estágio de desvolatilização. O uso de um método de solvente misto, baseado na presente invenção, permite que a maior parte do componente mais leve (monômeros e comonômeros C₂ a C₅ não reagidos e solvente leve) se evapore no primeiro estágio deixando um solvente que é condensável sob condições de vácuo profundo, e assim, tornando praticável um sistema de desvolatilização de duplo estágio.

[0148] Numa concretização do processo da invenção, o solvente é removido do polímero em um ou dois estágios de desvolatilização. Numa outra concretização, cada estágio de desvolatilização é operado a uma pressão igual ou inferior a 30 Bar.

[0149] Numa concretização, o solvente é removido do polímero em dois estágios de desvolatilização. Numa outra concretização, o primeiro estágio de desvolatilização é operado a uma pressão de 1 a 15 Bar, preferivelmente de 6 a 10 Bar. Numa outra concretização, o segundo estágio de desvolatilização é operado a uma pressão de 5 a 30 mbar, preferivelmente de 10 a 20 mbar.

[0150] Tipicamente, o solvente é removido ou separado do polímero, deixando um nível residual no polímero que é aceitável, segundo as práticas industriais estabelecidas para atender às exigências de segurança, FDA e qualidade de produto.

[0151] Descobriu-se também que a mistura de solvente de hidrocarbonetos pesados e leves ajuda a eliminar a derivação da composição de solvente, e posteriormente o risco de deterioração do desempenho de separação líquido-líquido, que resulta do isômero gradual e formação inerte das impurezas em monômero e comonômero, quando um solvente de componente simples é utilizado como solvente de polimerização.

[0152] Numa concretização, o processo da invenção utiliza um sistema de vácuo de estágio único não acoplado com um sistema de vácuo de estágio múltiplo e não acoplado com uma extrusora de desvolatilização.

[0153] O uso de uma mistura de solventes de hidrocarboneto pesado e leve permite o controle do comportamento de separação de fase líquido-líquido no Separador Líquido-Líquido. Essa característica de controle pode ajustar as mudanças na composição de solvente devido a transições de produto, formação de impurezas nos monômeros/comonômeros, ou outras alterações em solventes, produtos e/ou reagentes. A

composição da fase rica em polímero no Separador Líquido-Líquido pode ser mantida no nível de operação desejado.

[0154] Um processo da invenção pode compreender uma combinação de duas ou mais concretizações, conforme aqui descritas. Por exemplo, o processo de polimerização pode compreender uma combinação de temperatura de polimerização, pressão de reator, tipo e quantidade de solvente, quantidade(s) de monômero(s), e/ou outras concretizações aqui descritas.

[0155] DEFINIÇÕES

[0156] Qualquer faixa numérica aqui citada inclui todos os valores, desde o mais baixo até o mais alto, em incrementos de uma unidade, contanto que haja um intervalo de pelo menos duas unidades entre qualquer valor mais baixo e qualquer valor mais alto. Como exemplo, se for citado que um parâmetro, propriedade física ou outra propriedade de processo, tal como, por exemplo, temperatura (°C), pressão, etc., é de 20 a 100, fica implícito que todos os valores individuais, tais como 20, 21, 22, etc., e subfaixas, tais como de 20 a 44, de 55 a 70, de 75 a 100, etc., são expressamente enumeradas neste relatório. Para faixas contendo valores inferiores a um, ou contendo números fracionários maiores que um (ex: 1,1, 1,5, etc.), uma unidade é considerada como 0,0001, 0,001, 0,01 ou 0,1, conforme apropriado. Para faixas contendo números de um só dígito menores que dez (ex: de 1 a 5), uma unidade é tipicamente considerada como 0,1. Estes são apenas exemplos do que se pretende especificamente, e todas as possíveis combinações de valores numéricos entre o valor mais baixo e o valor mais alto enumerado, devem ser consideradas como expressamente citadas

neste pedido. Faixas numéricas foram citadas, conforme aqui discutido, como referência à temperatura, pressão e outras propriedades.

[0157] O termo "polímero", conforme aqui utilizado, refere-se a um composto polimérico preparado através de polimerização de monômeros, sejam eles de tipo igual ou diferente. Desta forma, o termo genérico polímero abrange o termo homopolímero (empregado para referir-se a polímeros preparados com apenas um tipo de monômero), e o termo interpolímero, conforme adiante definido.

[0158] O termo "interpolímero", conforme aqui utilizado, refere-se a polímeros preparados através da polimerização de pelo menos dois tipos diferentes de monômeros. O termo genérico interpolímero inclui copolímeros (empregados para se referir a polímeros preparados com dois tipos diferentes de monômeros), e polímeros preparados com mais de dois tipos diferentes de monômeros.

[0159] O termo "polímero à base de olefina", conforme aqui utilizado, refere-se a um polímero que contenha pelo menos a maioria da porcentagem em peso, com base no peso do polímero, da olefina polimerizada (por exemplo, etileno ou propileno) e, opcionalmente, um ou mais comonômeros adicionais.

[0160] O termo "polímero à base de etileno", conforme aqui utilizado, refere-se a um polímero que contenha pelo menos a maioria da porcentagem em peso de etileno polimerizado (com base no peso de polímero), e, opcionalmente, um ou mais comonômeros adicionais.

[0161] O termo "polímero à base de propileno", conforme aqui utilizado, refere-se a um polímero que contenha pelo menos a maioria da porcentagem em peso de propileno

polimerizado (com base no peso de polímero), e, opcionalmente, um ou mais comonômeros adicionais.

[0162] O termo "fase rica em polímero", conforme aqui utilizado, em relação a duas ou mais fases sob consideração, refere-se à fase contendo a maior concentração de polímero, medida através de sua fração de peso, com base no peso total da fase rica em polímero.

[0163] O termo "fase rica em solvente", conforme aqui utilizado, em relação a duas ou mais fases sob consideração, refere-se à fase contendo a maior concentração de solvente, medida por sua fração de peso, com base no peso total da fase rica em solvente.

[0164] O termo "solvente de hidrocarboneto pesado", conforme aqui utilizado, refere-se a um hidrocarboneto não reativo (em relação ao catalisador de polimerização), contendo pelo menos um hidrocarboneto com seis ou mais átomos de carbono. Tipicamente, os solventes de hidrocarboneto pesado possuem um ponto de ebulição normal maior que 95°C. O solvente de hidrocarboneto pesado não compreende hidrocarboneto contendo menos de seis átomos de carbono, embora quantidades residuais (tipicamente inferiores a 10000 ppm, com base no peso total de solvente de hidrocarboneto pesado) de tais hidrocarbonetos possam estar presentes. "Hidrocarboneto", conforme aqui utilizado, refere-se a uma molécula orgânica constituída somente por átomos de carbono e hidrogênio. São exemplos os alcanos, tais como n-octano, n-nonano, iso-octano e alquenos, tais como os isômeros internos de octeno (aqueles com ligação dupla não num átomo de carbono terminal).

[0165] O termo "solvente de hidrocarboneto leve", conforme

aqui utilizado, refere-se a um hidrocarboneto não reativo (em relação ao catalisador de polimerização), contendo pelo menos um hidrocarboneto com cinco ou menos átomos de carbono. Tipicamente, solventes de hidrocarboneto leve possuem um ponto de ebulição normal menor que 40°C. O solvente de hidrocarboneto leve não compreende um hidrocarboneto contendo mais que cinco átomos de carbono, embora quantidades residuais (tipicamente menores que 10000 ppm, com base no peso total de solvente de hidrocarboneto leve) de tais hidrocarbonetos possam estar presentes. "Hidrocarboneto", conforme aqui utilizado, refere-se a uma molécula orgânica constituída somente por átomos de carbono e hidrogênio. Exemplos incluem etano, propano, isobuteno e similares.

[0166] O termo "fase", conforme aqui utilizado, refere-se a uma região de espaço (um sistema termodinâmico) ao longo da qual todas as propriedades físicas de um material são essencialmente uniformes. Exemplos de propriedades físicas incluem densidade, índice de refração, e composição química.

[0167] Uma fase líquido-líquido é uma combinação de duas fases líquidas separadas e não miscíveis.

[0168] O termo "Separador Líquido-Líquido (LLS)", conforme aqui utilizado, refere-se a um dispositivo utilizado na separação de duas ou mais fases líquidas. A separação resulta de uma ação específica, por exemplo, redução na pressão, tomada para induzir duas ou mais fases líquidas.

[0169] O termo "solução polimérica", conforme aqui utilizado, refere-se à completa dissolução de polímero em dois ou mais solventes (tipicamente com peso molecular muito menor do que o polímero) para formar uma fase homogênea (o mais frequentemente em estado líquido). A solução compreende

o polímero e o solvente, podendo também compreender monômeros não reagidos e outros residuais da reação de polimerização.

[0170] O termo "solvente", conforme aqui utilizado, refere-se a uma substância (por exemplo, um hidrocarboneto ou uma mistura de dois ou mais hidrocarbonetos (excluindo monômero e comonômero)) que dissolve uma espécie de interesse, tal como um monômero e/ou polímero, resultando numa fase líquida.

[0171] O termo "solvente misto", conforme aqui utilizado, refere-se a uma mistura de dois ou mais solventes (por exemplo, uma mistura de dois ou mais hidrocarbonetos).

[0172] O termo "solvente simples", conforme aqui utilizado, refere-se a um único solvente (por exemplo, um hidrocarboneto).

[0173] O termo "polimerização em solução", conforme aqui utilizado, refere-se a um processo de polimerização, no qual o polímero formado é dissolvido no solvente de polimerização.

[0174] O termo "agente de separação de fases", conforme aqui utilizado, refere-se a uma substância que, quando adicionada a uma solução polimérica existente, tem o efeito de reduzir a Temperatura Crítica Inferior de Solução (LCST), a uma determinada fração de peso de polímero.

[0175] Temperatura Crítica Inferior de Solução (LCST), conforme aqui utilizada, é definida como a temperatura, acima da qual uma solução de composição fixa, a uma pressão fixa, se separa em duas fases líquidas, e, abaixo da qual a solução egressa como fase líquida simples.

[0176] O termo "sistema de polimerização", conforme aqui utilizado, refere-se a uma mistura compreendendo monômeros, solvente e catalisador, e que passa por uma reação de

polimerização, sob condições apropriadas. O sistema de polimerização corresponde à alimentação total ao reator.

[0177] O termo "reator adiabático", conforme aqui utilizado, refere-se a um reator sem mecanismo de remoção de calor ativo.

[0178] O termo "meios de redução de pressão", conforme aqui utilizado, refere-se a um dispositivo, tal como uma válvula de controle, que permite a redução na pressão de uma corrente contínua de líquido, ou de um lote fixo de líquido.

[0179] A frase "ativamente reduzido de forma controlada", conforme aqui utilizada, refere-se a uma ação, tal como o uso de uma válvula de controle, para reduzir a pressão para um nível desejado e a uma velocidade desejada.

[0180] O termo "solução polimérica monofásica", conforme aqui utilizado, refere-se à completa dissolução de polímero em um ou mais solventes (tipicamente com peso molecular muito mais baixo do que o polímero) para formar uma fase homogênea (o mais frequentemente no estado líquido).

[0181] A frase "concentração de polímero na fase rica em polímero", conforme aqui utilizada, refere-se à fração de peso do polímero, com base no peso total da solução contendo o polímero (fase rica em polímero).

[0182] A frase "concentração de polímero na fase rica em solvente", conforme aqui utilizado, refere-se à fração de peso do polímero, com base no peso total da solução contendo o polímero (fase rica em solvente).

[0183] O termo "região subcrítica", conforme aqui definido, refere-se a uma temperatura de polimerização abaixo da temperatura crítica do meio de polimerização (definido como a mistura de solvente(s), monômero e comonômero(s) [sem

catalisador(es) ou cocatalisador(es)]), e uma pressão de polimerização abaixo da pressão crítica do meio de polimerização.

[0184] O termo "temperatura crítica", conforme aqui utilizado, refere-se à temperatura do meio de polimerização, acima da qual o meio de polimerização não se separa em fases, independentemente de qualquer alteração na pressão.

[0185] O termo "pressão crítica", conforme aqui utilizado, refere-se à pressão do meio de polimerização, acima da qual o meio de polimerização não se separa em fases, independentemente de qualquer alteração na temperatura.

[0186] Pressão de ponto de turbidez definida é a pressão, abaixo da qual a solução polimérica de uma composição fixa a uma temperatura fixa, se separa em duas fases líquidas. Acima dessa pressão, a solução polimérica é uma fase líquida simples.

[0187] Temperatura de ponto de turbidez é a temperatura (limiar de temperatura) acima da qual a solução polimérica de uma composição fixa a uma pressão fixa, se separa em duas fases líquidas. Abaixo dessa temperatura, a solução polimérica é uma fase líquida simples. Além disso, a temperatura de ponto de turbidez pode também ser uma temperatura máxima, abaixo da qual ocorrem duas fases e acima da qual ocorre apenas uma fase.

[0188] Os termos "compreendendo", "incluindo", "tendo" e seus derivados não pretendem excluir a presença de nenhum componente, etapa ou procedimento adicional, quer os mesmos sejam ou não especificamente descritos. O termo "consistindo essencialmente de", pelo contrário, exclui do escopo de qualquer citação posterior, qualquer outro componente, etapa

ou procedimento, com exceção daqueles não essenciais para garantir a operacionalidade. O termo "consistindo de" exclui qualquer componente, etapa ou procedimento não especificamente descrito ou listado.

MÉTODOS DE TESTE

[0189] Determinação da fração de peso de polímero e da fração de peso de solvente numa fase

[0190] A quantidade de polímero e de solvente numa determinada solução binária é determinada a partir do peso da solução. O solvente é então evaporado completamente, e o polímero seco é pesado. O peso de polímero seco é a quantidade de polímero inicialmente presente e o peso do solvente é determinado a partir da diferença entre o peso da solução e o peso do polímero. Das quantidades de solvente e de polímero, pode-se calcular a fração de peso de cada. Deve-se ter cautela para minimizar a evaporação de frações de baixo peso molecular do polímero. Isso pode ser realizado evaporando-se o solvente a baixas temperaturas sob vácuo (tal como num rotoevaporador).

[0191] Para determinação de contornos de fase (temperatura e pressão), as medições composicionais podem ser completamente evitadas, compondo-se uma solução de composição conhecida e então medindo-se o ponto de turbidez. Quando uma solução de composição fixa específica muda de uma fase líquida simples para duas fases líquidas, seja por alteração na temperatura ou na pressão, ou ambas, a aparência da mistura se altera de incolor para turva, devido à diferença nos índices de refração das duas fases. Esse teste é muito eficaz na determinação de quantidades muito pequenas da segunda fase líquida. Assim, pode ser considerado como a

medição de separação de fase incipiente, ou, em outras palavras, o contorno de fase.

[0192] Para a medição de equilíbrio vapor-líquido (VLE), deve permanecer algum espaço de topo acima da solução líquida para permitir a formação de vapor. O espaço de topo deve permitir que a quantidade de solvente vaporizada seja pequena, para minimizar a alteração na composição líquida. A temperatura do sistema é ajustada no valor desejado, sendo então medida a pressão total presente no espaço de topo de vapor. É importante agitar a solução em fase líquida abaixo do espaço de topo para garantir equilíbrio termodinâmico.

EXPERIMENTAL

[0193] Um fluxograma de processo apropriado de uma polimerização em solução representativa é mostrado na Figura 2. Dois reatores 1,2, nenhum provido de mecanismo para remoção de calor, são usados na polimerização. Uma válvula de controle 3 é usada para reduzir a pressão. Um Separador Líquido-Líquido (LLS) 4 é utilizado para separar a fase rica em polímero e a fase rica em solvente. Um desvolatilizador de primeiro estágio 5 serve para remover solvente por vaporização. Um trocador de calor 6 é também mostrado. Um desvolatilizador de segundo estágio 7 é utilizado para remoção adicional de solvente, operando sob condições de quase vácuo (5-30 mbar). Essa configuração de processo também contém dispositivo de sistema de vácuo 8, trocadores de condensação 9, 10 para vapores de solvente, um tambor de evaporação de solvente reciclado 11, uma bomba 12, um leito de purificação de solvente reciclado 13, uma bomba de alimentação 14, um trocador de resfriamento de alimentação 15, e um trocador de resfriamento 16. A fase rica em solvente

que egressa do LLS pode ser filtrada num filtro 17 para remover partículas de polímero. Se o catalisador for desativado a montante do LLS, a fase rica em solvente que egressa do LLS pode ser submetida ao leito de purificação 18 para remover o(s) agente(s) de veneno catalítico. Para facilitar a desativação do catalisador, o(s) agente(s) de veneno catalítico e a corrente de saída do reator podem ser misturados num misturador estático 19. O produto final de polímero, após submetido à remoção de solvente (sob vácuo), pode ser peletizado utilizando-se um sistema de peletização 20.

[0194] A polimerização é conduzida em um ou mais reatores adiabáticos. O número de reatores dependerá do tipo de polímero e da distribuição de peso molecular desejada. A pressão do reator é tipicamente de 40 Bar (4 MPa) a 150 Bar (15 MPa). A temperatura de operação do reator é tipicamente de 140°C a 190°C. O solvente de reação é uma mistura de um solvente de hidrocarboneto pesado e de um solvente de hidrocarboneto leve. Exemplos de solventes de hidrocarboneto pesado incluem n-heptano, n-octano, n-decano e similares. Exemplos de solventes de hidrocarboneto leve apropriados incluem etano, propano e isobutano. As concentrações de solvente de hidrocarboneto leve são de 5 por cento em peso a 40 por cento em peso, com base no peso do sistema de polimerização.

[0195] Uma vez concluída a polimerização, a solução polimérica é transferida para o LLS 4. A pressão no LLS é reduzida para induzir uma separação líquido-líquido, formando assim uma fase rica em polímero e uma fase rica em solvente. A fase rica em polímero é separada da fase rica em solvente

dentro do LLS utilizando a gravidade ou um dispositivo de gravidade intensificada. A fase rica em solvente é resfriada 16, filtrada 17 e reciclada de volta ao reator [1 e/ou 2].

[0196] A fase rica em polímero é passada por um trocador de calor 6 e então alimentada ao primeiro desvolatilizador 5. Um veneno catalítico [K] é adicionado à fase rica em polímero antes que esta fase ingresse no primeiro desvolatilizador. A pressão no primeiro desvolatilizador é reduzida para formar uma solução polimérica contendo mais de 50 por cento em peso de polímero, com base no peso da fase concentrada rica em polímero.

[0197] Para remoção final de solvente da fase concentrada rica em polímero, a fase concentrada que egressa do primeiro desvolatilizador 5 é transferida para um segundo desvolatilizador 7. Aqui, a pressão é reduzida para formar polímero com quantidades residuais (níveis de ppm) de solvente. O solvente que egressa do segundo desvolatilizador é condensado, combinado com solvente do primeiro desvolatilizador, e o solvente combinado é então purificado 13 para remover os produtos do veneno catalítico, e então reciclá-lo de volta ao reator 1 e/ou 2. O polímero é enviado para outro sistema de manuseio de material, tal como um peletizador 20.

[0198] Esse processo não requer um compressor de monômero reciclado a jusante do primeiro desvolatilizador 5 e/ou do segundo desvolatilizador 7. Da mesma forma, a pressão operacional do tambor 11 pode ser mantida suficientemente alta, para manter o rendimento de monômero em mais de 99%, com o uso de um compressor de monômero reciclado. Aqui, rendimento de monômero refere-se à quantidade de monômero

fresco convertido em polímero; por exemplo, um rendimento de 99% de etileno significa que 99% do etileno fresco adicionado ao processo de polimerização seriam convertidos em polímero.

[0199] As etapas a seguir podem ser adicionadas entre a etapa de separação no LLS, e a etapa de reciclagem do solvente, da fase rica em solvente, de volta ao reator.

[0200] Um segundo LLS pode ser adicionado a jusante de um trocador de calor 6, localizado a jusante do primeiro LLS 4, para adicionalmente concentrar a corrente rica em polímero.

[0201] O trocador de calor 6 pode ser eliminado antes do primeiro desvolatilizador 5.

[0202] A ação do veneno catalítico pode ocorrer antes do LLS 4. Esta proposta também requer a adição de um leito de adsorção 18 para remover os produtos do veneno catalítico, e localizado a jusante do filtro 17, e antes da corrente reciclada, é retornado ao reator 1 e/ou 2. Um dos benefícios deste novo projeto é que a reação é concluída antes de ingressar no LLS 4. Isso elimina qualquer potencial para reação adicional no LLS, o que pode afetar as propriedades de polímero acabado.

[0203] Processo Simulado em Computador

[0204] Uma simulação da polimerização em computador de uma mistura *in-situ* de EPDM de grau amorfo (A) e de uma mistura *in-situ* de EPDM semicristalino (B) foi conduzida utilizando software ASPEN PLUS (da ASPEN Technology) e software VLXE (da VLXE Incorporated). Uma simulação computadorizada de cada mistura *in-situ* foi conduzida num processo de polimerização em solução contendo dois reatores agitados contínuos em série, conforme mostrado acima. As concentrações da corrente que egressa do segundo reator para cada mistura *in-situ* são

mostradas na Tabela 1 abaixo. Cada porcentagem em peso baseia-se no peso da soma desses componentes de corrente.

Tabela 1 - Corrente Simulada de Saída do Segundo Reator

	EPDM A	EPDM B
Etileno	1,5% em peso	1,5% em peso
Propileno	12% em peso	4% em peso
ENB	0,5% em peso	0,5% em peso
Propano	25% em peso	33% em peso
ISOPAR-E*	48% em peso	48% em peso
EPDM	13% em peso	13% em peso

- Fornecido pela ExxonMobil

[0205] Cada corrente de saída do reator é introduzida num Separador Líquido-Líquido (LLS) após redução da pressão, a montante do LLS, de 120 bars para 60 bars. Para cada polimerização, a concentração de polímero na fase rica em polímero que egressa do LLS é determinada em cerca de 37 por cento em peso, com base no peso total da corrente de saída. Descobriu-se que esses resultados consistentes de separação líquido-líquido de duas condições de entrada diferentes podem ser obtidos ajustando-se a quantidade de propano na alimentação do reator, para que a quantidade total de C3 (% em peso de propano mais propileno, com base no peso da soma dos componentes da corrente) no LLS sejam mantidas relativamente inalteradas. Assim, é possível controlar a separação líquido-líquido, de diferentes misturas de EPDM, ajustando-se o nível de propano (solvente de hidrocarboneto leve) na alimentação ao primeiro reator.

[0206] Determinação de Pressão no Ponto de Turbidez para um Ajuste de Temperatura e Composição

[0207] As medições do ponto de turbidez foram conduzidas numa célula de visualização de alta pressão 1, por exemplo, conforme Figura 4. Vide, também, Gutowski et al., "A Low-

Energy Solvent Separation Method," Polymer Engineering and Science, 1983, 23(4), p.230-237. O volume interno da célula é de aproximadamente 50ml, e um pistão 2 está localizado num orifício inferior da célula. Esse pistão pode ser movimentado para alterar o volume interno da célula, e, assim, empregado para ajustar a pressão comprimindo-se o fluido na célula. Um sistema (mistura de polímero) pode ser avaliado a temperaturas de até 200°C e a pressões de até 1500 psia (103,5 Bar, 10,35 MPa).

[0208] Uma quantidade conhecida de polímero foi adicionada à célula através da conexão do agitador no topo da célula. O agitador foi então instalado, e o aparelho baixado até um banho de óleo de silicone 4, equilibrado à temperatura ambiente. A atmosfera no interior da célula foi evacuada utilizando-se uma bomba a vácuo. Uma quantidade conhecida de octano foi adicionada à célula utilizando-se uma seringa com peso. Em seguida, uma quantidade conhecida de propano foi adicionada à célula utilizando-se uma bomba de seringa RUSKA. As quantidades de propano, octano e polímero no interior da célula foram inicialmente calculadas, de forma tal que o volume total na célula, à temperatura ambiente, foi de cerca de "0,5 a 1mL" menos o volume total (na forma de líquido) da célula com o pistão em sua posição mais baixa. Por exemplo, o teor de polímero pode variar de 10-15 por cento em peso, o teor de propano de 25-30 por cento em peso, e o teor de octano compreende o balanço da mistura no interior da célula. O banho de óleo foi aquecido até a temperatura desejada, e a mistura na célula foi agitada.

[0209] Inicialmente, a mistura apresentava duas fases líquidas, uma fase incolor rica em solvente e uma fase

esbranquiçada rica em polímero. Após o sistema atingir a temperatura desejada, a pressão na célula foi aumentada movendo-se o pistão no fundo da célula, até que a mistura se transformasse num líquido homogêneo simples.

[0210] A mistura homogênea foi mantida a uma pressão acima da "pressão mínima na qual, duas fases foram observadas" por cerca de cinco minutos sem agitação. A pressão no aparelho foi lentamente reduzida. Os conteúdos do aparelho foram observados visualmente, e a pressão no ponto de turbidez registrada quando a mistura na célula tornou-se turva (observada por alteração instantânea na cor de incolor-esbranquiçada para preto). A pressão do sistema foi aumentada, e a medição do ponto de turbidez repetida 3-5 vezes. Após a pressão no ponto de turbidez ser determinada para uma temperatura específica, a temperatura do banho de óleo foi aumentada para a temperatura desejada seguinte, e a medição de pressão no ponto de turbidez foi repetida para cada temperatura adicional.

[0211] O procedimento acima foi repetido, embora a pressão inicial estivesse acima da pressão no ponto de turbidez determinada e a pressão final aproximadamente 250-300 psia abaixo da pressão no ponto de turbidez. A pressão foi rapidamente reduzida (cerca de 100 psi/seg). A solução monofásica homogênea tornou-se instantaneamente turva, e no prazo de cinco minutos, uma fase líquida incolor foi observada sobre uma fase opaca.

[0212] Embora a presente invenção tenha sido descrita em detalhes consideráveis nos exemplos anteriores, tais detalhes são para fins de ilustração, não devendo ser interpretados como restrição à invenção, conforme descrito nas

reivindicações a seguir citadas.

REIVINDICAÇÕES

1. Processo de polimerização em solução, caracterizado pelo fato de compreender:

A) polimerizar um ou mais monômeros na presença de um solvente que compreende um solvente de hidrocarboneto pesado que não compreende um hidrocarboneto contendo menos que 6 átomos de carbono e um solvente de hidrocarboneto leve que não compreende um hidrocarboneto contendo mais que 5 átomos de carbono, para formar uma solução polimérica;

B) transferir a solução polimérica para um Separador Líquido-Líquido, sem acrescentar calor à solução, e sendo a pressão da solução polimérica ativamente reduzida de forma controlada antes de, ou dentro do Separador Líquido-Líquido para induzir pelo menos duas fases líquidas, uma fase rica em polímero e uma fase rica em solvente, sendo que a concentração de polímero na fase rica em polímero é maior que a da solução polimérica transferida para o Separador Líquido-Líquido; e

C) remover a fase rica em solvente.

2. Processo, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de na etapa A, um ou mais monômeros serem polimerizados na presença de um solvente que compreende um solvente de hidrocarboneto pesado e um solvente de hidrocarboneto leve, para formar uma solução polimérica monofásica.

3. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 ou 2, caracterizado pelo fato de a concentração de polímero na fase rica em polímero ser controlada ajustando-se a quantidade de componente de hidrocarboneto leve no solvente.

4. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações de 1 a 3, caracterizado pelo fato de a polimerização da etapa A

ocorrer numa configuração de reator selecionada do grupo consistindo de uma das seguintes: (a) um único reator, e (b) dois ou mais reatores configurados em série.

5. Processo, de acordo com a reivindicação 4, caracterizado pelo fato de cada reator na configuração de reatores não conter um sistema de resfriamento.

6. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 4 ou 5, caracterizado pelo fato de cada reator na configuração de reatores ser um reator adiabático.

7. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações de 1 a 6, caracterizado pelo fato de a pressão em cada reator da etapa A ser inferior a 18 MPa.

8. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações de 1 a 7, caracterizado pelo fato de a pressão em cada reator ser de 11 MPa (110 bar) a 15 MPa (150 bar).

9. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações de 1 a 8, caracterizado pelo fato de a temperatura de polimerização da etapa A ser maior que 150°C.

10. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações de 1 a 9, caracterizado pelo fato de o solvente na etapa A estar presente numa quantidade maior que 80 por cento em peso, com base no peso do sistema de polimerização.

11. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações de 1 a 10, caracterizado pelo fato a etapa B não ser repetida.

12. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações de 1 a 11, caracterizado pelo fato de nenhum solvente de hidrocarboneto leve ser adicionado ao processo nas etapas B e C.

13. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações

de 1 a 12, caracterizado pelo fato de na etapa B, a pressão ser reduzida para uma pressão na faixa de 8 MPa (80 bar) a 1 MPa (10 bar).

14. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações de 1 a 13, caracterizado pelo fato de o polímero formado na etapa A ser selecionado de um polímero à base de etileno ou um polímero à base de propileno.

15. Processo, de acordo com a reivindicação 14, caracterizado pelo fato de o polímero ser um polímero à base de etileno.

1/2

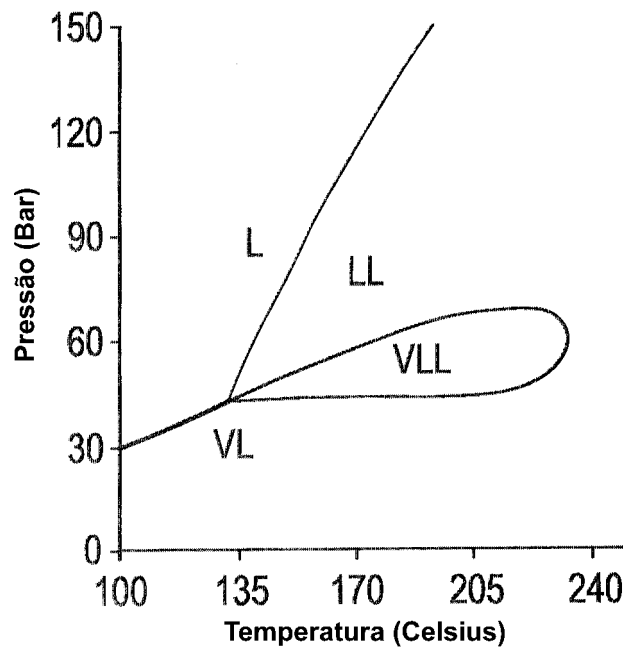


FIG.1

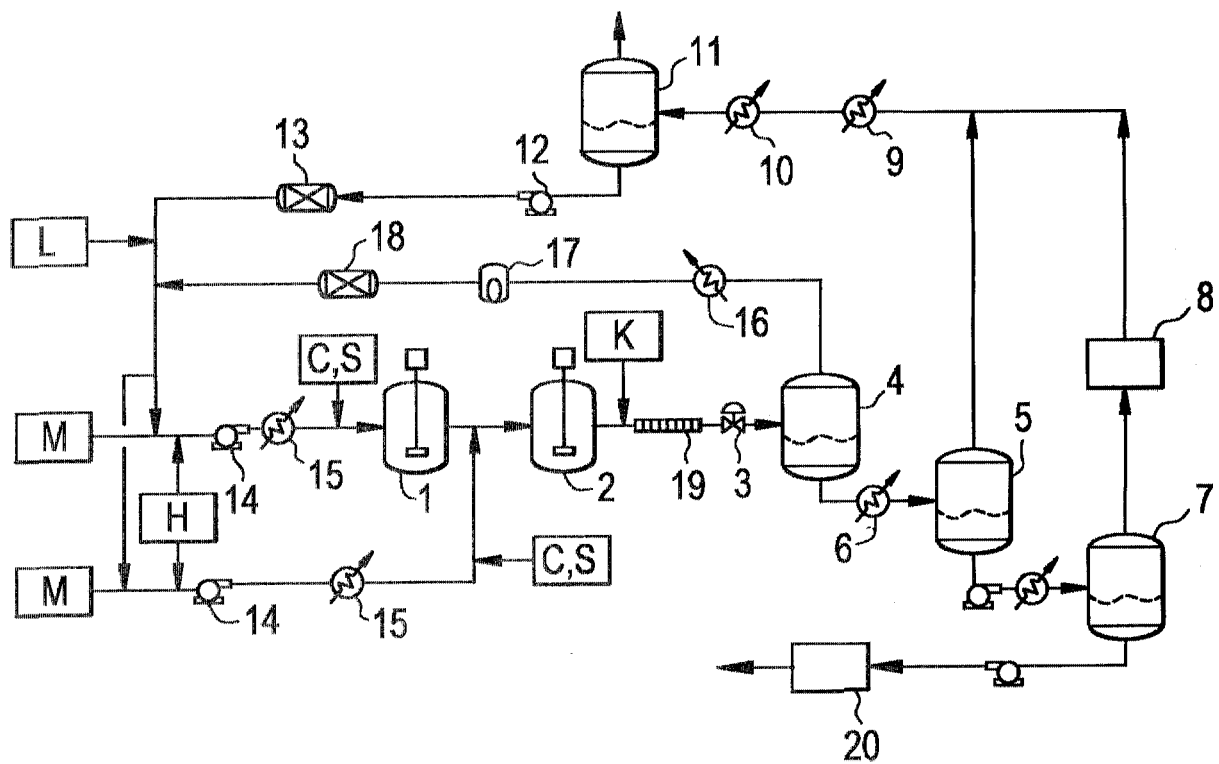


FIG.2

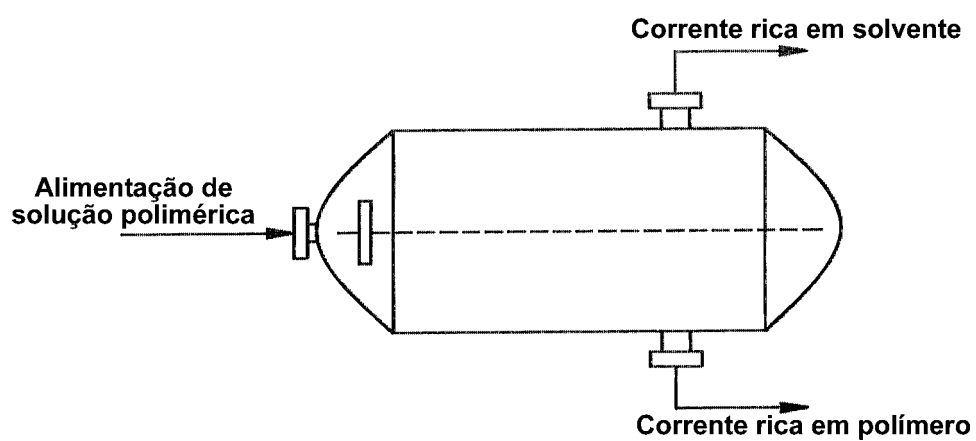


FIG.3

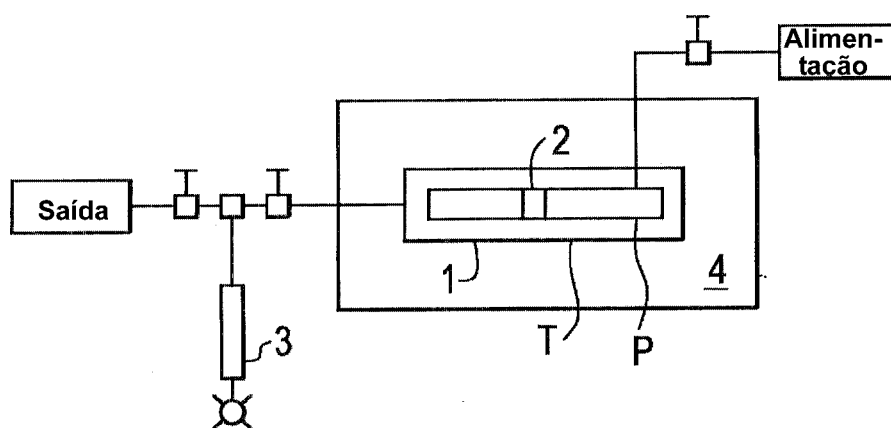


FIG.4