



República Federativa do Brasil
Ministério da Indústria, Comércio Exterior
e Serviços
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

(11) PI 0621073-2 B1

(22) Data do Depósito: 27/11/2006

(45) Data de Concessão: 05/12/2017



(54) Título: PROCESSO EM FASE GASOSA E APARELHO PARA A POLIMERIZAÇÃO DE OLEFINAS

(51) Int.Cl.: B01J 3/00; B01J 8/00; C08F 6/26; C08F 10/00

(30) Prioridade Unionista: 23/12/2005 EP 05112964.1

(73) Titular(es): BASELL POLIOLEFINE ITALIA S.R.L.

(72) Inventor(es): GIUSEPPE PENZO; ROBERTO RINALDI

Processo em fase gasosa e aparelho para a polimerização de olefinas.

Refere-se o presente invento a um processo e aparelho para a polimerização em fase gasosa de α -olefinas executado na presença de um sistema catalítico de polimerização. Em particular, o invento se refere à polimerização em fase gasosa em um reator de leito fluidizado operado continuamente provido de equipamento para a descarga contínua do pó de polímero.

O desenvolvimento de catalisadores com alta atividade e seletividade do tipo Ziegler-Natta e, mais recentemente, do tipo metalloceno, levou ao uso freqüente em escala industrial de processos em que a polimerização de olefinas é executada em meio gasoso na presença de um catalisador sólido. Um exemplo de ditos processos de polimerização em fase gasosa envolve o uso de um reator de leito fluidizado em que o leito de partículas poliméricas é mantido num estado fluidizado pelo fluxo ascendente de um gás fluidizante.

Durante a polimerização, polímero fresco é gerado pela polimerização catalítica dos monômeros e o polímero fabricado é retirado do reator para manter o leito polimérico em volume constante. O leito fluidizado, que compreende um leito de partículas de polímero em crescimento e partículas de catalisador é mantido num estado de fluidização pelo fluxo ascendente contínuo de um gás fluidizante, que compreende a corrente de gás reciclado e monômeros de composição. Os processos industriais empregam uma placa de distribuição para distribuir o gás fluidizante para o leito polimérico, a placa de distribuição atuando também como um suporte para o leito quando o suprimento de gás é cortado. O gás fluidizante entra no fundo do reator e é passado através da placa de distribuição para o leito polimérico fluidizado.

A polimerização de olefinas é uma reação exotérmica e é portanto necessário prover meios para resfriar o leito e remover o calor de polimerização. Na ausência de tal resfriamento, o leito aumentaria sua temperatura até, por exemplo, o catalisador se tornar inativo ou as partículas de polímero estiverem parcialmente fundidas. Ao polimerizar num reator de leito fluidizado, o método preferido para remover o calor de polimerização é pela alimentação ao reator de uma corrente de gás de reciclagem a uma temperatura mais baixa que a temperatura de polimerização desejada. Tal corrente de reciclagem, ao passar através do leito fluidizado, permite conduzir com ela o calor de polimerização. A corrente de gás de reciclagem é retirada da zona superior do reator de leito fluidizado, é resfriada pela passagem através de um trocador de calor externo, e então é reciclada ao reator. A temperatura da corrente de gás de reciclagem pode ser ajustada no trocador de calor para manter o leito fluidizado na temperatura de polimerização desejada.

A corrente de gás de reciclagem geralmente compreende, além dos monômeros gasosos, também gases inertes e diluentes, tais como propano ou

hidrocarbonetos saturados superiores e/ou nitrogênio, e eventualmente agentes gasosos de transferência de cadeia, tais como hidrogênio. Os monômeros e os agentes de transferência de cadeia consumidos pela reação de polimerização, são normalmente substituídos pela adição de gases de composição à corrente gasosa de reciclagem.

5 É sabido que a descarga do pó de polímero a partir de um reator de leito fluidizado pode ser executada continuamente ou descontinuamente. Tendo em mente as altas pressões adotadas na polimerização em fase gasosa, os sistemas descontínuos convencionais de descarga de sólidos geralmente compreendem pelo menos um reservatório intermediário conectado a montante do reator e a jusante de um
10 reservatório de retenção por meio de tubos, cada um dos quais é equipado com uma válvula. Estas válvulas operam em seqüência, de modo que o sistema de descarga opera como uma trava. Uma fração do polímero formado junto com o gás de reação é primeiro descarregada para o reservatório intermediário e então para o reservatório de retenção. A operação correta do reservatório intermediário geralmente exige o uso de um sistema
15 nivelador de pressão que põe o reservatório intermediário em comunicação com o topo do reator. Um sistema de descarga deste tipo é descrito na patente GB 1375741.

 Várias versões ou modificações do princípio de trava são descritas ou mencionadas em algumas patentes européias. Por exemplo, as patentes EP-88655 e EP-202076 descrevem um sistema de evacuação de alta velocidade do leito
20 fluidizado, por exemplo ao alterar o tipo de polímero produzido no reator, que compreende um tubo de evacuação vertical, que é centralmente conectado a uma grade de fluidização, dito tubo de evacuação vertical sendo dotado de uma válvula liga/desliga de alta velocidade. Estes sistemas de descarga são descritos como sistemas auxiliares complementares aos sistemas de descarga tradicionais baseados em um tubo lateral
25 situado acima da grade de fluidização.

 O pedido de patente européia EP 250169 descreve um sistema compreendendo duas válvulas de plugue rotatório, que são acionadas de tal forma que nunca estão simultaneamente abertas. Um tanque de despressurização é conectado ao reator de leito fluidizado e é interposto dentre ditas duas válvulas de plugue
30 rotatório a fim de reduzir as flutuações de pressão dentro do reator de leito fluidizado surgidas como resultado da descarga descontinua do pó de polímero do reator.

 Todos esses sistemas de descarga operam descontinuamente e exigem o uso de válvulas que abrem em seqüência. Este método descontínuo de operação é freqüentemente a causa de flutuações na pressão e/ou na
35 taxa de fluxo, ou flutuações no nível do leito fluidizado dentro do reator, quando um lote de polímero fabricado é retirado do reator. Estas flutuações influenciam a concentração de monômero e também outros parâmetros, tais como a concentração de agentes de transferência de cadeia e co-monômeros, que todos considerados em conjunto têm um

forte impacto na qualidade do produto polimérico. Além disso, as interrupções causadas pelas flutuações acima têm um efeito negativo na operação dos equipamentos dispostos a jusante do reator de polimerização, causando por exemplo variações grandes de pressão na saída da válvula de descarga, exigindo assim grandes volumes a jusante da válvula de descarga a fim de reduzir qualquer oscilação de pressão. O sistema de descarga descontínua é também mais caro como investimento e também incômodo em custos de manutenção. Estas desvantagens tornam os sistemas descontínuos acima não a melhor opção a ser usada em processos industriais modernos para a polimerização de olefinas.

Um reator de leito fluidizado pode operar melhor de forma estável e confiável somente se a descarga do pó de polímero foi operada e ajustada de forma contínua. De fato, mesmo flutuações mínimas nas condições de operação (temperatura, pressão, concentração de monômeros) podem aumentar ou diminuir consideravelmente a taxa de produção de polímero.

A solução atualmente adotada é representada por uma descarga contínua de polímero através de uma válvula de descarga situada na região do fundo do leito fluidizado do polímero. Em particular, o polímero fabricado na forma de um pó é geralmente retirado do reator por pelo menos um duto de descarga lateral situado ao longo da parede vertical do reator acima da grade de fluidização, e é então submetido a um estágio de descompressão e desgaseificação.

Válvulas de esfera em segmentos ou válvulas do tipo rotatório excêntrico são freqüentemente usadas como válvulas de controle na saída de um reator de polimerização de leito fluidizado. Este tipo de sistema de descarga dá a vantagem de não criar zonas estagnadas e conseqüentemente pontos quentes locais na região do leito fluidizado próxima à saída do reator. Mantendo-se uma pressão suficientemente baixa a jusante da válvula de descarga, a reação de polimerização praticamente cessa devido à baixa pressão parcial do monômero, evitando assim o risco de polimerização no aparelho recebedor a jusante.

De acordo com a descrição da patente EP 1159305, o pó de polímero que flui livremente é continuamente retirado do reator de leito fluidizado via tubo de descarga, enquanto se monitora simultaneamente o nível de superfície do leito fluidizado dentro do reator de fase gasosa. O fluxo do material polimérico através do tubo de descarga é controlado, para manter um nível de leito essencialmente constante dentro do reator. Para alcançar este objetivo, o reator é dotado de um bocal de saída equipado com uma válvula de controle operada continuamente para a descarga do polímero. O sistema de descarga da patente EP 1159305 compreende um bocal de saída a partir do leito de polímero fluidizado, um vaso coletor em comunicação com dito bocal de saída para separar o gás do material sólido, uma válvula de controle e um indicador de nível do

leito. Válvulas esféricas, válvulas esféricas em V e válvulas de mangueira são mencionadas como as válvulas de controle operadas continuamente. Ambas linha de descarga e válvula de controle são descontinuamente lavadas usando um fluxo reverso de gás para evitar o seu entupimento.

Entretanto, a grande desvantagem associada com este tipo de sistema de descarga contínua está relacionada com a quantidade excessiva de monômeros gasosos e compostos inertes que são continuamente descarregados do leite fluidizado juntamente com o pó de polímero. De fato, a quantidade de mistura de reação acompanhando o polímero é alta, sendo o polímero retirado de uma zona de reação em que a concentração de sólidos é bem baixa. Dita quantia considerável de monômeros de reação não pode ser descartada e deve necessariamente ser recuperada pelo uso de dispositivos de grande tamanho para descompressão e desgaseificação do polímero, e também os dispositivos apropriados e caros para comprimir e reciclar parte de dita mistura de gás de reação para o reator de polimerização. Quanto maior a quantidade de mistura de gás de reação a ser recuperada e reciclada ao reator, maiores são os custos operacionais envolvidos.

É portanto sentida a necessidade de superar as
desvantagens mencionadas associadas com os sistemas de descarga convencionais do
estado da técnica, provendo um processo inovador para descarregar continuamente pó
de polímero a partir de um reator de polimerização em fase gasosa que pode
simultaneamente reduzir a quantidade de gás associado.

Foi agora descoberto um processo e aparelho para a polimerização em fase gasosa de olefinas capaz de minimizar de forma considerável a quantidade de gás retirado do aparelho de polimerização juntamente com o polímero.

25 É portanto um primeiro objetivo do presente invento um processo em fase gasosa para polimerizar uma ou mais α -olefinas em um reator de leito fluidizado na presença de um catalisador de polimerização, dito reator de leito fluidizado sendo equipado com uma grade de fluidização disposta como sua base, e meios externos para reciclar e resfriar o gás não reagido do topo de dito reator para dita grade de fluidização, o processo sendo caracterizado por:

- (i) uma reciclagem pneumática contínua de polímero por meio de um laço de circulação conectando dita grade de fluidização à região superior do reator de leito fluidizado;
- (ii) uma descarga contínua de polímero a partir de uma zona de dito laço de circulação tendo uma concentração de polímero maior que a concentração de polímero dentro do leito polimérico fluidizado.

O processo de polimerização em fase gasosa do presente invento compreende uma reciclagem pneumática contínua das partículas poliméricas a

partir de uma região situada na porção do fundo do leito fluidizado para uma região situada na parte superior do reator de leito fluidizado. A característica técnica (i) do presente invento é executada por meio de um laço de circulação correndo por fora do reator de leito fluidizado, dito laço de circulação compreendendo um tubo ereto
5 substancialmente vertical e um tubo transportador pneumático.

O tubo ereto substancialmente vertical se projeta para baixo a partir da grade de distribuição para que o pó de polímero proveniente do leito fluidizado caia devido à gravidade dentro de dito tubo ereto. Uma zona de espessamento sólido é formada neste tubo ereto uma vez que o polímero é forçado a fluir, por gravidade, dentro
10 de um volume restrito: isto permite a implementação da característica técnica (ii) do presente invento porque dita zona de espessamento sólido é caracterizada por uma concentração de sólido mais alta que a concentração de sólido presente dentro do reator de leito fluidizado.

O pó de polímero flui por gravidade em dita zona de espessamento sólido e este fluxo contínuo evita a formação de pontos quentes no tubo ereto do laço de circulação. Uma válvula de descarga pode ser vantajosamente disposta em correspondência com dita zona de espessamento para descarregar continuamente uma fração de pó de polímero fluindo dentro do laço de circulação. Como consequência, a quantidade de gás descarregado com o polímero é drasticamente reduzida em
15 comparação com a técnica do estado da técnica de descarregar o polímero diretamente do leito fluidizado de polímero: de fato, em correspondência com dita zona de espessamento, a quantidade de gás é trazida a valores próximos daqueles do gás intra-granular que envolve as partículas de polímero numa condição de leito comprimido.

A implementação da característica técnica (ii) do presente invento leva a uma drástica redução em volumes de gases não reagidos a serem recuperados e a uma conseqüente redução extraordinária dos custos operacionais a jusante da válvula de descarga, especificamente nos estágios de descompressão e
25 desgaseificação do polímero, e na compressão e reciclagem da mistura gasosa de reação para o aparelho de polimerização.

Como dito, a válvula de descarga de polímero é vantajosamente posicionada em correspondência com dita zona de espessamento sólido e a abertura de dita válvula é continuamente ajustada para manter constante a altura do leito de polímero fluidizado dentro do reator. De acordo com o presente invento, a razão entre a taxa de fluxo de polímero continuamente reciclado ao reator via o laço de
30 circulação e a taxa de fluxo de polímero continuamente descarregado através de dita válvula de descarga está compreendida entre 2 e 20, preferencialmente entre 4 e 15.

A jusante do tubo ereto vertical, o laço de circulação do presente invento compreende um tubo transportador pneumático tendo a função de

reintroduzir no leito fluidizado do reator o pó de polímero que contorna a válvula de descarga: um gás de "propulsão" é alimentado na entrada de dito tubo transportador pneumático para permitir a reciclagem pneumática contínua de polímero para a região superior de dito reator de leito fluidizado. Este gás de propulsão é geralmente tomado do sistema de reciclagem de gás para reciclar os monômeros não reagidos para o topo do reator de leito fluidizado ou para abaixo da grade de fluidização.

No final do tubo transportador pneumático o pó de polímero é reintroduzido no reator de leito fluidizado, preferencialmente numa região acima do leito polimérico e abaixo da zona de redução de velocidade, se presente no reator de leito fluidizado.

Em reatores de leito fluidizado convencionais, a distribuição ampla de tamanhos de partícula pode causar efeitos de refinação e segregação com partículas maiores sendo concentradas na região inferior do leito polimérico, de modo que uma distribuição diferente de tamanhos de partículas pode ser encontrada em níveis diferentes do leito fluidizado.

A circulação contínua de sólido do fundo para a região superior do reator de leito fluidizado dá a vantagem adicional de aumentar a uniformidade do leito polimérico. Uma melhor homogeneidade na distribuição de tamanhos de partícula do leito polimérico é alcançada porque a fração sólida tendo um diâmetro médio maior, que tenderia a segregar do leito e se acumular na grade de distribuição de gás, é vantajosamente transportada para baixo na direção do tubo ereto, e de lá é descarregada para fora do reator ou reciclada ao topo do leito fluidizado.

Outras vantagens e características do presente invento são ilustradas na seguinte descrição detalhada com referência ao desenho anexo, que é representativo e não limitativo do escopo do presente invento.

A fig. 1 é uma representação de um reator de leito fluidizado tendo um sistema de descarga de polímero de acordo com o processo do presente invento.

Com referência à fig. 1, é mostrado um reator de leito fluidizado (1) para a polimerização contínua em fase gasosa de α -olefinas. O reator (1) compreende um leito fluidizado (2) de polímero, uma grade de fluidização (3) e uma zona de redução de velocidade (4). A zona de redução de velocidade (4) é geralmente de diâmetro aumentado comparada ao diâmetro da porção de leito fluidizado do reator. O leito de polímero é mantido num estado de fluidização por um fluxo ascendente de gás alimentado através da grade de fluidização (3) disposta na porção de fundo do reator (1).

A corrente gasosa que deixa o topo da zona de redução de velocidade (4) compreende, além de monômeros não reagidos, também gases inertes condensáveis, tais como alcanos, bem como gases inertes não condensáveis, tais como

nitrogênio. Dita corrente gasosa é comprimida, resfriada e reciclada ao fundo do reator de leito fluidizado: a partir do topo da zona de redução de velocidade (4) a corrente gasosa é transferida via linha de reciclagem (5) para um compressor (6) e então para um trocador de calor (7). Passando através do trocador de calor (7), a corrente gasosa é resfriada a fim de dissipar o calor de reação e então é transferida para o fundo do reator de leito fluidizado (abaixo da grade de distribuição de gás) via linha (8). Os monômeros de composição, reguladores de peso molecular e gases inertes opcionais são alimentados ao reator (1) via linha (M). Na fig. 1, a posição da linha (M) é disposta, só como exemplo, a montante do compressor (6), isto não limitando o escopo do presente invento.

Geralmente, os vários componentes catalíticos são alimentados ao reator (1) via linha (9) que é preferencialmente disposta na parte inferior do leito fluidizado (2).

O reator de leito fluidizado (1) do presente invento é provido de uma reciclagem pneumática contínua de polímero por meio de um laço de circulação (R), conectando dita grade de fluidização (3) à região superior do reator (1) de leito fluidizado.

O laço de circulação (R) compreende um tubo ereto (10) substancialmente vertical que pode ser feito de um diâmetro uniforme, ou preferencialmente compreende mais seções tendo diâmetros decrescentes na direção para baixo. A entrada do tubo ereto (10) é conectada à grade de fluidização (3) enquanto sua parte inferior é conectada a um tubo transportador pneumático (11), que tem a função de reintroduzir o pó de polímero dentro do reator de leito fluidizado (1). A saída de dito tubo transportador pneumático (11) é preferencialmente situada acima do leito polimérico (2) e abaixo da zona de redução de velocidade (4).

A grade de distribuição de gás (3) pode ser plana, mas preferencialmente é dotada de um formato cônico de tal forma que sua inclinação para baixo em direção ao tubo ereto (10) encoraje a entrada do pó de polímero dentro do tubo ereto (10) devido à gravidade. O pó de polímero entra no tubo ereto (10) sem a adição de qualquer gás, e dá origem à formação de uma zona de espessamento sólida com um gradiente positivo de pressão. A entrada do tubo ereto (1) é preferencialmente situada numa posição central com relação à grade de fluidização (3), como mostrado na fig. 1.

No tubo ereto (10), o polímero flui para baixo sob a ação da gravidade de modo que a densidade do sólido (kg/m^3) nele é maior que a densidade no leito fluidizado (2), dita densidade no tubo ereto (10) sendo próxima à densidade aparente do polímero.

Uma válvula de controle (12) é instalada na proximidade do tubo ereto (10) para ajustar a taxa de fluxo de polímero descarregado do reator (1) no duto de descarga (13). Preferencialmente, quando o tubo ereto (10) é formado com

diâmetros decrescentes, a válvula de controle (12) é situada em correspondência com uma restrição existente entre uma seção de diâmetro maior (10a) e uma seção de diâmetro menor (10b) como mostrado na fig. 1. Uma válvula de segurança abre-fecha (10c) é situada em dita restrição, o fechamento de dita válvula (10c) causando a interrupção de recirculação de sólido ao longo do laço de circulação (R).

Válvulas esféricas em segmentos ou válvulas do tipo rotatório excêntrico podem ser usadas como válvula de controle (12). A descarga de polímero é executada continuamente e a abertura de dita válvula de controle (12) é ajustada para manter constante o nível de sólido dentro do reator de leito fluidizado (1).

O sólido não descarregado através do duto de descarga (13) é reciclado para a região superior do reator de leito fluidizado (1) pelo laço de circulação (R).

Um gás de "propulsão" é geralmente alimentado via linha (14) na entrada do tubo transportador pneumático (11), dito gás de propulsão sendo o transportador que arrasta as partículas sólidas ao longo do tubo transportador (11). A regulação da taxa de fluxo da massa de sólido reciclada através do laço de circulação (R) pode ser executada por meio das válvulas de controle (14b) e (15), ajustando a taxa de fluxo do gás de propulsão que entra no tubo transportador (11). Dito gás de propulsão pode vantajosamente ser tomado da linha de reciclagem de gás num ponto a jusante do compressor (6) e a montante do trocador de calor (7), da placa de distribuição (3) e do leito polimérico (2).

A pressão de operação no reator (1) é mantida em valores convencionais geralmente compreendidos entre 10 e 30 bar, a temperatura estando compreendida entre 40 e 130°C.

A pressão a jusante da válvula de controle (12) está preferencialmente na faixa entre 0,5 e 3 bar, suficientemente baixa para parar a reação de polimerização e causar a volatilização da maioria do gás dissolvido no sólido. Obviamente, as condições de operação a jusante da válvula de descarga (12) causa uma evaporação instantânea de hidrocarbonetos dissolvidos no pó polimérico. O polímero descarregado através da válvula de controle (12) é transportado via o duto de descarga (13) até um tanque de separação (16).

O gás que acompanha o polímero descarregado através da válvula de descarga (12) e também o gás liberado pela despressurização são separados do polímero no tanque de separação (16). O gás separado pode ser reciclado ao reator (1) por meio do compressor (19) via linha (17). Um outro ponto de introdução, i.e. linha (18), pode ser situado ao longo da linha (17) para fornecer monômeros, reguladores de cadeia e opcionalmente gases inertes.

A partir do fundo do tanque de separação (16) o polímero é

recuperado e pode ser transportado via linha (21) para as etapas sucessivas de retirada dos hidrocarbonetos dissolvidos no polímero, desativação de resíduos catalíticos ou, em alternativa, para uma etapa sucessiva de polimerização.

5 Uma outra vantagem alcançada a partir do processo do presente invento e relacionada com a reciclagem pneumática contínua do pó de polímero ao reator diz respeito à possibilidade de alimentar monômeros líquidos e/ou componentes catalíticos (por exemplo alquil-metais) diretamente no laço de circulação (R). Isto pode ser executado, por exemplo, por meio da linha (20), vantajosamente situada em correspondência com a porção superior do tubo transportador (11). No caso de alimentar
10 um monômero líquido, uma dispersão efetiva deste último nas partículas sólidas e sua vaporização imediata é obtida, com a vantagem conseqüente de melhorar a remoção do calor de polimerização do reator de polimerização.

Além disso, com relação à alimentação convencional de monômeros de composição em pontos tradicionais ao longo da linha de reciclagem de
15 gás (17), os problemas de obstrução causados pela presença de cargas eletrostáticas não ocorrem se os monômeros de composição e/ou ativadores de reação são alimentados via linha (20) ao tubo transportador (11). Isto se deve ao fato de que dentro do laço de circulação (R) as forças eletrostáticas têm virtualmente nenhuma influência devido ao elevado momento do sólido e seu efeito limpante sobre as paredes do laço (R).

20 De acordo com uma segunda forma de realização do presente invento, a polimerização de olefinas no processo e aparelho descritos acima pode ser operada também no assim chamado "modo de condensação". Esta técnica é geralmente explorada para aumentar o rendimento no espaço de tempo em um reator de leito fluidizado contínuo. A corrente de gás de reciclagem é intencionalmente resfriada a
25 uma temperatura abaixo de seu ponto de orvalho para produzir uma mistura de duas fases sob condições em que a fase líquida de dita mistura permanece arrastada na fase gasosa de dita mistura. Dita mistura de duas fases é introduzida no reator num ponto da região inferior do reator, e mais preferencialmente no fundo do reator para garantir a uniformidade da corrente fluida que passa para cima através do leito fluidizado. A
30 evaporação da fase líquida ocorre dentro do leito de polimerização e isto garante uma remoção mais efetiva do calor de polimerização.

Operando no "modo de condensação", a capacidade de resfriamento da corrente de reciclagem é aumentada pela vaporização dos líquidos condensados arrastados e também em vista do maior gradiente de temperatura existente
35 entre a corrente de reciclagem e o reator.

É portanto um segundo objetivo do presente invento um processo em fase gasosa para polimerizar uma ou mais α -olefinas em um reator de leito fluidizado na presença de um catalisador de polimerização, dito reator de leito fluidizado

sendo equipado com uma grade de fluidização disposta em sua base, e meios externos para reciclar e resfriar o gás não reagido do topo de dito reator para dita grade de fluidização, o processo sendo caracterizado por:

- (i) uma reciclagem pneumática contínua de polímero por meio de um laço de circulação conectando dita grade de fluidização à região superior do reator de leito fluidizado;
- (ii) uma descarga contínua de polímero a partir de uma zona de dito laço de circulação tendo uma concentração de polímero maior que a concentração de polímero dentro do leito polimérico fluidizado;
- (iii) a introdução de uma mistura de duas fases de gás e líquido sob a grade de fluidização, dita mistura de duas fases proveniente de ditos meios externos para reciclar e resfriar o gás não reagido.

Com referência à fig. 1, a mistura de duas fases introduzida de acordo com a característica (iii) sob a grade de fluidização (3) do leito fluidizado (2) compreende um ou mais monômeros de fórmula $\text{CH}_2=\text{CHR}$, em que R é hidrogênio ou um radical hidrocarboneto tendo de 1 a 12 átomos de carbono e opcionalmente um ou mais alcanos ou cicloalcanos $\text{C}_2\text{-C}_8$ como gases condensáveis inertes.

O líquido condensado se move para cima através da grade de distribuição (3) de modo que sua evaporação contribui para prover um resfriamento aperfeiçoado da região inferior do leito fluidizado (2), e assim do polímero que entra no tubo de circulação (R) do presente invento. Isto tem o efeito benéfico de prover um resfriamento parcial do pó de polímero enquanto circulando dentro do laço de circulação.

Todas as vantagens do presente invento descritas acima podem ser alcançadas usando um aparelho de polimerização em fase gasosa, aqui descrito em conexão com a fig. 1.

É portanto um objetivo adicional do presente invento um aparelho para a polimerização de olefinas em um reator de leito fluidizado, dito reator de leito fluidizado sendo equipado com uma grade de fluidização disposta como sua base, um sistema de circulação de gás, e um dispositivo para a descarga contínua do polímero do reator, caracterizado pelo fato de que dito dispositivo de descarga compreende:

- um tubo de circulação pneumática (R) compreendendo um tubo ereto (10) substancialmente vertical e um tubo transportador pneumático (11), dito tubo ereto (10) definindo uma zona de espessamento sólido em que a concentração do sólido é maior que a concentração do sólido no leito polimérico (2),
- um duto de descarga de sólido (13) conectado a dito tubo ereto (10) por meio de meios de regulação (12) adequados para ajustar a taxa de fluxo de massa do polímero descarregado do reator (1).

O laço de circulação (R) conecta a grade de fluidização (3) à

região superior do reator de leito fluidizado, preferencialmente a uma região acima do leito polimérico (2) e abaixo da zona de redução de velocidade (4). A grade de distribuição (3) tem preferencialmente um formato cônico envolvendo o tubo ereto (10), a entrada de dito tubo ereto (10) sendo posta no centro de dita grade de distribuição (3).

5 A respeito do diâmetro médio do laço de circulação (R), este parâmetro é geralmente escolhido num valor de menos de $0,15 D_R$, em que D_R é o diâmetro do reator de leito fluidizado. Acima deste limite superior, uma quantidade excessiva de gás é exigida para circular dentro do laço (R), de modo que deve ser adotado um compressor (6) de tamanho aumentado na linha de reciclagem de gás. Uma
10 faixa adequada para o diâmetro do laço de circulação (R) é de $0,01$ a $0,15 D_R$, preferencialmente de $0,02$ a $0,08 D_R$.

Os meios de regulação (12) para ajustar a quantidade de polímero descarregado compreende uma válvula de controle, interposta entre o tubo ereto (10) e o duto de descarga (13).

15 O tubo ereto (10) pode ser feito de um diâmetro uniforme, mas preferencialmente compreende mais seções tendo diâmetros decrescentes na direção para baixo. A válvula de controle (12) é preferencialmente posicionada em correspondência com uma restrição entre uma seção de diâmetro maior (10a) e uma seção de diâmetro menor (10b) como mostrado na fig.1.

20 O duto de descarga (13) conecta ditos meios de regulação (12) a um tanque de separação (16) em que o polímero obtido é separado do gás, que é reciclado ao reator via linha (17) e meios de recompressão (19).

O aparelho de polimerização do presente invento compreende adicionalmente:

- 25 - uma ou mais linhas, tal como a linha (14), para alimentar um gás de propulsão na entrada de dito tubo transportador pneumático (11);
- meios de regulação, tais como válvulas de controle (14b) e (15), para ajustar a taxa de fluxo de dito gás de propulsão;
- 30 - meios (20) para alimentar monômeros líquidos e/ou componentes catalíticos diretamente no laço de circulação (R), ditos meios sendo dispostos em correspondência com a porção superior de dito tubo transportador (11).

O processo de polimerização do invento pode ser combinado com tecnologias convencionais operadas em lama, em volume, ou em uma fase gasosa, para executar um processo de polimerização seqüencial multiestágios.
35 Portanto, pode ser provido a montante ou a jusante do aparelho do presente invento, um ou mais estágios de polimerização operando em um reator de laço ou num reator de leito fluidizado convencional, ou num reator de leito agitado. Em particular, reatores de polimerização em fase gasosa tendo zonas de polimerização interconectadas como

descrito nas patentes EP 782 587 e EP 1012195 podem ser vantajosamente operados a montante ou a jusante do aparelho do presente invento.

O processo de polimerização em fase gasosa do presente invento permite a preparação de um grande número de pós olefínicos tendo uma ótima distribuição de tamanho de partículas com um baixo teor de finos. As α -olefinas preferencialmente polimerizadas pelo processo do presente invento têm fórmula $\text{CH}_2=\text{CHR}$, em que R é hidrogênio ou um radical hidrocarboneto tendo de 1 a 12 átomos de carbono. Exemplos de polímeros que podem ser obtidos são:

- polietilenos de alta densidade (HDPEs tendo densidades relativas maiores que 0,940) incluindo homopolímeros de etileno e copolímeros de etileno com α -olefinas tendo de 3 a 12 átomos de carbono;
- polietilenos lineares de baixa densidade (LLDPEs tendo densidades relativas menores que 0,940) e de densidade muito baixa e densidade ultra baixa (VLDPEs e ULDPEs, tendo densidades relativas menores que 0,920 até 0,880) consistindo de copolímeros de etileno com uma ou mais α -olefinas tendo de 3 a 12 átomos de carbono;
- terpolímeros elastoméricos de etileno e propileno com proporções menores de um dieno ou copolímeros elastoméricos de etileno e propileno com um teor de unidades derivadas de etileno de entre cerca de 30 e 70% em peso;
- polipropileno isotático e copolímeros cristalinos de propileno e etileno e/ou outras α -olefinas tendo um teor de unidades derivadas de propileno de mais de 85% em peso;
- copolímeros isotáticos de propileno e α -olefinas, tais como buteno-1, com um teor de α -olefinas de até 30% em peso;
- polímeros de propileno resistente a impacto obtidos por polimerização sequencial de propileno e misturas de propileno com etileno contendo até 30% em peso de etileno;
- polipropileno atático e copolímeros amorfos de propileno e etileno e/ou outras α -olefinas contendo mais de 70% em peso de unidades derivadas de propileno.

O processo de polimerização em fase gasosa aqui descrito não está restrito ao uso de qualquer família particular de catalisadores de polimerização. O invento é utilizável em qualquer reação de polimerização exotérmica empregando qualquer catalisador, seja ele suportado ou não, independente dele estar na forma pré-polimerizada.

A reação de polimerização pode ser executada na presença de sistemas catalíticos altamente ativos, tais como catalisadores Ziegler-Natta, catalisadores de sítio único, catalisadores baseados em cromo, catalisadores baseados em vanádio.

Um sistema catalítico Ziegler-Natta compreende os catalisadores obtidos pela reação de um composto de metal de transição dos grupos de 4 a 10 da Tabela Periódica dos Elementos (nova notação) com um composto

organometálico dos grupos 1, 2 ou 13 da Tabela Periódica dos Elementos.

Em particular, o composto de metal de transição pode ser escolhido dentre os compostos de Ti, V, Zr, Cr e Hf. Os compostos preferidos são aqueles de fórmula $Ti(OR)_nX_{y-n}$ em que n é compreendido entre 0 e y; y é a valência do titânio; X é halogênio e R é um grupo hidrocarboneto tendo de 1 a 10 átomos de carbono ou um grupo COR. Dentre eles, são particularmente preferidos os compostos de titânio tendo pelo menos uma ligação Ti-halogênio tais como tetrahaletos ou halogenoalcooolatos de titânio. Os compostos específicos de titânio preferidos são $TiCl_3$, $TiCl_4$, $Ti(OBu)_4$, $Ti(OBu)Cl_3$, $Ti(OBu)_2Cl_2$, $Ti(OBu)_3Cl$.

Os compostos organometálicos preferidos são os compostos organo-Al e em particular os compostos alquil-Al. O composto alquil-Al é preferencialmente escolhido dentre os compostos trialquil-alumínio tais como, por exemplo, trietilalumínio, triisobutilalumínio, tri-n-butilalumínio, tri-n-hexilalumínio, tri-n-octilalumínio. Também é possível usar haletos, hidretos ou sesquicloreto de alquilalumínio, tais como $AlEt_2Cl$ e $Al_2Et_3Cl_3$, opcionalmente em mistura com ditos compostos trialquilalumínio.

Os catalisadores ZN de alto rendimento particularmente adequados são aqueles em que o composto de titânio é suportado em haleto de magnésio na forma ativa que é preferencialmente $MgCl_2$ na forma ativa. Particularmente para a preparação de polímeros cristalinos de olefinas $CH_2=CHR$, em que R é um grupo hidrocarboneto C_1-C_{10} , os compostos doadores internos podem ser suportados no $MgCl_2$. Tipicamente, eles podem ser selecionados dentre ésteres, éteres, aminas e cetonas. Em particular, é preferido o uso de compostos pertencentes aos 1,3-diéteres, éteres cíclicos, ftalatos, benzoatos e succinatos.

Quando se deseja obter um polipropileno cristalino altamente isotático, é conveniente usar, além do doador de elétrons presente no componente catalítico sólido, um doador de elétrons externo (ED) adicionado ao componente co-catalítico alquilalumínio ou ao reator de polimerização. Estes doadores de elétrons externos podem ser escolhidos dentre álcoois, glicóis, ésteres, cetonas, aminas, amidas, nitrilas, alcoxisilanos e éteres. Os compostos doadores de elétrons (ED) podem ser usados sozinhos ou em misturas. Preferencialmente o composto (ED) é escolhido dentre éteres alifáticos, ésteres e alcoxisilanos. Os éteres preferidos são os éteres alifáticos C_2-C_{20} e em particular os éteres cíclicos tendo preferencialmente de 3 a 5 átomos de carbono, tais como tetrahydrofurano (THF), dioxano.

Os ésteres preferidos são os ésteres alquila de ácidos carboxílicos alifáticos C_1-C_{20} e em particular os ésteres alquila C_1-C_8 de ácidos monocarboxílicos alifáticos tais como acetato de etila, formiato de metila, formiato de etila, acetato de metila, acetato de propila, acetato de i-propila, acetato de n-butila e acetato de

i-butila.

Os alcoxisilanos preferidos são os de fórmula $R_a^1R_b^2Si(OR^3)_c$, em que a e b são inteiros de 0 a 2, c é um inteiro de 1 a 3 e a soma $(a+b+c)$ é 4; R^1 , R^2 e R^3 são radicais alquila, cicloalquila ou arila com de 1 a 18 átomos de carbono. São particularmente preferidos os compostos de silício em que a é 1, b é 1 e c é 2, pelo menos um dentre R^1 e R^2 é escolhido dentre grupos ramificados alquila, cicloalquila ou arila com de 3 a 10 átomos de carbono e R^3 é um grupo alquila C_1 - C_{10} , em particular metila.

Outros catalisadores utilizáveis são os catalisadores baseados em vanádio, que compreendem o produto de reação de um composto de vanádio com um composto de alumínio, opcionalmente na presença de um composto orgânico halogenado. Opcionalmente, o composto de vanádio pode ser suportado em um suporte inorgânico, tal como sílica, alumina, cloreto de magnésio. Os compostos adequados de vanádio são VCl_4 , VCl_3 , $VOCl_3$, acetilacetato de vanádio.

Outros catalisadores utilizáveis são aqueles baseados em compostos de cromo, tais como óxido de cromo em sílica, também conhecidos como catalisadores de Phillips.

Outros catalisadores utilizáveis são catalisadores de sítio único, por exemplo sistemas catalíticos baseados em metallocenos, que compreendem:

- pelo menos um composto de metal de transição contendo pelo menos uma ligação π ;
- pelo menos um alumoxano ou um composto capaz de formar um cátion alquilmetalloceno; e opcionalmente um composto organo-alumínio.

Uma classe preferida de compostos metálicos contendo pelo menos uma ligação π são os compostos metallocênicos pertencentes à seguinte fórmula (I):



em que:

M é um metal de transição pertencente aos grupos 4, 5 ou aos grupos lantanídeos ou actinídeos da Tabela Periódica dos Elementos; preferencialmente M é zircônio, titânio ou háfnio;

os substituintes X, iguais ou diferentes entre si, são ligantes sigma monoaniônicos escolhidos dentre o grupo que consiste de hidrogênio, halogênio, R^δ , OR^δ , $COCR^\delta$, SR^δ , NR_2^δ e PR_2^δ , em que R^δ é um radical hidrocarboneto contendo de 1 a 40 átomos de carbono; preferencialmente, os substituintes X são escolhidos dentre o grupo que consiste de -Cl, -Br, -Me, -Et, -n-Bu, -sec-Bu, -Ph, -Bz, $-CH_2SiMe_3$, -OEt, -POR, -OBu, -OBz e -NMe₂;

p é um inteiro igual ao estado de oxidação do metal M menos 2;

n é 0 ou 1; quando n é 0, a ponte L não está presente;

L é uma porção hidrocarboneto divalente contendo de 1 a 40 átomos de carbono, opcionalmente contendo até 5 átomos de silício, ligando Cp e A, preferencialmente L é um grupo divalente $(ZR^7)_2$;

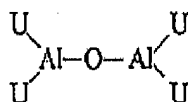
Z sendo C, Si e os grupos R^7 , iguais ou diferentes entre si, sendo hidrogênio ou um radical hidrocarboneto contendo de 1 a 40 átomos de carbono;

mais preferencialmente, L é escolhido dentre $Si(CH_3)_2$, $SiPh_2$, $SiPhMe$, $SiMe(SiMe_3)$, CH_2 , $(CH_2)_2$, $(CH_2)_3$ ou $C(CH_3)_2$;

Cp é um grupo ciclopentadienila substituído ou não, opcionalmente condensado a um ou mais anéis aromáticos substituídos ou não, saturados ou insaturados;

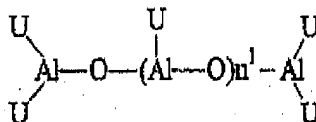
A tem o mesmo significado de Cp ou é uma porção NR^7 , -O, S, em que R^7 é um radical hidrocarboneto contendo de 1 a 40 átomos de carbono.

Os alumoxanos usados como componente (b) são considerados compostos lineares, ramificados ou cíclicos contendo pelo menos um grupo do tipo:

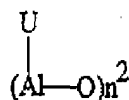


em que os substituintes U, iguais ou diferentes, são como definido acima.

Em particular, os alumoxanos de fórmula:



podem ser usados no caso de compostos lineares, em que n^1 é 0 ou um inteiro de 1 a 40 e os substituintes U, iguais ou diferentes, são átomos de hidrogênio, átomos de halogênio, radicais alquila C_1-C_{20} , cicloalquila C_3-C_{20} , arila C_6-C_{20} , alquilarila C_7-C_{20} ou arilalquila C_7-C_{20} , opcionalmente contendo átomos de silício ou de germânio, com a condição de que pelo menos um U seja diferente de halogênio e j varia de 0 a 1, sendo também um número não inteiro; ou alumoxanos de fórmula:



podem ser usados no caso de compostos cíclicos, em que n^2 é um inteiro de 2 a 40 e os substituintes U são definidos como acima.

Os catalisadores podem ser adequadamente empregados na forma de um pó pré-polimerizado preparado de antemão durante um estágio de pré-polimerização com a ajuda de um catalisador como descrito acima. A pré-polimerização pode ser executada por meio de qualquer processo adequado, por exemplo, polimerização em um diluente hidrocarboneto líquido ou em fase gasosa usando um

processo em lotes, um processo semi-contínuo ou um processo contínuo.

Os seguintes exemplos irão ilustrar adicionalmente o presente invento sem limitar o seu escopo.

EXEMPLOS

Configuração do reator

Um reator de leito fluidizado tendo a configuração mostrada na fig. 1 foi usado para executar a polimerização de olefinas de acordo com o processo do presente invento.

Os parâmetros de projeto do reator de leito fluidizado são os seguintes:

Diâmetro do reator = 2,4 m

Diâmetro do laço de circulação (R) = 0,2 m

Formato cônico da grade de fluidização com um ápice no fundo.

Exemplo 1

Preparação do componente catalítico sólido

A polimerização foi executada na presença de um catalisador Ziegler-Natta compreendendo um componente catalítico sólido preparado com o procedimento descrito na patente EP 541760, página 7, linhas de 1 a 16.

O trietilalumínio (TEAL) como cocatalisador e o metilciclohexildimetoxisilano como doador de elétrons foram contatados com o componente catalítico sólido acima de acordo com os ensinamentos dados no exemplo 1 da patente EP 541760, linhas de 25 a 29. A razão molar TEAL/Ti foi de 100.

Condições de polimerização

O catalisador acima, pré-polimerizado com propileno, foi alimentado via linha (9) ao reator de leito fluidizado da fig. 1, onde o etileno foi polimerizado usando H_2 como regulador de peso molecular e na presença de propano como diluente inerte.

O propano, etileno e hidrogênio foram alimentados via linha (M) até a linha de reciclagem de gás (17).

Condições de polimerização: $T = 80^\circ C$, $p = 24$ bar.

A seguinte composição de gás foi mantida dentro do reator:

Etileno	50% molar
Hidrogênio	15% molar
Propano	35% molar

Cerca de $600 \text{ m}^3/\text{h}$ de uma mistura gasosa proveniente da linha de reciclagem, tomados a partir de um ponto a montante do trocador de calor (7), foram continuamente introduzidos por meio da linha (14) no laço de circulação (R); este gás de propulsão garante o transporte contínuo de sólido ao longo do laço de circulação

(R) até a região superior do reator de leito fluidizado. Além disso, cerca de 15 m³/h de gás de propulsão foram continuamente alimentados ao laço de circulação (R) via válvula de controle (15); a taxa de fluxo do sólido reciclado foi de 40 t/h.

5 O pó de polietileno foi continuamente descarregado do reator de leito fluidizado via válvula de controle (12), sempre mantendo a válvula de controle (23) na linha (22) completamente fechada.

A abertura da válvula de controle (12) foi ajustada para manter constante o nível de sólido dentro do reator de leito fluidizado.

10 O tanque separador (16) foi mantido a uma pressão de 0,5 bar: a pressão a jusante da válvula de descarga (12) era de cerca de 2 bar, para parar a reação de polimerização e também para causar uma volatilização parcial do gás dissolvido nas partículas sólidas.

15 Cerca de 5 t/h de polietileno foram continuamente descarregadas via a válvula de controle (12); a razão em peso entre o polímero reciclado (laço R) e o polímero descarregado foi de 8. A quantidade total de gás descarregada com o sólido, medida no topo do tanque separador (16), foi igual a 300 Nm³/h (0°C, 1 bar).

A polimerização foi executada por vários dias, com execução regular, permitindo a produção de polietileno para uso comercial. Foram obtidos grânulos de polietileno de formato esférico tendo um diâmetro médio de 1,6 mm.

20 **Exemplo 2 (comparativo)**

O etileno foi polimerizado na presença dos mesmos componentes catalíticos do exemplo 1 e mantendo as mesmas condições de operação descritas no exemplo 1 dentro do reator (concentração de monômero, temperatura, pressão).

25 Diferentemente do exemplo 1, as partículas de polímero foram continuamente descarregadas do reator de acordo com a técnica do estado da técnica usando uma válvula de descarga, situada na região do fundo do leito polimérico fluidizado. Portanto, durante a polimerização, a válvula de controle (12) e a válvula (10c) foram mantidas completamente fechadas, para parar a reciclagem contínua do sólido no laço (R) e também a descarga de polímero a partir do laço (R).

30 A válvula (23) foi mantida aberta, para descarregar o polímero via linha (22) para o tanque de separação (16). A abertura da válvula de controle (23) foi ajustada para manter constante o nível de sólido dentro do reator de leito fluidizado.

35 O tanque separador (16) foi mantido a uma pressão de 0,5 bar: a pressão a jusante da válvula de descarga (23) era de cerca de 2 bar, para parar a reação de polimerização e também para causar uma volatilização parcial do gás dissolvido nas partículas sólidas.

Foram obtidos grânulos de formato esférico tendo um diâmetro médio de cerca de 1,6 mm.

Cerca de 4,8 t/h de polietileno foram continuamente descarregados via linha (22) para o tanque de separação (16). A quantidade total de gás descarregada com o sólido, medida no topo do tanque separador (16) foi igual a 387 Nm³/h.

A comparação com o Exemplo 1 demonstra que o processo e aparelho de polimerização do presente invento é capaz de levar a uma redução extraordinária em volumes de gases não reagidos (monômeros e componentes inertes) a serem recuperados e reciclados ao reator. Isto implica numa redução extraordinária dos custos de operação nos estágios de descompressão e degaseificação do polímero, compressão e reciclagem da mistura gasosa de reação ao aparelho de polimerização.

Exemplo 3

Preparação do componente catalítico sólido

A polimerização foi executada na presença de um sistema catalítico Ziegler-Natta compreendendo:

- um componente catalítico sólido de titânio preparado com o procedimento descrito na patente EP 395 083, Exemplo 3, de acordo com o qual o ftalato de diisobutila é usado como componente doador interno;
- trietilalumínio (TEAL) usado como cocatalisador;
- dicitlopentildimetoxisilano (DCPMS) usado como doador externo.

Os componentes acima foram pré-contatados a uma temperatura de 25°C por 10 minutos num recipiente de pré-contato, a razão em peso TEAL/cat. sólido sendo de 5, a razão em peso TEAL/DCPMS sendo de 5.

Condições de polimerização

O catalisador acima, pré-polimerizado com propileno, foi alimentado via linha (9) ao reator de leito fluidizado da fig. 1, onde o propileno foi polimerizado usando H₂ como regulador de peso molecular e na presença de propano como diluente inerte.

O propano, propileno e hidrogênio foram alimentados via linha (M) até a linha de reciclagem de gás (17).

Condições de polimerização: T = 80°C, p = 20 bar.

A seguinte composição de gás foi mantida dentro do reator:

Propileno	54,8% molar
Propano	45,0% molar
Hidrogênio	0,2% molar

Cerca de 750 m³/h de uma mistura gasosa proveniente da linha de reciclagem, tomados a partir de um ponto a montante do trocador de calor (7),

foram continuamente introduzidos por meio da linha (14) no laço de circulação (R): este gás de propulsão garante o transporte contínuo de sólido ao longo do laço de circulação (R) até a região superior do reator de leito fluidizado. Além disso, cerca de 20 m³/h de gás de propulsão foram continuamente alimentados ao laço de circulação (R) via válvula de controle (15): a taxa de fluxo do sólido reciclado foi de 70 t/h.

O pó de polipropileno foi continuamente descarregado do reator de leito fluidizado via válvula de controle (12), sempre mantendo a válvula de controle (23) na linha (22) completamente fechada.

A abertura da válvula de controle (12) foi ajustada para manter constante o nível de sólido dentro do reator de leito fluidizado.

O tanque separador (16) foi mantido a uma pressão de 0,5 bar: a pressão a jusante da válvula de descarga (12) era de cerca de 2 bar, para parar a reação de polimerização e também para causar uma volatilização parcial do gás dissolvido nas partículas sólidas.

Cerca de 6 t/h de polietileno foram continuamente descarregadas via a válvula de controle (12): a razão em peso entre o polímero reciclado (laço R) e o polímero descarregado foi de 11,7. A quantidade total de gás descarregada com o sólido, medida no topo do tanque separador (16), foi igual a 235 Nm³/h (0°C, 1 bar).

A polimerização foi executada por vários dias, com execução regular, permitindo a produção de polipropileno para uso comercial. Foram obtidos grânulos de polipropileno de formato esférico tendo um diâmetro médio de 2,0 mm.

Exemplo 4 (comparativo)

O propileno foi polimerizado na presença dos mesmos componentes catalíticos do exemplo 3 e mantendo as mesmas condições de operação descritas no exemplo 3 dentro do reator de leito fluidizado (concentração de monômero, temperatura, pressão).

Diferentemente do exemplo 3, as partículas de polímero foram continuamente descarregadas do reator de acordo com a técnica do estado da técnica usando uma válvula de descarga, situada na região do fundo do leito polimérico fluidizado. Portanto, durante a polimerização, a válvula de controle (12) e a válvula (10c) foram mantidas completamente fechadas, para parar a reciclagem contínua do sólido no laço (R) e também a descarga de polímero a partir do laço (R).

A válvula (23) foi mantida aberta, para descarregar o polímero via linha (22) para o tanque de separação (16). A abertura da válvula de controle (23) foi ajustada para manter constante o nível de sólido dentro do reator de leito fluidizado.

O tanque separador (16) foi mantido a uma pressão de 0,5

bar: a pressão a jusante da válvula de descarga (23) era de cerca de 2 bar, para parar a reação de polimerização e também para causar uma volatilização parcial do gás dissolvido nas partículas sólidas.

5 Foram obtidos grânulos de polipropileno de formato esférico tendo um diâmetro médio de cerca de 2,0 mm. Cerca de 5,7 t/h de polipropileno foram continuamente descarregados via linha (22) para o tanque de separação (16). A quantidade total de gás descarregada com o sólido, medida no topo do tanque separador (16) foi igual a 420 Nm³/h.

10 A comparação com o Exemplo 3 demonstra que o processo e aparelho de polimerização do presente invento é capaz de levar a uma redução extraordinária em volumes de gases não reagidos (monômeros e componentes inertes) a serem recuperados e reciclados ao reator.

Reivindicações

1. Processo em fase gasosa para polimerizar uma ou mais α -olefinas num reator de leito fluidizado na presença de um catalisador de polimerização, o dito reator de leito fluidizado sendo equipado com uma grade de fluidização disposta na sua base e meios externos para reciclar e resfriar o gás não reagido a partir do topo do dito reator até a dita grade de fluidização, o processo sendo caracterizado por:

- (i) uma reciclagem pneumática contínua de polímero por meio de um laço de circulação conectando a dita grade de fluidização à região superior do reator de leito fluidizado, o dito laço de circulação compreendendo um tubo ereto substancialmente vertical e um tubo transportador pneumático, em que o pó de polímero proveniente do dito leito fluidizado entra no dito tubo ereto formando nele uma zona de espessamento sólido;
- (ii) uma descarga contínua de polímero a partir da dita zona de espessamento sólido.

2. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que uma válvula de descarga é disposta em correspondência com a dita zona de espessamento sólido para descarregar continuamente uma fração do dito pó de polímero.

3. Processo de acordo com a reivindicação 1 ou 2, caracterizado pelo fato de que a razão entre a taxa de fluxo de polímero continuamente reciclado ao reator via o dito laço de circulação e a taxa de fluxo de polímero continuamente descarregado através da dita válvula de descarga está compreendida entre 2 e 20.

4. Processo de acordo com a reivindicação 2, caracterizado pelo fato de que a descarga de polímero é executada continuamente e a abertura da dita válvula de descarga é ajustada para manter constante o nível de sólido dentro do reator de leito fluidizado.

5. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 4, caracterizado pelo fato de que o pó de polímero que contorna a dita válvula de descarga entra no dito tubo transportador pneumático.

6. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que um gás de propulsão é alimentado à entrada do dito tubo transportador pneumático para permitir a reciclagem pneumática contínua do polímero.

7. Processo de acordo com a reivindicação 6,

caracterizado pelo fato de que o dito gás de propulsão é tomado de meios externos para reciclar o gás não reagido do topo do reator para a grade de fluidização.

5 8. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que, após fluir no dito tubo transportador pneumático, o pó de polímero é reintroduzido no reator de leito fluidizado acima do leito de polímero e abaixo da zona de redução de velocidade.

10 9. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que monômeros líquidos e/ou componentes catalíticos são alimentados no referido laço de circulação.

10. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o dito catalisador de polimerização é escolhido dentre catalisadores Ziegler-Natta, catalisadores de sítio único, catalisadores baseados em de cromo e catalisadores baseados em vanádio.

15 11. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que compreende:

(iii) a introdução de uma mistura de duas fases de gás e líquido sob a grade de fluidização, a dita mistura de duas fases proveniente dos ditos meios externos para reciclar e resfriar o gás não reagido.

20 12. Aparelho para polimerização em fase gasosa de olefinas em um reator de leito fluidizado, o dito reator de leito fluidizado sendo equipado com uma grade de fluidização (3) disposta na sua base, um sistema de circulação de gás e um dispositivo para a descarga contínua de polímero do reator, o aparelho sendo caracterizado pelo fato de que o dito
25 dispositivo de descarga compreende:

- um tubo de circulação pneumática (R) que compreende um tubo ereto (10) substancialmente vertical e um tubo transportador pneumático (11), o dito tubo ereto (10) conectando a dita grade de fluidização (3) à região superior do dit reator de leito fluidizado;
- 30 - um duto de descarga de sólido (13) conectado ao dito tubo ereto (10) por meio de meios de regulação (12) adequados para ajustar a taxa de fluxo de massa do polímero descarregado do reator (1).

35 13. Aparelho de acordo com a reivindicação 12, caracterizado pelo fato de que a dita grade de distribuição (3) tem um formato cônico circundando o dito tubo ereto (10), a entrada do dito tubo ereto (10) sendo posicionada no centro da dita grade de distribuição (3).

14. Aparelho de acordo com a reivindicação 12, caracterizado pelo fato de que o diâmetro médio do dito laço de circulação

(R) está compreendido entre 0,01 e 0,15 D_R , em que D_R é o diâmetro do reator de leito fluidizado.

5 15. Aparelho de acordo com a reivindicação 12, caracterizado pelo fato de que os ditos meios de regulação (12) compreendem uma válvula de controle interposta entre o dito tubo ereto (10) e o dito duto de descarga (13).

16. Aparelho de acordo com a reivindicação 12, caracterizado pelo fato de que o dito tubo ereto (10) compreende mais seções tendo diâmetros decrescentes na direção para baixo.

10 17. Aparelho de acordo com a reivindicação 12 ou 16, caracterizado pelo fato de que os ditos meios de regulação (12) são dispostos no dito tubo ereto (10) em correspondência com uma restrição entre uma seção de diâmetro maior (10a) e uma seção de diâmetro menor (10b).

15 18. Aparelho de acordo com a reivindicação 12, caracterizado pelo fato de que o dito duto de descarga conecta os ditos meios de regulação (12) a um tanque de separação (16) para separar o polímero obtido do gás.

20 19. Aparelho de acordo com a reivindicação 12, caracterizado pelo fato de que compreende uma ou mais linhas (14) para alimentar um gás de propulsão na entrada do dito tubo transportador pneumático (11).

25 20. Aparelho de acordo com a reivindicação 19, caracterizado pelo fato de que compreende meios de regulação (14b), (15) para ajustar a taxa de fluxo do dito gás de propulsão.

21. Aparelho de acordo com a reivindicação 12, caracterizado pelo fato de que compreende meios (20) para alimentar monômeros líquidos e/ou componentes catalíticos ao dito laço de circulação (R).

FIG. 1