



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

(11) PI 0812074-9 B1



(22) Data do Depósito: 22/05/2008

(45) Data de Concessão: 16/04/2019

(54) Título: PROCESSO E APARELHO PARA INTRODUIR UM PÓ CATALÍTICO EM UM REATOR DE POLIMERIZAÇÃO

(51) Int.Cl.: B01J 8/00; C08F 2/34.

(30) Prioridade Unionista: 01/06/2007 EP 07 109399.1; 04/06/2007 US 60/933,076.

(73) Titular(es): BASELL POLYOLEFINE GMBH.

(72) Inventor(es): LUCIANO MICHIELIN (FALECIDO); PIER LUIGI DI FEDERICO; LUCIANO DI NARDO.

(86) Pedido PCT: PCT EP2008056339 de 22/05/2008

(87) Publicação PCT: WO 2008/145601 de 04/12/2008

(85) Data do Início da Fase Nacional: 30/11/2009

(57) Resumo: PROCESSO E APARELHO PARA INTRODUIR UM PÓ CATALÍTICO EM UM REATOR DE POLIMERIZAÇÃO A presente invenção refere-se a um processo para introduzir um pó catalítico em um reator de polimerização compreendendo: 5 a) medir o pó catalítico por meio de uma válvula rotativa compreendendo um estator, um rotor e meios de vedação dispostos entre o dito estator e o dito rotor; b) transferir uma quantidade medida do pó catalítico da dita válvula rotativa para um reator de polimerização; sendo que o processo compreende, adicionalmente, as etapas de: c) alimentar um composto de descarga em um ou mais conduites internos dispostos no rotor da dita válvula rotativa; d) descarregar o pó catalítico para fora dos os ditos meios de vedação.

Relatório Descritivo da Patente de Invenção para **"PROCESSO E APARELHO PARA INTRODUIR UM PÓ CATALÍTICO EM UM REATOR DE POLIMERIZAÇÃO"**.

A presente invenção refere-se a um processo para a polimerização de olefina e, mais especificamente, um processo para alimentar um pó catalítico em um reator de polimerização de olefina. Em particular, a invenção refere-se a um processo para dosar e introduzir um pó de um componente catalítico, de preferência um catalisador baseado em cromo, em um reator de polimerização por meio de uma válvula rotativa de medição de um traçado peculiar.

Catalisadores de polimerização baseados em cromo, também denominados catalisadores Phillips, foram usados com sucesso durante décadas na produção de (co)polímeros de etileno. Os catalisadores Phillips são geralmente preparados quando se coloca um composto de cromo em contato com um suporte inorgânico, e subsequentemente calcinando o dito suporte a uma temperatura de 350 a 950°C. O óxido de alumínio, fosfato de alumínio ou sílica podem ser usados como o suporte inorgânico, que pode ser impregnado com uma solução contendo cromo, tal como nitrato de cromo (III) ou acetato de cromo (III) em água ou metanol. Posteriormente, o solvente é evaporado e o suporte impregnado é ativado sob condições oxidantes, por exemplo, em uma atmosfera contendo oxigênio, a 400 até 1000°C para gerar a espécie (VI) de cromo: esta etapa de calcinação converte cromo tendo uma valência mais baixa do que 6 em cromo hexavalente Cr(VI). Consequentemente, os catalisadores Phillips contêm uma quantidade alta de cromo no estado hexavalente: infelizmente, cromo (VI) provou ser altamente tóxico, e alguns rejeitos contendo Cr(VI) são considerados carcinogênicos. Além disso, antes de descartar os rejeitos contendo Cr(VI), é obrigatório converter a espécie de Cr(VI) em espécie de cromo não-tóxico a uma valência mais baixa (geralmente, espécie trivalente ou divalente).

Devido às razões acima, pós catalíticos baseados em cromo devem ser gerenciados com uma alta cautela, especialmente nas etapas industriais relativas a dosagem e alimentação do pó catalítico no reator de

polimerização, com o objetivo de assegurar um alto nível de segurança para todos os operadores envolvidos no funcionamento regular de uma instalação de polimerização e sua manutenção. É bem conhecido na técnica o uso de válvulas rotativas para dosar e liberar uma quantidade apropriada de um pó catalítico a um reator de polimerização. Muitos tipos diferentes de válvulas rotativas e aparelhos de medição foram descritos em patentes e na literatura.

O documento US 4.764.056 descreve um aparelho de medição descontínua para introduzir uma substância em pó de fluxo livre de um modo controlado em um espaço sob pressão, tal como um reator de polimerização. Este aparelho de medição compreende um eixo, que pode ser girado alternativamente em 180° , tendo duas cavidades que estão localizadas em lados opostos e absorvem o pó catalítico no lado voltado para a unidade de reservatório do catalisador e, após rotação, libera o mesmo no lado voltado para uma unidade terminal, disposta em jato com a parede do reator de polimerização. A unidade terminal, que recebe o catalisador a ser medido, é uma cavidade cilíndrica, na forma de bocal em direção ao espaço da reação e vedada por meio de anéis de vedação e uma gaxeta de vedação. A unidade terminal compreende um fuso que está disposto concentricamente com proporção à cavidade cilíndrica e é capaz de produzir movimentos semelhantes a batidas. Uma quantidade do pó catalítico correspondente ao volume de depressão e a frequência rotacional do eixo é medida no reator por meio de movimento alternativo do dito fuso e por meio de um gás inerte pressurizado.

O documento EP 157584 descreve um meio e um processo para introduzir um pó cataliticamente ativo em um reator de leito fluidizado. Este meio compreende um recinto de armazenagem adaptado para alimentar o pó catalítico em um meio de medição, o meio de medição sendo capaz de comunicar-se sequencialmente com dito recinto de armazenagem e com uma câmara intermediária, disposta a montante do reator de leito fluidizado. A câmara intermediária é colocada abaixo do meio de medição para receber diretamente o pó liberado pelo último. O meio de medição é de preferência à prova de gás sob a pressão existente a montante e a jusante, e permite uma

liberação periódica de um volume medido do pó catalítico na câmara intermediária. O meio de medição é do tipo rotativo e compreende pelo menos uma cavidade que pode comunicar-se alternativamente com o recinto de armazenagem e com a câmara intermediária, esta cavidade tendo a forma
5 de um cone truncado com um diâmetro de sua base compreendido entre 0,5 e 10 vezes sua altura.

O documento EP 628 343 refere-se a um processo para introduzir um sólido em um reator com o auxílio de um recinto de alimentação conectado ao reator através de um tubo de injeção. O sólido é introduzido no
10 recinto de alimentação, sendo que a maior dele assenta em repouso, e sucessivamente é introduzido um gás tangencialmente à parede do dito recinto de alimentação, de modo a colocar em suspensão o sólido formando uma suspensão do sólido arrastado pelo gás no tubo de injeção. A válvula rotativa usada para introduzir o sólido no recinto de alimentação compreende uma
15 cavidade, que pode comunicar-se alternativamente com a parte mais baixa de armazenagem do sólido e com o topo do recinto de alimentação. Dita válvula rotativa também pode ser a descrita em EP 157584.

As válvulas rotativas descritas nos documentos do estado da técnica acima compreendem um sistema de vedação tendo a função de
20 manter, durante a operação de dosagem, o pó catalítico em um ambiente na pressão desejada, e também de prevenir que o pó catalítico se espalhe para fora da válvula rotativa.

Quando um processo de polimerização de olefina é realizado na presença de um sistema de catalisador baseado em Cr, valores de pressão
25 altos, na faixa de 3 a 4,5 kpa (30 a 45 bar), devem ser mantidos em todos os equipamentos objetivados para fornecer uma medição do pó catalítico. Assim, os meios de vedação da válvula de medição precisam garantir os ditos valores de pressão no interior da válvula. No entanto, os anéis de vedação da válvula são submetidos a desgaste e consumo causados pela rotação
30 periódica do rotor e sua fricção contra o estator, de modo que a eficácia de vedação diminui com o tempo e pequenas quantidades de pó granular podem passar através dos anéis de vedação, espalhando, assim, para fora da

válvula na atmosfera livre. Esta ocorrência é altamente perigosa no caso de um pó catalítico baseado em cromo, uma vez que a espécie de Cr (VI) pode contaminar os operadores que estão trabalhando na instalação de polimerização.

5 Poderia ser grandemente desejável, quando se alimenta o catalisador baseado em cromo em um reator de polimerização, fazer uso de uma válvula rotativa munida com meios capazes de captar o pó catalítico eventualmente passando através dos anéis de vedação, assim transferindo o pó catalítico para fora do contato prejudicial com os operadores.

10 Consequentemente é o primeiro objetivo da presente invenção um processo para introduzir um pó catalítico em um reator de polimerização compreendendo:

a) medir o pó catalítico por meio de uma válvula rotativa compreendendo um estator, um rotor e meios de vedação dispostos entre
15 dito estator e dito rotor;

b) transferir a quantidade medida do pó catalítico da dita válvula rotativa para um reator de polimerização;
o processo compreendendo ainda as etapas de:

c) alimentar um composto de descarga em um ou mais
20 conduítes internos dispostos no rotor da dita válvula rotativa;

d) descarregar o pó catalítico para fora do os ditos meios de vedação.

O processo da presente invenção pode ser explicado com sucesso para introduzir um pó catalítico em um reator de polimerização operado tanto em uma fase gasosa como uma fase líquida. Por meio da válvula
25 rotativa deste modo descrita, um pó catalítico potencialmente perigoso, tal como um catalisador de polimerização baseado em cromo, pode ser precisamente e seguramente medida no reator de polimerização, sem qualquer risco para a saúde dos operadores da instalação. No entanto, o processo da
30 invenção também pode ser explicado para a medição de uma grande variedade de catalisadores de polimerização altamente ativos, a invenção não estando limitada ao uso de catalisadores Phillips. Todos os catalisadores de

polimerização conhecidos, apropriados para um processo de polimerização de olefina, podem ser levados em conta, o único pré-requisito a ser satisfeito sendo alimentar o catalisador na forma de um pó. Os ditos catalisadores são de preferência usados em uma forma suportada, por exemplo, em materiais de suporte, como óxidos inorgânicos (por exemplo, óxido de magnésio ou sílica), cloreto de magnésio, etóxido de magnésio.

O pó catalítico pode também ser um catalisador contendo um metal de transição pertencente ao grupo IV, V ou VI da Classificação Periódica de Elementos, como titânio, vanádio, zircônio ou háfnio. Ele pode ser em particular um catalisador do tipo Ziegler-Natta contendo os metais de transição mencionados acima em uma forma halogenada. De preferência, o componente sólido de Ziegler-Natta compreende um composto de tetracloreto de titânio suportado em um cloreto de magnésio. O catalisador sólido também pode ser um catalisador híbrido compreendendo pelo menos dois catalisadores de polimerização diferentes, o primeiro componente sendo um catalisador de polimerização baseado em um complexo de monociclopentadienila de um metal dos grupos 4 a 6 da Tabela Periódica, o segundo componente sendo um catalisador de polimerização baseado no componente ferro tendo um ligante tridentado.

O pó catalítico é de preferência um catalisador Phillips baseado em um óxido de cromo suportado em um óxido refratário, tal como sílica, e ativado por um tratamento térmico. Estes catalisadores consistem de trióxido de cromo (VI), quimicamente fixado em sílica-gel. Estes catalisadores são produzidos sob condições oxidantes aquecendo as sílicas-géis que foram dopadas com sais de cromo (III) (precursor ou pré-catalisador). Durante este tratamento térmico, o cromo(III) oxida para cromo (VI), o cromo (VI) é fixado e o grupo hidroxila de sílica-gel é eliminado como água.

O projeto particular da válvula rotativa de acordo com a invenção permite obter uma remoção contínua do pó catalítico eventualmente passando através dos meios de vedação da válvula. Em particular, um composto inerte de descarga fluindo para o interior da válvula capta o pó e o transporta para um sistema de coleta colocado fora da válvula rotativa. Do

- dito sistema de coleta, o pó pode ser facilmente transferido a uma etapa de
tratamento sucessiva, onde o catalisador baseado em cromo é tornado ino-
fensivo reduzindo a espécie de Cr (VI) para espécie de cromo não-tóxico a
uma valência mais baixa (geralmente, espécie trivalente ou divalente).

5 De acordo com a presente invenção, o composto de descarga
fluindo para o interior da válvula rotativa pode ser qualquer composto, que é
inerte para o pó catalítico. Ele pode ser alimentado à válvula rotativa em um
estado gasoso ou líquido. De qualquer modo, o composto de descarga é de
preferência selecionado no grupo dos compostos inertes mais comumente
10 usados em um reator de polimerização de olefina, isto é, nitrogênio e C₂-C₈
alcanos. O composto de descarga é de preferência selecionado de nitrogê-
nio, propano, isopentano, hexano, ciclo-hexano.

- A alimentação do composto de descarga dragando o pó catalíti-
co permite fazer uso da válvula rotativa eficientemente durante um longo
15 tempo sem a necessidade de uma desmontagem periódica da válvula em si:
isto representa uma grande vantagem com proporção às modalidades da
técnica anterior para uma válvula rotativa de medição, sendo que o escapa-
mento de catalisadores de cromo para além dos meios de vedação requer
periodicamente uma desmontagem completa da válvula rotativa a fim de
20 limpar corretamente as partes internas. De acordo com a modalidade da in-
venção, as partes internas da válvula de rotação podem ser mantidas limpas
durante um longo período sem uma desmontagem periódica da válvula.

- No processo de acordo com a presente invenção, as etapas b) e
d) descritas acima são operadas simultaneamente. Além disso, a etapa c) e
25 etapa d) definidas acima são de preferência operadas em um modo contí-
nuo.

A disposição estrutural da válvula rotativa compreende um rotor,
um estator e meios de vedação dispostos entre dito estator e dito rotor. O
rotor da válvula compreende:

30 - um ou mais recessos para coletar e medir o pó catalítico;

- um ou mais conduítes internos dispostos juntos à sua direção axial, os ditos conduítes internos estando em comunicação com câmaras situadas na proximidade dos meios de vedação da válvula.

5 Dependendo do tipo de catalisador, a quantidade de pó catalítico medida saindo da válvula rotativa pode ser opcionalmente transferida para uma etapa de ativação catalítica, antes da alimentação sucessiva ao reator de polimerização.

10 Na etapa b) a quantidade medida de pó catalítico é continuamente transferida ao reator de polimerização por meio de um transportador gasoso ou líquido. Dito transportador é de preferência nitrogênio ou propano gasoso quando um catalisador Phillips é transferido, enquanto é de preferência propano quando um pó catalítico Ziegler-Natta é transferido para o reator de polimerização.

15 A presente invenção será, depois, descrita em mais detalhe com referência aos desenhos anexados, que são ilustrativos e não limitativos do escopo da invenção.

A figura 1 é uma vista esquemática da válvula rotativa da presente invenção, tomada junto da seção paralela aos eixos geométricos do rotor.

20 A figura 2 é uma vista esquemática da válvula rotativa da presente invenção, tomada junto de uma seção perpendicular aos eixos geométricos do rotor.

25 A figura 3 mostra uma primeira modalidade do processo da invenção, onde um catalisador baseado em cromo é medido e introduzido em um reator de polimerização em fase gasosa por meio da válvula rotativa das figuras 1 e 2.

30 A figura 4 mostra uma segunda modalidade do processo da invenção, onde um pó catalítico Ziegler-Natta é medido e introduzido em um reator de polimerização em fase gasosa por meio da válvula rotativa das figuras 1 e 2.

A figura 1 mostra a medição de um catalisador baseado em cromo por meio de uma válvula rotativa de acordo com a invenção, que é

capaz de descarregar para fora o pó catalítico eventualmente passando através dos meios de vedação.

A válvula rotativa compreende, como elementos constituintes, um rotor 1 tendo uma forma substancialmente cilíndrica, que pode ser girado em torno de seus eixos geométricos, um estator 2 circundando dito rotor 1, meios de vedação 3 compreendendo uma sequência de anéis de vedação 4 encaixados entre dito rotor 1 e dito estator 2.

A porção superior do estator 2 compreende um primeiro canal 5 capaz de receber o catalisador sólido vindo de um tanque de armazenagem de catalisador, tal como um tambor catalítico ou uma tremonha de catalisador. Do mesmo modo, uma porção de fundo do estator 2 compreende um segundo canal 6, capaz de liberar a quantidade medida de pó catalítico ao equipamento a jusante, por exemplo um vaso de ativação catalítica ou um reator de polimerização.

Na modalidade da figura 1, o rotor 1 é obtido com dois recessos 7a e 7b, simetricamente dispostos com proporção aos eixos geométricos do rotor. O rotor 1 é submetido, com uma frequência estabelecida, a uma rotação igual a um ângulo de 180° , de modo que os recessos 7a e 7b estão mutuamente localizados em correspondência ao canal 5 ou canal 6: como uma consequência, quando o recesso 7a é carregado com o pó catalítico vindo do canal 5, o outro recesso 7b é esvaziado, devido a queda do pó por gravidade no canal 6.

A quantidade de pó catalítico que é medido e transferido na unidade de tempo depende do tamanho dos recessos 7a e 7b, e acima de tudo, na frequência rotacional do rotor 1.

Os meios de vedação 3 compreendem uma sequência dupla de anéis de vedação 4 para isolar o ambiente externo das condições de operação existentes no interior da válvula. Na figura 1, os anéis de vedação 4a, 4b, 4c estão dispostos no lado esquerdo, enquanto os anéis de vedação 4d, 4e, 4f estão dispostos no lado direito com respeito aos recessos 7a e 7b.

Cada anel de vedação 4a, 4b, 4c, 4d, 4e, 4f é um lubroanel de baixa fricção carregado com PTFE (politetrafluoroetileno).

A válvula rotativa compreende também mancais 8a e 8b interfaceando o rotor 1 e estator 2 em um lado da válvula, e mancais 9a e 9b e vedação interfaceando o rotor 1 e estator 2 no outro lado da válvula.

5 O rotor 1 é ainda munido com dois conduítes internos 10a e 10b, que são orientados junto à direção dos eixos geométricos do rotor e atravessam do comprimento do rotor 1, como mostrado na figura 1.

Devido aos altos valores de pressão de cerca de 2,5 a 4,5 kpa (25 a 45 bar), existentes nos canais 5, 6 e recessos 7a, 7b quando medindo um pó catalítico de polimerização, e também devido ao alto grau de desgaste afetando os anéis de vedação 4 (rotação frequente do rotor 1 e consequente fricção contra o estator 2), pequenas quantidades de catalisador de cromo podem superar os anéis de vedação 4 e alcançar as câmaras anulares 11 e 12, indicadas na figura 1.

De acordo com o processo da invenção, um composto de descarga inerte é alimentado junto aos conduítes internos 10a e 10b do rotor 1, os ditos conduítes internos 10a e 10b estando em comunicação com as câmaras 11 e 12, colocadas na proximidade dos anéis de vedação 4. Como uma consequência, o pó catalítico eventualmente presente nas câmaras anulares 11 e 12 é captado pelo fluxo do composto de descarga e descarregado para fora das câmaras anulares 11 e 12.

O ponto de entrada do dito composto de descarga pode ser colocado em correspondência do mancal 8a, ou alternativamente, de mancal 8b: os mancais 8a e 8b são livres de vedação, permitindo assim a alimentação contínua do composto de descarga e sua penetração na câmara anular 11. O pó catalítico captado do composto de descarga é removido da câmara anular 11 e é arrastado junto aos conduítes internos 10a e 10b. A saída dos conduítes internos 10a e 10b converge na câmara anular 12, onde o composto de descarga inerte capta o pó catalítico adicional, se presente ali.

Os mancais 9a e 9b são ambos fornecidos com um meio de vedação, de modo que o composto de descarga com o pó arrastado é forçado a entrar nos canais 13a, 13b no interior do rotor 1 e sucessivamente flui através da saída do canal 14. O pó catalítico captado deixa a válvula rotativa

pelo canal de saída 14 e pode ser transferido para um tanque de coleta, antes de uma etapa de tratamento torná-lo inofensivo.

A figura 2 mostra a válvula rotativa da figura 1 junto a uma seção AA', que é perpendicular aos eixos geométricos do rotor. O rotor 1 gira dentro do alojamento do estator 2 e por meio dos recessos 7a e 7b opera a medição e transferência do pó catalítico. O canal 5 recebe o pó catalítico de um tanque de armazenagem de catalisador, enquanto o canal 6 libera a quantidade medida de pó catalítico para o equipamento a jusante.

Como realçado na figura 2, os conduítes internos 10a, 10b estão de preferência dispostos no rotor 1 de acordo com uma posição simétrica com proporção aos recessos 7a, 7b.

A figura 3 mostra uma modalidade em que um pó catalítico de cromo é medido e introduzido em um reator de polimerização na fase gasosa por meio da válvula rotativa das figuras 1 a 2.

De acordo com a figura 3, um componente catalítico sólido consistindo em um trióxido de cromo (VI), quimicamente fixado em sílica é primeiramente medido por meio da válvula rotativa da presente invenção e então transferido e introduzido em um reator de leito fluidizado para a polimerização de etileno.

O componente catalítico sólido é armazenado na forma de um pó no interior de uma tremonha de catalisador 21 sob uma atmosfera inerte: o diâmetro médio do pó pode estar na faixa de 5 μm a 250 μm . O catalisador pode ser armazenado sob uma atmosfera inerte em uma forma de um pó seco, substancialmente livre de líquido.

A pressão na tremonha 21 é de preferência ajustada em valores altos, na faixa 3 a 4,5 kpa (de 30 a 45 bar), maior do que a pressão existente no reator de polimerização, em uma faixa de cerca de 1,5 a 3 kpa (15 a 30 bar), de modo a favorecer a transferência do pó catalítico no reator devido ao gradiente de pressão, sem incorrer no uso de qualquer bomba ou compressor junto da linha de alimentação do pó catalítico.

De acordo com a modalidade da figura 3, um pó catalítico de cromo é continuamente alimentado no reator de polimerização 30, sem

qualquer risco dos operadores da instalação entrarem em contato com o pó catalítico perigoso.

5 A válvula rotativa 22 é colocada abaixo da tremonha de catalisador 21 para receber diretamente o pó liberado pela última e opera uma medição periódica de um volume de pó catalítico. Os dois recessos presentes no interior do rotor da válvula 22, descritos nas figuras 1 a 2, são capazes de comunicar-se sequencialmente com a parte de fundo da tremonha de catalisador 21 e com a entrada da linha de transferência 23.

10 Como descrito em conexão com a figura 1, a válvula rotativa 22 compreende uma sequência dupla de anéis de vedação capazes de manter o valor alto de pressão, como requerido pela operação de alimentação, nos canais 5, 6 e nos recessos 7a, 7b. Um composto inerte de descarga é continuamente alimentado pela linha 24 nos conduítes internos do rotor, e capta o pó catalítico de cromo, passando eventualmente através dos anéis de vedação. O composto de descarga enriquecido de pó catalítico é então remo-
15 vido para fora da válvula rotativa 22, sucessivamente transportado pela linha 25 para o tanque de coleta de pó 26. O pó catalítico é sucessivamente passado pela linha 27 do tanque de coleta 26 para uma etapa de tratamento peculiar, objetivada para tornar inofensiva a espécie de cromo (VI).

20 A linha de transferência 23 conecta a válvula rotativa 22 com a linha 28 para alimentar o pó catalítico ao reator de polimerização. Um fluxo de um transportador gasoso ou líquido entra continuamente na linha de alimentação 28 pela válvula de controle 29: conseqüentemente, o pó catalítico é continuamente transportado para o reator de leito fluidizado 30 pelo fluxo
25 do dito transportador gasoso ou líquido. A válvula de controle 29 tem a função de ajustar a taxa de fluxo do transportador catalítico na linha de alimentação 28. O transportador catalítico é convenientemente selecionado entre os compostos inertes mais comumente usados em um processo de polimerização de olefina, tal como nitrogênio e C₂-C₈- alcanos. Quando se usa um
30 catalisador baseado em cromo como o catalisador de polimerização, o transportador catalítico da linha 28 é de preferência selecionado de nitrogênio ou propano gasoso.

O reator de leito fluidizado 30 para a polimerização de etileno compreende um leito fluidizado 31 de partículas poliméricas em desenvolvimento, uma grade de fluidização 32 e uma zona de redução de velocidade 33. A zona de redução de velocidade 33 é geralmente de diâmetro aumentado comparado ao diâmetro do leito fluidizado 31 do reator. Como dito, o pó catalítico entra no reator 30 pela linha 28, enquanto um composto de alumínio, como o ativador catalítico, é alimentado ao reator 30 pela linha 34. No caso de uma polimerização de olefina por meio de um catalisador Phillips, o ativador da linha 34 é de preferência tri-hexil-alumínio.

A corrente gasosa que deixa o topo da zona de redução de velocidade 33 é transferida pela linha de reciclo 35 para um separador de gás/sólido 36, tal como um ciclone, para remover as partículas mais finas da corrente de reciclo gasosa. A corrente gasosa que deixa o topo do separador 36 é transportada pela linha 37 para um compressor 38 e então para um trocador de calor 39. A linha de reciclo 37 é equipada com uma linha 40 para alimentar etileno, comonômeros opcionais, hidrogênio como um regulador do peso molecular, e os gases inertes de polimerização, tal como nitrogênio ou propano. No caso de produção de copolímeros de etileno, os comonômeros são de preferência 1-butenos e/ou 1-hexenos.

Ao passar através do trocador de calor 39, a corrente gasosa é resfriada e então alimentada ao fundo do reator de leito fluidizado 30 através da grade de distribuição 32. Deste modo, o gás fluindo de modo ascendente mantém continuamente o leito de partículas poliméricas em condições de fluidização.

O polímero produzido é descarregado da parte mais baixa do leito fluidizado 31 pela linha 41 e é passado para um separador de sólido/gás 42, a fim de remover a maior parte de gás do polímero descarregado. A mistura de gás é realimentada à linha de reciclo 37 pela linha 43, enquanto o polímero desgaseificado é enviado pela linha 44 para o equipamento a jusante, tal como vaporização, secagem e extrusão (não-mostrados).

Na modalidade mostrada na figura 4, um componente catalítico Ziegler-Natta é medido pela válvula rotativa 52 da presente invenção antes

da alimentação a um reator de polimerização de olefina. O componente catalítico compreende um composto de tetracloreto de titânio suportado em um cloreto de magnésio.

Estas partículas de catalisador são armazenadas na forma de um pó no interior da tremonha de catalisador 51 sob uma atmosfera inerte. O catalisador pode ser armazenado em uma forma de um pó seco, substancialmente livre de líquido.

A válvula rotativa 52 é colocada abaixo da tremonha de catalisador 51 para receber diretamente o pó liberado pela última e opera uma liberação periódica de um volume medido de pó catalítico para a linha de transferência 53. Como mostrado em conexão com a figura 1, um composto inerte de descarga é continuamente alimentado pela linha 54 aos conduítes internos da válvula rotativa 52, e capta o pó catalítico eventualmente superando os anéis de vedação da válvula. O composto de descarga que arrasta o pó catalítico é então transportado para fora da válvula rotativa 52 e é então transferido pela linha 55 para o tanque de coleta de pó 56.

A linha de transferência 53 conecta a válvula rotativa 52 com uma linha 57 para alimentar o pó catalítico a um vaso de ativação catalítica 59. Um fluxo de um transportador gasoso ou líquido entra continuamente na linha 57 pela válvula de controle 58: conseqüentemente, o pó catalítico é continuamente transportado para o vaso de ativação 59 pelo fluxo do dito transportador gasoso ou líquido. O dito transportador gasoso ou líquido é convenientemente selecionado entre os compostos inertes mais comumente usados em um processo de polimerização de olefina, tal como nitrogênio ou C_2-C_8 alcanos. Quando se mede um pó catalítico Ziegler-Natta, o transportador da linha 57 de alimentação é de preferência propano líquido.

Um composto de organo-alumínio, de preferência tri-etil-alumínio, como o ativador catalítico é alimentado pela linha 60 ao vaso de ativação 59. Opcionalmente, um composto doador de elétron pode ser alimentado ao vaso de ativação 59 pela linha 61. Uma vez ativadas, as partículas de catalisador são por conseguinte retiradas do vaso 59 e alimentadas pela linha 62 a um reator de leito fluidizado 63.

O reator de leito fluidizado 63 é munido com um laço R especial para a recirculação contínua das partículas sólidas no interior do reator: este reator é descrito detalhe no Pedido Internacional dos requerentes PCT/EP2006/068935.

5 O reator de leito fluidizado 63 compreende um leito fluidizado 64 de polímero, uma grade de fluidização 65 e uma zona de redução de velocidade 66. A zona de redução de velocidade 66 é geralmente de diâmetro aumentado comparado ao diâmetro da porção de leito fluidizado do reator. O leito polimérico é mantido em um estado de fluidização por um fluxo ascen-
10 dente de gás alimentado através da grade de fluidização 65 colocada na porção de fundo do reator.

O gás que deixa o topo da zona de redução de velocidade 66 pode compreender, além de monômeros não reagidos, também gases inertes condensáveis, tal como alcanos, bem como gases inertes não condensáveis,
15 tal como nitrogênio. As partículas poliméricas mais finas arrastadas pelo gás são removidas no separador de gás/sólido 67. Monômeros compostos, reguladores de peso molecular, e gases inertes opcionais são alimentados na linha de gás de reciclo pela linha M colocada a montante do compressor 68.

A mistura de gás de reciclo é comprimida pelo compressor 68, e
20 resfriada pelo trocador de calor 69. Ao passar através do aquecedor de calor 69, a corrente gasosa é resfriada a fim de dissipar o calor da reação e então transferida pela linha 70 para o fundo do reator de leito fluidizado, abaixo da grade de distribuição de gás 75.

O reator de leito fluidizado 63 é munido com um reciclo pneumá-
25 tico de polímero por meio de um laço de circulação, indicado com referência R, conectando a grade de fluidização 65 a uma região acima do leito polimérico 64.

A extremidade superior de um tubo vertical 71 é conectada à grade de fluidização 65, enquanto sua extremidade inferior é conectada ao
30 laço de recirculação R. A grade de distribuição 65 tem de preferência uma forma cônica de modo tal que sua inclinação descendente na direção do tubo vertical 71 fomenta a entrada do pó polimérico no tubo 71 devido a gravi-

dade. A entrada do tubo 71 está de preferência localizada em uma posição central com proporção à grade de fluidização 65, como mostrado na figura 1.

Uma válvula de controle 72 é instalada na proximidade do tubo vertical 71 para ajustar a taxa de fluxo do polímero descarregado do reator 63 no conduíte de descarga 73. Válvulas de esfera segmentares ou válvulas do tipo rotativas concêntricas podem ser usadas como a válvula de controle 72. A descarga do polímero é realizada de modo contínuo, e a abertura da dita válvula de controle 72 é ajustada de modo a manter constante o nível de sólido no interior do reator de leito fluidizado 63. As partículas poliméricas não descarregadas através do conduíte de descarga 73 são continuamente recicladas na região superior do reator operando através do laço de circulação R.

Um "gás de impulso" é geralmente alimentado pela linha 74 na entrada do laço de circulação R, dito gás de impulso sendo o transportador gasoso que arrasta as partículas sólidas junto ao laço de circulação R. A válvula de controle 75 ajusta a taxa de fluxo do "gás de impulso" que entra no laço de circulação R. Dito gás de impulso pode vantajosamente ser tomado da linha de gás de reciclo do reator em um ponto a jusante do compressor 68, ou alternativamente, a jusante do trocador de calor 69.

A pressão operativa no reator de leito fluidizado 63 é mantida a valores convencionais geralmente compreendidos entre 1 e 3 kpa (10 e 30 bar), a temperatura estando compreendida entre 50 e 130°C.

É um segundo objetivo da presente invenção um aparelho para introduzir um pó catalítico em um reator de polimerização, o aparelho compreendendo:

- um tanque ou uma tremonha para a armazenagem do dito pó catalítico;
- uma válvula rotativa de medição compreendendo: um estator, um rotor, meios de vedação dispostos entre dito estator e dito rotor, e meios de descarga para a alimentação de um composto de descarga no interior do rotor da dita válvula;

- meios de transferência para transportar uma quantidade medida de pó catalítico a dito reator de polimerização.

Como mostrado na figura 1, os meios de descarga da válvula rotativa compreendem dois conduítes internos 10a e 10b dispostos no rotor 1 junto à sua direção axial. Os conduítes internos 10a e 10b estão em comunicação com as câmaras anulares 11 e 12, situadas na proximidade dos anéis de vedação 4.

Os meios de vedação 4 compreendem uma sequência de lubro-anéis de baixa fricção carregados com politetrafluoroetileno (PTFE).

10 O processo e aparelho para alimentar um pó catalítico da invenção não estão limitados a um processo de polimerização realizado em uma fase aquosa, mas pode ser aplicado com sucesso ao processo em fase líquida para a polimerização de olefina, tal como uma polimerização em solução. Neste caso, o composto de descarga fluindo para o interior da válvula rotativa é um composto líquido, que é inerte para o pó catalítico, de preferência selecionado de propano, isopentano, ciclo-hexano. Por exemplo, na polimerização em solução de propileno, o composto de descarga é de preferência ciclo-hexano, que é usado como o diluente de polimerização.

20 As α -olefinas que podem ser polimerizadas têm a fórmula $\text{CH}_2=\text{CHR}$, onde R é hidrogênio ou um radical hidrocarboneto tendo 1 - 12 átomos de carbono. Exemplos de polímeros que podem ser obtidos são:

- polietilenos de alta densidade (HDPEs tendo densidades relativas mais altas do que 0,940) incluindo homopolímeros de etileno e copolímeros de etileno com α -olefina tendo 3 a 12 átomos de carbono;

25 - polietilenos lineares em baixa densidade (LLDPEs tendo densidades relativas mais baixas do que 0,940) e de muito baixa densidade e ultra baixa densidade (VLDPEs e ULDPEs tendo densidades relativas mais baixas do que 0,920 caindo para 0,880) consistindo em copolímeros de etileno com uma ou mais α -olefinas tendo 3 a 12 átomos de carbono;

30 - terpolímeros elastoméricos de etileno e propileno com proporções menores de 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 do que 85% em peso;

- copolímeros de propileno e α -olefinas isotáticos, tal como 1-butenos, com um teor de α -olefina de até 30% em peso;

- polímeros de propileno resistentes ao impacto obtidos pela 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 do que 70% em peso de unidades derivadas de propileno.

Quando o pó catalítico usado no processo da invenção consiste em catalisadores Phillips, materiais de suporte apropriados são compostos inorgânicos, especialmente óxidos porosos tal como SiO_2 , Al_2O_3 , MgO , ZrO_2 , B_2O_3 , CaO , ZnO ou misturas destes óxidos.

Os materiais de suporte de preferência demonstram um tamanho de partícula entre 1 e 300 μm , de preferência de 30 a 70 μm . Exemplos de suportes particularmente os ditos são sílicas-géis e géis de aluminossilicato, de preferência os da fórmula $\text{SiO}_2 \cdot x\text{Al}_2\text{O}_3$, em que x permanece para uma faixa de números de 0 a 2, de preferência de 0 a 0,5; assim, estes são aluminossilicatos ou dióxido de silício. Tais produtos estão disponíveis comercialmente, por exemplo como Silica Gel 332 vendido por Grace.

A dopagem do suporte catalítico com o componente ativo contendo cromo de preferência ocorre de uma solução ou, no caso de compostos voláteis, da fase de vapor. Compostos de cromo apropriados são óxido de cromo (VI), sais de cromo tais como nitrato de cromo (III) e acetato de cromo (III), compostos complexos tais como acetilacetato de cromo (III) ou hexacarbonil cromo, ou alternativamente compostos organometálicos de cromo tais como bis (ciclopentadienil) cromo (II), ésteres crômicos orgânicos ou bis(aren)cromo (0). De preferência, usa-se nitrato de Cr (III).

O suporte é geralmente carregado contatando o material de suporte, em um solvente, com um composto de cromo, removendo o solvente e calcinando o catalisador a uma temperatura de 400° a 1100°C. O material de suporte pode, para este fim, ser colocado em suspensão em um solvente ou em uma solução do composto de cromo.

Além do componente cromífero ativo, outras substâncias de dopagem podem ser aplicadas ao sistema de suporte. Exemplos de substâncias de dopagem apropriadas são compostos de boro, flúor, alumínio, silício, fósforo e titânio.

Estas substâncias de dopagem são substancialmente aplicadas ao suporte junto dos compostos de cromo, mas podem alternativamente ser aplicadas ao suporte em uma etapa separada antes ou após a aplicação de cromo.

Exemplos de solventes apropriados para uso quando se dopa o suporte são água, álcoois, cetonas, éteres, ésteres e hidrocarbonetos, metanol sendo particularmente apropriado.

A concentração da solução de dopagem é geralmente de 0,1 a 200, de preferência de 1 a 50 gramas do composto de cromo por litro de solvente.

A proporção em peso dos compostos de cromo para o suporte durante a aplicação é geralmente de 0,001:1 a 200:1, de preferência de 0,005:1 a 100:1.

De acordo com uma modalidade do processo da invenção, o catalisador de cromo é preparado adicionando pequenas quantidades de MgO e/ou ZnO no pré-catalisador inativo e subsequentemente ativando esta mistura de modo convencional. Esta medida aperfeiçoa as propriedades eletrostáticas do catalisador.

Durante a ativação, o pré-catalisador seco é calcinado em temperatura entre 400° e 1100°C C, por exemplo, em um reator de leito fluidizado em uma atmosfera oxidante contendo oxigênio. O resfriamento ocorre, de preferência, sob uma atmosfera de gás inerte a fim de prevenir a adsorção de oxigênio. Também é possível realizar esta calcinação na presença de

compostos de flúor, tal como hexafluorossilicato de amônio, meio pelo qual a superfície catalítica é modificada com átomos de flúor.

A calcinação do pré-estágio de preferência ocorre em um leito fluidizado em fase de vapor. De acordo com uma modalidade preferida, a
 5 mistura é primeiramente aquecida em de 200°C a 400°C, de preferência de 250°C a 350°C, com fluidização da mesma por gás inerte puro (de preferência nitrogênio), que é subsequentemente substituído por ar, onde a mistura é aquecida na temperatura final desejada. A mistura é mantida na temperatura final durante um período de 2 a 20 horas e, de preferência, de 5 a 15 horas,
 10 após o que o fluxo de gás é conduzido de volta ao gás inerte, e a mistura é resfriada.

Quando o pó catalítico usado no processo da invenção consiste em um componente catalítico Ziegler-Natta, é dada ainda outra informação acerca deste tipo de sistema catalítico. Um sistema de catalisador Ziegler-
 15 Natta compreende os catalisadores obtidos pela reação de um composto de metal de transição dos grupos 4 a 10 da Tabela Periódica de Elementos (nova notação) com um composto organometálico dos grupos 1, 2 ou 13 da Tabela Periódica de Elementos.

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

Compostos organometálicos preferidos são os compostos de organo-Al e, em particular, compostos de Al-alquila. O composto de Al-
 30 alquila é de preferência selecionado dentre os compostos de triálquil alumínio tais como por exemplo trietilalumínio, tri-isobutilalumínio, tri-n-butilalumínio, tri-n-hexilalumínio, tri-n-octilalumínio. Também é possível usar

halogenetos de alquilalumínio, hidretos de alquilalumínio ou sesquicloreto de alquilalumínio, tais como AlEt_2Cl e $\text{Al}_2\text{Et}_3\text{Cl}_3$ opcionalmente em mistura com os ditos compostos de triálquil alumínio.

5 Catalisadores ZN com alto rendimento particularmente apropriados são os em que o composto de titânio é suportado sobre halogeneto de magnésio que é de preferência MgCl_2 .

Se for objetivada uma polimerização estereo específica de propileno ou alfa-olefinas superiores, compostos doadores de elétron interno (ID) podem ser adicionados na preparação catalítica: tais compostos são
10 geralmente selecionados dentre ésteres, éteres, aminas e cetonas. Em particular, prefere-se o uso de compostos pertencentes a 1,3-diéteres, ftalatos, benzoatos e succinatos. Outros aperfeiçoamentos podem ser obtidos usando, além do doador de elétron presente no componente sólido, um doador de elétron externo (ED) adicionado ao componente cocatalítico de alquil a-
15 lumínio ou ao reator de polimerização. Estes doadores de elétron externos podem ser selecionados dentre ésteres, cetonas, aminas, amidas, nitrilas, alcoxissilanos e éteres. Os compostos doadores de elétron (ED) podem ser usados sozinhos ou em misturas uns com os outros. De preferência, o composto ED é selecionado dentre éteres alifáticos, ésteres e alcoxissilanos.
20 Éteres preferidos são os éteres alifáticos $\text{C}_2\text{-C}_{20}$ e, em particular, os éteres cíclicos, de preferência tendo 3 a 5 átomos de carbono, tal como tetraidrofuran (THF), dioxano.

Ésteres preferidos são os ésteres alquílicos de ácidos carboxílicos alifáticos $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ e, em particular, ésteres alquílicos $\text{C}_1\text{-C}_8$ de ácidos monocarboxílicos alifáticos tal como acetato de etila, formiato de metila, formiato de etila, acetato de metila, acetato de propila, acetato de i-propila, acetato de n-butila, acetato de i-butila.

Os alcoxissilanos preferidos são da fórmula $\text{R}_a^1\text{R}_b^2\text{Si}(\text{OR}^3)_c$, onde a e b são números inteiros de 0 a 2, c é um número inteiro de 1 a 3 e a soma de $(a+b+c)$ é 4; R^1 , R^2 e R^3 são radicais alquila, cicloalquila ou arila
30 com 1-18 átomos de carbono. Particularmente preferidos são os compostos de silício em que a é 1, b é 1, c é 2, pelo menos um de R^1 e R^2 é seleciona-

do de grupos alquila, cicloalquila ou arila ramificados com 3 a 10 átomos de carbono e R^3 é um grupo alquila C_1 - C_{10} , em particular metila. Exemplos de compostos de silício preferidos são metilciclo-hexildimetoxissilano, difenildimetoxissilano, metil-1-butildimetoxissilano, diciclopentildimetoxissilano. Além disso, são também preferidos os compostos de silício em que a é 0, c é 3, R^2 é um grupo alquila ou cicloalquila ramificado e R^3 é metila. Exemplos de tais compostos de silício preferidos são ciclo-hexiltrimetoxissilano, t-butiltrimetoxissilano e texiltrimetoxissilano.

Os seguintes exemplos ainda ilustrarão a presente invenção sem limitar seu escopo.

EXEMPLOS

EXEMPLO 1

Preparação de um catalisador de cromo suportado

O suporte usado foi um suporte de SiO_2 granular tendo uma área de superfície (BET) de $320 \text{ m}^2/\text{g}$ e um volume de poro de $1,75 \text{ ml/g}$. Tal suporte está disponível comercialmente, por exemplo, de Grace sob a marca comercial Sylopol 332.

O suporte de SiO_2 granular acima foi contatado com uma solução de $Cr(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ em metanol, e após 1 hora o solvente foi removido por destilação sob pressão reduzida.

O produto intermediário resultante continha 0,2% em peso de cromo. Dito produto intermediário foi calcinado em um leito fluidizado em fase de vapor. A mistura foi antes de tudo aquecida para 300°C com fluidização da mesma por nitrogênio puro, que foi subsequentemente substituído por ar, onde a mistura foi aquecida até a temperatura final desejada de 700°C ser alcançada. A mistura foi mantida na temperatura final durante um período de 10 horas, após o que o gás foi conduzido de volta a nitrogênio e a mistura resfriada.

Um pó catalítico composto de partículas tendo um diâmetro médio em massa de $85 \mu\text{m}$ foi obtido.

Medição e alimentação do pó catalítico

A medição e alimentação do pó catalítico de cromo obtido são realizadas por meio da modalidade mostrada na figura 3.

5 O catalisador de cromo é armazenado em uma tremonha 21, como um pó seco, mantido a uma pressão de 3,5 kpa (35 bar) sob uma atmosfera de nitrogênio.

10 Como descrito em conexão com a figura 1, os dois recessos 7a e 7b, localizados no interior do rotor 1 da válvula, são capazes de comunicar-se sequencialmente com o fundo da tremonha 21 e com a entrada da linha de transferência 23, de modo que a válvula rotativa 22 recebe o pó catalítico vindo da tremonha 21 e opera uma medição periódica e transferência de um volume de pó catalítico.

15 Cada rotação de 180°C do rotor 1 da válvula 22 permite ter a medição e transferência de 25 gramas do pó catalítico indicado acima. Simultaneamente, durante a dita rotação do rotor, 100 gramas de nitrogênio como o composto de descarga da presente invenção, são alimentadas pela linha 24 aos conduítes internos 10a, 10b do rotor 1. Como explicado em conexão com a figura 1, dito composto de descarga capta o pó catalítico de cromo, que eventualmente passa através dos anéis de vedação da válvula rotativa. Dito fluxo de nitrogênio, assim enriquecido de pó catalítico, é transferido para fora da válvula rotativa 22 pela linha 25 para o tanque de coleta de pó 26. Sucessivamente, o pó catalítico é transportado para uma etapa de tratamento objetivada para tornar inofensivo a espécie (VI) de cromo. O catalisador medido pela válvula rotativa 22 e caindo por gravidade do recesso 20 7b flui junto à linha 23 e entra na linha 28, que é a linha de alimentação do catalisador ao reator de polimerização. Um segundo fluxo de nitrogênio, agindo como um transportador de catalisador, em uma quantidade de 100 kg/h, entra na linha de alimentação 28 pela válvula de controle 29, que tem a função de ajustar apropriadamente a taxa de fluxo de nitrogênio à linha de 25 alimentação 28. Consequentemente, dito transporte pneumático envolvido pelo fluxo de nitrogênio alimenta a quantidade desejada de pó catalítico ao reator de leito fluidizado 30.

Polimerização em fase gasosa

O reator de leito fluidizado 30 da figura 3 é usado para realizar a preparação de polietileno. A temperatura de polimerização é 112°C com uma pressão de 2,1 kpa (21 bar).

5 Tri-hexil-alumínio, como o ativador catalítico, é alimentado ao reator 30 pela linha 34.

A mistura de gás de reação é composta de (% vol): 56% de etileno, 0,23% de 1-hexeno, 2% de hexano, 41,77% de nitrogênio.

10 O polietileno produzido é descarregado da parte inferior do reator de leito fluidizado 30 pela linha 41 e é passado para um separador de sólido/gás 42, a fim de remover a maior parte de gases do polímero descarregado. O polímero desgaseificado é então enviado pela linha 44 ao equipamento a jusante, tal como vaporização, secagem e extrusão.

15 O uso de uma válvula rotativa de acordo com a presente invenção torna possível alimentar um pó catalítico de Cr a um reator de polimerização com um alto nível de segurança para os operadores da instalação, devido a presença do composto de descarga fluindo para o interior dos conduítes internos da válvula rotativa.

EXEMPLO 2

20 A preparação de um polietileno de baixa densidade linear (LLD-PE), usando 1-buteno como o comonômero, é realizada em um reator de leito fluidizado.

25 Um catalisador Ziegler-Natta é usado como o catalisador de polimerização, compreendendo um componente catalítico sólido de titânio preparado com o procedimento descrito em WO 04/106388, exemplo 1, de acordo com o qual acetato de etila é usado como um composto doador interno.

30 A medição e alimentação do pó catalítico acima são realizadas por meio da modalidade mostrada na figura 4. O pó catalítico é armazenado na tremonha 51 como um pó seco composto de partículas tendo um diâmetro médio em massa de 45 µm e mantido sob uma atmosfera de propano a uma pressão de 3,5 (35 bar).

Como descrito em conexão com a figura 1, os dois recessos 7a e 7b, localizados no interior do rotor 1 da válvula, são capazes de comunicar-se sequencialmente com o fundo da tremonha 51 e com a entrada da linha de transferência 53, de modo que a válvula rotativa 52 recebe o pó catalítico vindo da tremonha 51 e opera uma medição periódica e alimentação de um volume de pó catalítico.

Cada rotação de 180° do rotor 1 da válvula 52 causa a medição e transferência de 15 gramas do pó catalítico indicado acima. Simultaneamente, durante dita rotação do rotor, 200 gramas de propano, como o composto de descarga da presente invenção, são alimentados pela linha 54 aos conduítes internos 10a, 10b do rotor 1. Dito composto de descarga capta o pó catalítico, que eventualmente passa através dos anéis de vedação da válvula rotativa. Dito fluxo de propano, assim enriquecido de pó catalítico, é transferido para fora da válvula rotativa 52 pela linha 55 para o tanque de coleta de pó 56.

O catalisador medido pela válvula rotativa 52 e caindo por gravidade do recesso 7b flui junto à linha 53 e entra na linha 57, que é a linha de alimentação do pó catalítico ao vaso de ativação catalítica 59.

Um segundo fluxo de propano, agindo como um transportador de catalisador, em uma quantidade de 10 kg/h entra continuamente na linha de alimentação 57 pela válvula de controle 58, que tem a função de ajustar apropriadamente a taxa de fluxo de propano na linha de alimentação 57. Consequentemente, dito transporte pneumático envolvido pelo fluxo de propano introduz a quantidade desejada de pó catalítico no vaso de ativação catalítica 59.

Uma mistura de tri-isobutilalumínio (TIBAL) e cloreto de dietil alumínio (DEAC), em uma proporção em peso de 7:1, é usada como o ativador catalítico: dita mistura é alimentada pela linha 60 ao vaso de ativação 59. Além disso, tetraidrofurano como um doador externo é alimentado ao vaso de ativação 59 pela linha 61. Os componentes catalíticos acima são pré-contatados em propano a uma temperatura de 50°C, durante 60 minutos.

Após deixar o vaso de ativação 59, o pó catalítico ativado é introduzido no reator de leito fluidizado (referência 63 na figura 4) para a copolimerização de etileno com 1-buteno na presença de propano como um diluente de polimerização. Hidrogênio é usado como o regulador do peso molecular.

A polimerização de etileno/1-buteno é realizada a uma temperatura de 80°C e uma pressão de 2,5 MPa. A composição da mistura de reação gasosa é: 35% mol de etileno, 16% mol de 1-buteno, 7% mol de hidrogênio e 42% mol de propano.

O copolímero de LLDPE obtido mostra a densidade de 0,920 g/cm³, um índice de fusão MIE de 0,94 g/10 min. O diâmetro médio das partículas poliméricas é de cerca de 990 µm.

O uso de uma válvula rotativa de acordo com a presente invenção torna possível alimentar de modo contínuo um pó catalítico Ziegler-Natta a um reator de polimerização com um alto nível de segurança para os operadores da instalação, devido a presença do composto de descarga fluindo para o interior dos conduítes internos da válvula rotativa.

REIVINDICAÇÕES

1. Processo para introduzir um pó catalítico em um reator de polimerização (30), caracterizado pelo fato de que compreende:

5 a) medir o pó catalítico por meio de uma válvula rotativa (22) compreendendo um estator (2), um rotor (1) e meios de vedação (3) dispostos entre o dito estator (2) e o dito rotor (1); e um ou mais recessos (7a, 7b) para coletar e medir o pó catalítico;

b) transferir a quantidade medida do pó catalítico da dita válvula rotativa (22) para um reator de polimerização (30);

10 o processo compreendendo ainda as etapas de:

c) alimentar um composto de descarga em um ou mais conduítes internos (10a, 10b) dispostos no rotor (1) da dita válvula rotativa (22), os ditos um ou mais conduítes internos (10a, 10b) dispostos no rotor (1) da dita válvula rotativa (22) sendo orientados junto à direção dos eixos geométricos do rotor (1), atravessando o comprimento do rotor e estando em comunicação com câmaras anulares (11, 12) situadas na proximidade dos ditos meios de vedação (3); as ditas câmaras anulares estando em comunicação com os canais (13a, 13b) dentro do rotor e com um canal de saída (14);

20 d) descarregar o pó catalítico para fora das ditas câmaras (11, 12).
2. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o dito pó catalítico é descarregado para fora das ditas câmaras (11, 12) para um sistema de coleta colocado fora da válvula rotativa (22).

3. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o dito pó catalítico é um catalisador Phillips baseado em um óxido de cromo suportado em um óxido refratário.

4. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o dito pó catalítico é um catalisador Ziegler-Natta compreendendo um composto de tetracloreto de titânio suportado em um cloreto de magnésio.

5. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o dito pó catalítico compreende pelo menos dois componentes catalíticos diferentes, sendo que o primeiro componente é um catalisador de polimerização baseado em um complexo de monociclopentadienila de um

metal dos grupos 4 a 6 da Tabela Periódica, sendo que o segundo componente é um catalisador de polimerização baseado em componente de ferro tendo um ligante tridentado.

5 6. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que as etapas c) e d) são operadas em um modo contínuo.

7. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o composto de descarga da etapa c) é selecionado de nitrogênio, propano, isopentano, hexano, ciclo-hexano.

10 8. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que, na etapa b), a dita quantidade medida do pó catalítico é transferida para uma etapa de ativação catalítica antes da alimentação ao dito reator de polimerização (30).

15 9. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que, na etapa b), a quantidade medida do pó catalítico é continuamente transferida para o dito reator de polimerização (30) por meio de um veículo gasoso ou líquido.

10. Processo de acordo com a reivindicação 10, caracterizado pelo fato de que o dito veículo é selecionado de nitrogênio e propano.

20 11. Aparelho para introduzir um pó catalítico em um reator de polimerização (30), o aparelho sendo caracterizado pelo fato de que compreende:

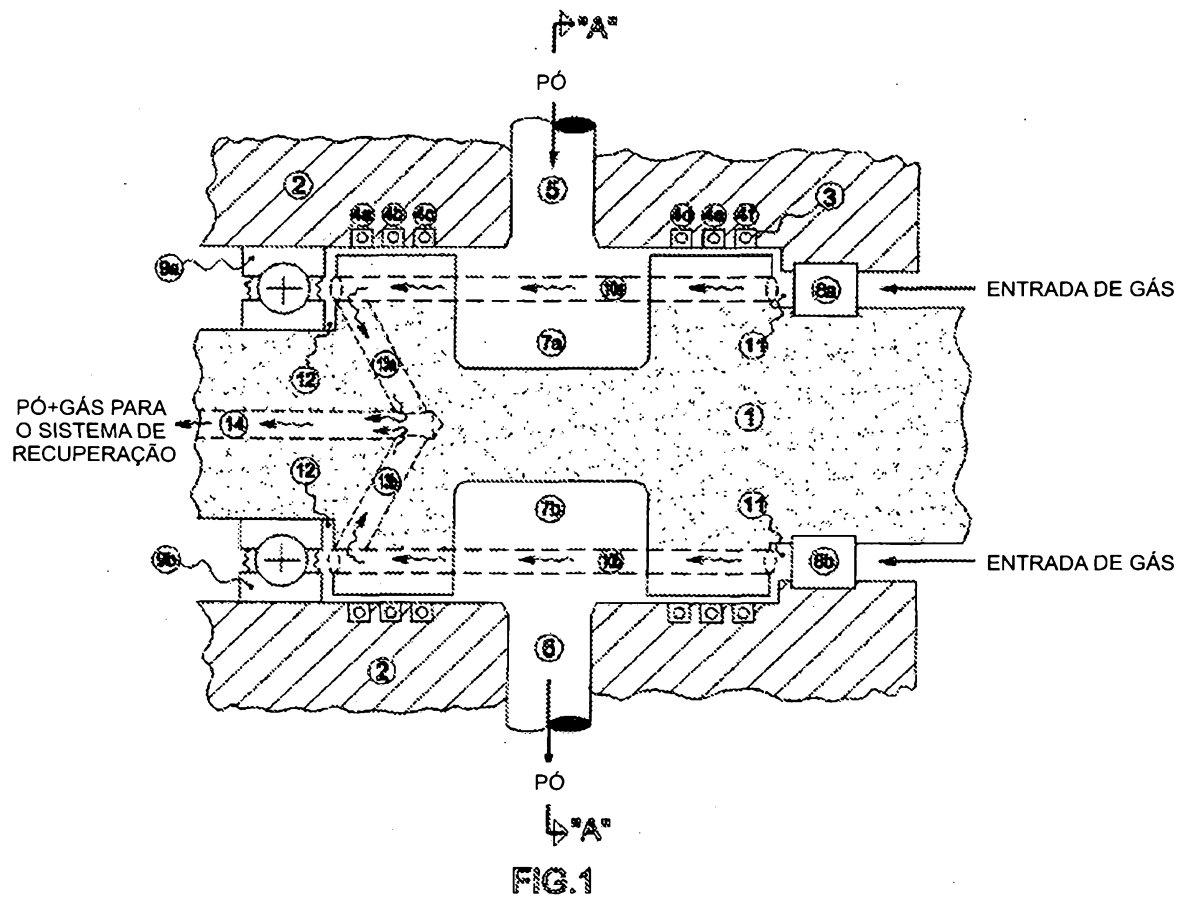
- um tanque ou uma tremonha (21) para a armazenagem do dito pó catalítico;

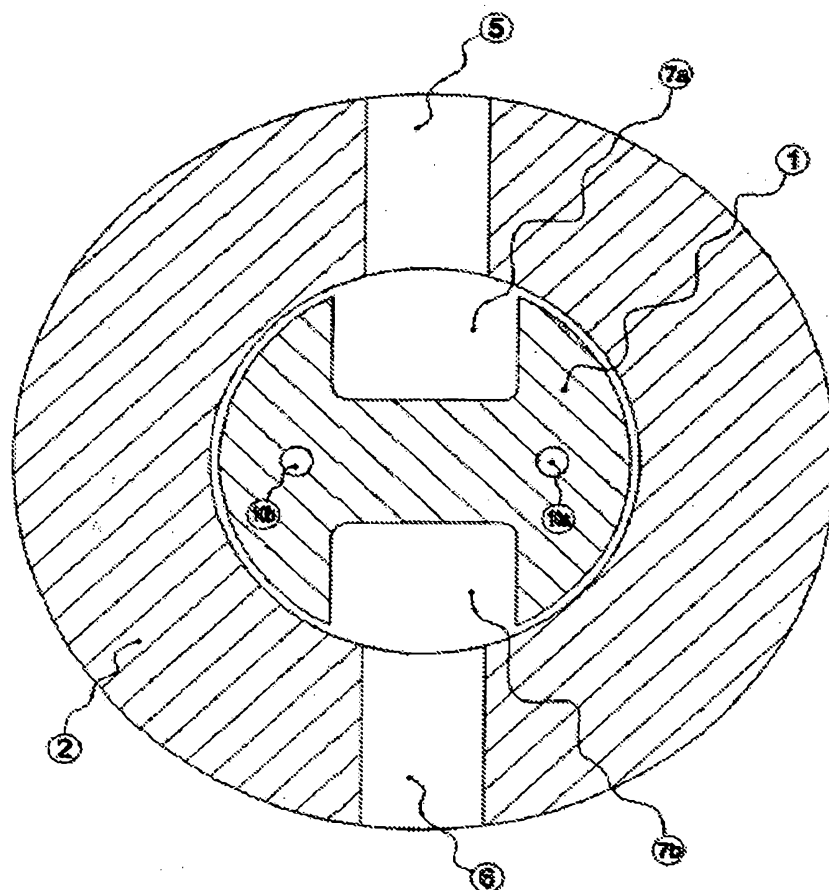
25 - uma válvula rotativa (22) de medição compreendendo um estator (2), um rotor (1), meios de vedação (3) dispostos entre o dito estator (2) e o dito rotor (1), um ou mais recessos (7a, 7b) para coletar e medir o pó catalítico, e meios de descarga para a alimentação de um composto de descarga para o interior do rotor (1) da dita válvula (22);

30 - meios de transferência para transportar uma quantidade medida do pó catalítico para o dito reator de polimerização (30);

em que os ditos meios de descarga compreendem um ou mais conduítes internos (10a, 10b) dispostos no dito rotor (1) ao longo de sua

direção axial e em comunicação com câmaras anulares (11, 12) situadas na proximidade dos ditos meios de vedação (3), as ditas câmaras anulares (11, 12) estando em comunicação com os canais (13a, 13b) dentro do rotor (1) e com um canal de saída (14).





SEÇÃO A-A

FIG.2

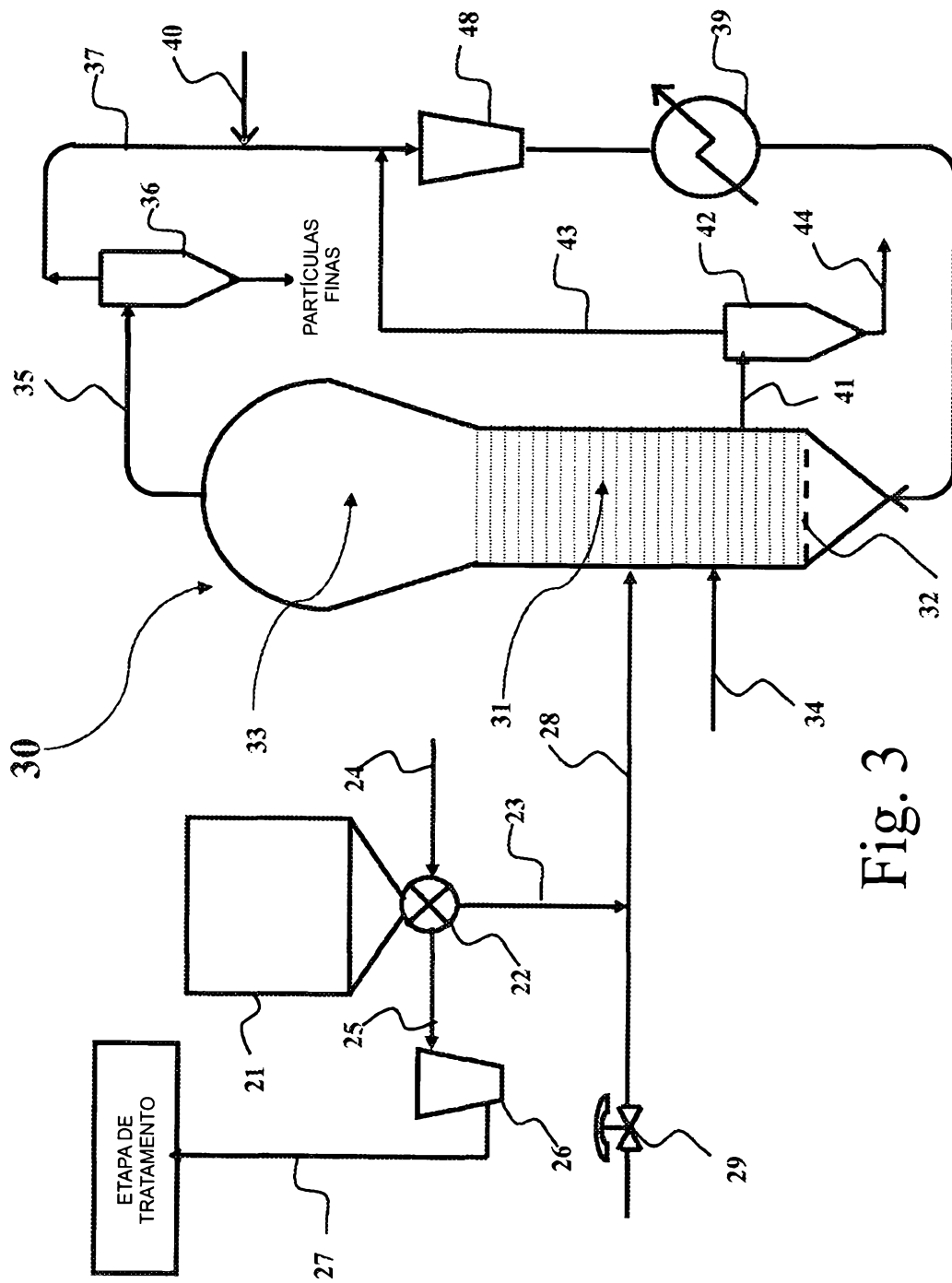


Fig. 3

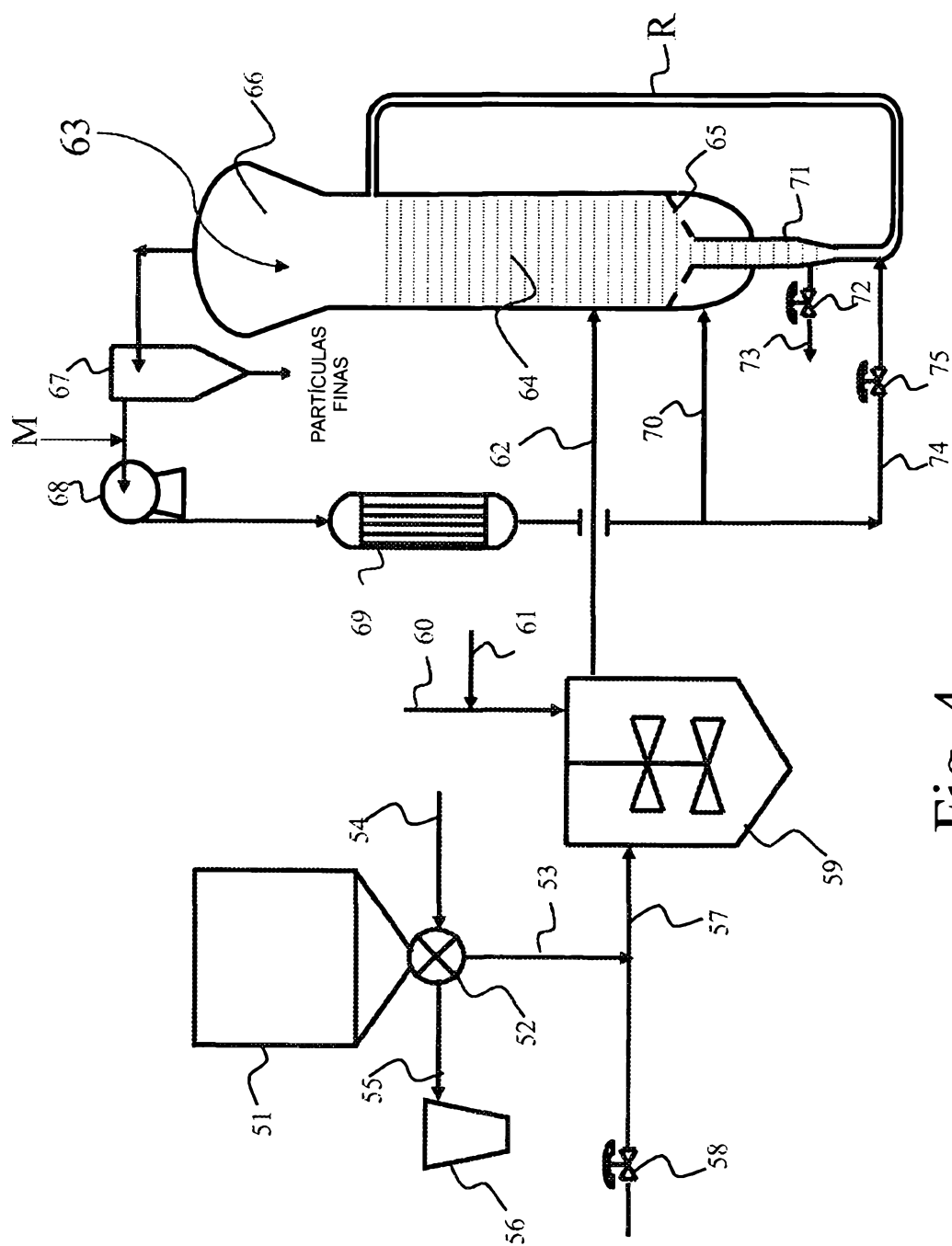


Fig. 4