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

(11) PI 0612432-1 B1

BRPI0612432B1

(22) Data do Depósito: 09/05/2006

(45) Data de Concessão: 08/08/2017

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

(51) Int.Cl.: C08F 10/00; C08F 2/00; C08F 2/01; C08F 2/34; B01J 8/18; B01J 8/20

(30) Prioridade Unionista: 13/05/2005 EP 05104036.8, 18/05/2005 US 60/682,352

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

(72) Inventor(es): GABRIELE MEI; JOACHIM T.M. PATER; GERBEN MEIER; PIETRO BAITA

Processo para a polimerização de olefinas em fase gasosa.

Refere-se o presente invento a um processo de polimerização em fase gasosa para a produção de olefinas executado em um reator tendo zonas de polimerização interconectadas. Em particular, as condições de operação escolhidas no processo de polimerização do presente invento permitem alargar a faixa de composições poliméricas obteníveis por meio de um reator de polimerização tendo zonas de polimerização interconectadas.

O desenvolvimento de catalisadores de polimerização de olefinas com alta atividade e seletividade, particularmente do tipo Ziegler-Natta e, mais recentemente, do tipo metalocênico, levou ao uso disseminado em escala industrial de processos em que a polimerização de olefinas é executada em um meio gasoso na presença de um catalisador sólido.

Uma tecnologia largamente usada para processos de polimerização é a tecnologia de leito fluidizado. Em processos de fase gasosa de leito fluidizado, o polímero é confinado numa zona cilíndrica vertical. Os gases de reação que saem do reator são recolhidos por um compressor, resfriados e enviados de volta, juntamente com monômeros de composição e quantidades apropriadas de hidrogênio, para o fundo do leito polimérico através de um distribuidor. O arrasto de sólido pelo gás que sai do reator é limitado por um dimensionamento apropriado da parte superior do reator (espaço livre, i.e., o espaço entre a superfície do leito e o ponto de saída do gás), em que a velocidade do gás é reduzida e, em alguns projetos, pela interposição de ciclones na linha de saída dos gases. A taxa de fluxo do gás em circulação é ajustada para garantir uma velocidade dentro de uma faixa adequada acima da velocidade de fluidização mínima e abaixo da "velocidade de transporte". O calor de reação é removido exclusivamente pelo resfriamento do gás circulante. A composição da fase gasosa controla a composição do polímero, enquanto que a cinética de reação é controlada pela adição de gases inertes. O reator é operado em pressão constante, normalmente na faixa de 1 a 4 MPa.

Uma contribuição significativa para a confiabilidade da tecnologia de reator de leito fluidizado na polimerização de α-olefinas foi feita pela introdução de catalisadores esferoidais adequadamente pré-tratados de dimensões controladas e pelo uso de propano como diluente.

Uma vez que os reatores de leito fluidizado se aproximam bastante do comportamento ideal de um "reator contínuo de tanque agitado" (CSTR), é muito difícil obter produtos que são uma mistura homogênea de tipos diferentes de cadeias poliméricas. De fato, a composição da mistura gasosa que está em contato com a partícula polimérica em crescimento é essencialmente a mesma por todo o tempo de residência da partícula no reator. Como conseqüência, uma das maiores limitações dos

processos de leito fluidizado é a dificuldade de alargar a distribuição de pesos moleculares dos polímeros obtidos. A largura da distribuição de pesos moleculares tem influência tanto no comportamento reológico do polímero (e portanto na processabilidade do fundido) e nas propriedades mecânicas finais do produto, e é uma característica que é particularmente importante para os (co)polímeros baseados em etileno ou propileno.

Este problema foi tratado na patente EP 782 587. De acordo com esta patente, é possível alargar a distribuição de pesos moleculares de polímeros sem afetar sua homogeneidade por meio de um processo de fase gasosa realizado num reator cíclico respondendo a um critério particular de projeto. A polimerização em fase gasosa de acordo com a patente EP 782 587 é executada em duas zonas de polimerização interconectadas às quais um ou mais monômeros são alimentados na presença de um catalisador sob condições de reação e a partir dos quais o polímero produzido é descarregado. O processo é caracterizado pelo fato que as partículas de polímero em crescimento fluem através da primeira de ditas zonas de polimerização sob condições de fluidização rápida, deixam dita primeira zona de polimerização e entram na segunda zona de polimerização, através da qual elas fluem numa forma densificada sob a ação da gravidade, deixam a segunda zona de polimerização (daqui por diante "abaixadora") e são reintroduzidas na primeira zona de polimerização (daqui por diante "elevadora"), estabelecendo assim uma circulação de polímero entre as duas zonas de polimerização.

De acordo com os ensinamentos da patente EP 782 587, é possível alargar a distribuição de pesos moleculares dos polímeros simplesmente pelo balanceamento apropriado das composições de fase gasosa e dos tempos de residência nas duas zonas de polimerização do reator cíclico em fase gasosa. Isto se deve ao fato de que, enquanto o polímero avança na segunda zona de polimerização, fluindo para baixo na forma de um tampão, devido ao consumo de monômero, ele encontra composições de fase gasosa mais ricas em regulador de pesos moleculares. Conseqüentemente, os pesos moleculares dos polímeros em formação diminuem ao longo do eixo desta zona de polimerização.

Entretanto, o processo descrito na patente EP 782 587 pode prover somente um controle limitado da distribuição de pesos moleculares e é incapaz de preparar misturas de diferentes (co)polímeros. De fato, mesmo se atrapalhada pela presença do polímero compactado, a difusão do gás dentro da zona abaixadora ocorre, de modo que não é possível estabelecer diferenças substanciais nas composições monoméricas entre a zona elevadora e a zona abaixadora.

Um aperfeiçoamento sobre a patente EP 782 587 é dado pelo processo de polimerização descrito na patente EP 1012195, em que o reator de fase gasosa descrito acima tendo zonas de polimerização interconectadas é tornado mais

flexível e também adequado para a preparação de polímeros dotados de amplas distribuições de composição, ao mesmo tempo mantendo um alto nível de homogeneidade do produto polimérico obtido. De acordo com os ensinamentos da patente EP 1012195, é possível obter, dentro do reator, duas zonas de polimerização em composições diferentes pela alimentação de uma mistura gasosa ou líquida no topo da segunda zona de polimerização. Dita mistura atua como uma barreira ao gás proveniente da primeira zona de polimerização. A introdução da mistura gasosa e/ou líquida de composição diferente na segunda zona de polimerização é tal para estabelecer um fluxo gasoso líquido ascendente no limite superior desta zona de polimerização. O fluxo gasoso ascendente estabelecido tem o efeito de evitar que a mistura gasosa presente na primeira zona de polimerização entre na segunda zona de polimerização.

A forma de realização descrita na patente EP 1012195 é particularmente útil para preparar homopolímeros ou copolímeros bimodais, entretanto o desenho peculiar deste reator de fase gasosa, bem como as condições de polimerização estabelecidas dentro da zona elevadora e da zona abaixadora acarretam restrições quanto ao rendimento individual de cada zona de polimerização.

Especificamente, o polímero demorado na zona abaixadora é fracamente configurável devido às condições densificadas das partículas poliméricas descendentes ao longo desta zona de polimerização. A condição de fluxo compactado de polímero densificado torna impossível aumentar de forma significativa a quantidade de polímero formado nesta zona de polimerização: de fato, a densidade sólida (kg de polímero por m^3 de reator) dentro da zona abaixadora se aproxima da densidade aparente do polímero formado, de modo que este parâmetro não pode ser aumentado adicionalmente sem obstruir esta zona de polimerização. Por outro lado, a densidade do sólido não pode ser significativamente diminuída, caso contrário as condições densificadas já não são mais satisfeitas e uma recirculação de polímero por todo o reator não pode ser cumprida. Como conseqüência, o único parâmetro que é levemente alterável é o volume do leito polimérico que preenche a zona abaixadora: entretanto, este parâmetro só pode ser levemente modificado variando a altura do leito polimérico que preenche a zona abaixadora numa extensão não maior que 5%. Conseqüentemente, a demora do (co)polímero produzido na zona abaixadora pode ser variada numa quantidade não maior que 5% em peso.

Com relação à primeira zona de polimerização, as condições de operação de fluidizações rápidas do polímero tornam o rendimento da zona elevadora mais configurável com relação ao da zona abaixadora: o leito polimérico da zona elevadora pode ser particularmente diluído bem como levemente densificado, mantendo-se as condições de fluidização rápida. Em particular, a densidade do sólido na zona elevadora pode variar entre um valor mínimo de 50 kg/m^3 e um valor máximo de

cerca de 250 kg/m^3, mantendo-se as condições de fluidização rápida. Por outro lado, o volume do leito polimérico dentro da zona elevadora não pode ser modificado, tanto o diâmetro quanto a altura do leito polimérico da zona elevadora sendo fixados pelo projeto funcional do reator.

Em vista das considerações técnicas acima, ao alimentar uma barreira gasosa/líquida de composição adequada no topo da zona abaixadora para diferenciar a composição monomérica na zona elevadora da composição de monômeros na zona abaixadora, a fração máxima de (co)polímero obtenível a partir da zona elevadora é alcançada operando a zona elevadora com uma densidade de sólido de 250 kg/m^3 e simultaneamente operando a zona abaixadora de acordo com uma situação de altura mínima de leito polimérico densificado. Entretanto, mesmo operando de acordo com esta condição limite, a fração de composição polimérica formada na zona elevadora não pode superar a quantidade de 60% em peso. Como conseqüência, algumas composições poliméricas tendo um interesse industrial notável, tais como misturas de polietileno bimodal ou misturas de polipropileno, em que um dos dois componentes poliméricos está presente numa quantidade maior que 70% em peso, não podem ser preparadas de acordo com as indicações técnicas dadas nas patentes acima do estado da técnica. Além disso, de acordo com as técnicas industriais atuais, tais misturas poliolefínicas peculiares são preparadas usando uma seqüência de dois reatores de polimerização, ajustando adequadamente as condições de processo em cada reator para preparar um primeiro componente polimérico num primeiro reator e um segundo componente polimérico no segundo reator. Entretanto, estes processos de polimerização multiestágios levam a misturas (co)poliméricas finais sofrendo de falta de homogeneidade. De fato, em cada reator de ditos processos em cascata, é gerado um polímero diferente em termos de peso molecular, composição química e cristalinidade, de modo que a mistura polimérica final exibe uma heterogeneidade intrínseca, causada pela diferença inerente nos tempos de residência das partículas de polímero que saem de cada etapa de polimerização.

Em vista do exposto acima, seria altamente desejável superar as desvantagens de baixa homogeneidade dada pelos processos convencionais de polimerização multiestágios pela modificação do processo de polimerização descrito na patente EP 1012195, para alcançar uma flexibilidade completa na razão mútua dos componentes (co)poliméricos, que são preparados nas zonas de polimerização interconectadas.

É portanto um objeto do presente invento um processo para a polimerização em fase gasosa de α-olefinas CH_2=CHR, em que R é hidrogênio ou um radical hidrocarboneto tendo de 1 a 12 átomos de carbono, executado numa primeira e numa segunda zonas de polimerização interconectadas, em que uma ou mais de ditas α-

olefinas são alimentadas na presença de um catalisador sob condições de reação e a partir do que o produto polimérico é descarregado, em que as partículas poliméricas em crescimento fluem a partir de ditas zonas de polimerização (elevadora) sob condições de fluidização rápida, deixam dita zona elevadora e entram na segunda de ditas zonas de polimerização (abaixadora) através da qual fluem para baixo numa forma densificada, deixam dita zona abaixadora e são reintroduzidas em dita zona elevadora, em cujo processo:

(a) a mistura gasosa presente na zona elevadora é totalmente ou parcialmente impedida de entrar na zona abaixadora, e

(b) a composição gasosa dentro de uma porção da zona abaixadora é mantida substancialmente similar à composição gasosa reagindo na zona elevadora.

As condições operacionais escolhidas no processo de acordo com o presente invento permitem alargar a faixa de composições poliméricas obteníveis diretamente a partir de um único reator de fase gasosa tendo zonas de polimerização interconectadas. Por meio de exemplo, as misturas de polietileno bimodal compreendendo o componente de baixo peso molecular numa quantidade maior que 70% em peso ou, alternativamente misturas de polipropileno de um homopolímero e um copolímero estatístico compreendendo um componente homopolimérico numa quantidade menor que 30% em peso, podem ser preparadas e descarregadas de dito reator de polimerização em fase gasosa.

Uma vantagem relevante do presente invento é portanto obter as misturas de poliolefinas acima por meio de um único reator de fase gasosa, sem qualquer limitação substancial com relação à razão mútua de componentes (co)poliméricos contidos na mistura poliolefínica.

Para produzir as misturas poliolefínicas acima é explorado um reator em fase gasosa tendo zonas de polimerização interconectadas do tipo descrito nas patentes EP 782 587 e EP 1012195. Na primeira zona de polimerização (elevadora), são estabelecidas condições de fluidização rápida pela alimentação de uma mistura gasosa compreendendo uma ou mais α-olefinas a uma velocidade maior que a velocidade de transporte das partículas poliméricas. A velocidade de dita mistura gasosa está geralmente compreendida entre 0,5 e 15 m/s, preferencialmente entre 0,8 e 5 m/s. Os termos "*velocidade de transporte*" e "*condições de fluidização rápida*" são bem conhecidos do estado da técnica; para uma definição deles, vide, por exemplo, "D. Geldart, Gas Fluidisation Technology", pág. 155 e seguintes, J. Wiley & Sons, Ltd., 1986.

Na segunda zona de polimerização (abaixadora), as partículas poliméricas fluem para baixo numa forma densificada sob a ação da gravidade, de modo que são obtidos altos valores de densidade do sólido (massa de polímero por volume de reator), que se aproximam da densidade aparente do polímero. Em outras

palavras, o polímero flui verticalmente para baixo através da zona abaixadora num fluxo de plugue (modo de fluxo compactado), de modo que somente pequenas quantidades de gás sejam arrastadas entre as partículas poliméricas.

Os parâmetros de operação tais como temperatura e pressão são aqueles usuais nos processos catalíticos de polimerização em fase gasosa. Por exemplo, em ambas zonas elevadora e abaixadora a temperatura está geralmente compreendida entre 50 e 120°C enquanto a pressão pode variar de 0,5 a 10 MPa.

De acordo com o processo do presente invento, as duas zonas de polimerização interconectadas são operadas satisfazendo ambas as condições (a) e (b). Em particular, a condição (a) requer que a mistura gasosa proveniente da zona elevadora seja parcialmente ou totalmente impedida de entrar na zona abaixadora. Convenientemente, dita condição pode ser alcançada pela introdução na parte superior da zona abaixadora de uma mistura líquida e/ou gasosa tendo uma composição diferente da mistura gasosa presente na zona elevadora. Uma ou mais linhas de introdução, preferencialmente situadas num ponto próximo ao limite superior do volume ocupado pelo sólido densificado, pode ser usada para este objetivo.

Esta mistura gasosa/líquida a ser alimentada à parte superior da zona abaixadora substitui parcialmente ou totalmente a mistura gasosa arrastada com as partículas poliméricas que entram na zona abaixadora. A taxa de fluxo desta mistura gasosa/líquida pode ser regulada, de modo que um fluxo de gás contracorrente ao fluxo de partículas poliméricas seja originado na parte superior da zona abaixadora, atuando assim como uma barreira à mistura gasosa proveniente da zona elevadora que é arrastada entre as partículas poliméricas. O fluxo gasoso ascendente estabelecido tem o efeito de evitar que a mistura gasosa presente na zona elevadora entre na zona abaixadora.

A mistura de composição diferente a ser alimentada à parte superior da zona abaixadora pode estar numa forma parcialmente ou totalmente liquefeita. A mistura gasosa liquefeita também pode ser espargida sobre a superfície superior do leito de partículas poliméricas densificadas; a evaporação do líquido na zona de polimerização proverá o fluxo gasoso necessário.

Além disso, a condição (b) mencionada acima requer manter dentro de uma porção da zona abaixadora uma composição gasosa que é substancialmente similar à composição gasosa que reage na zona elevadora. Isto significa que, de acordo com o presente invento, as quantidades molares dos diferentes compostos gasosos e/ou suas razões molares são mantidas substancialmente em valores comparáveis tanto na zona elevadora quanto numa porção da zona abaixadora.

O efeito da condição (b) é preparar dentro de uma sub-porção da zona abaixadora um (co)polímero substancialmente similar ao (co)polímero

produzido na zona elevadora. Convenientemente, a condição (b) pode ser implementada pela alimentação de um fluido de uma composição adequada em correspondência com o nível superior de dita porção da zona abaixadora. De acordo com o presente invento, dito fluido de dita composição adequada pode ser ou uma mistura gasosa ou uma mistura gasosa/líquida. Daqui em diante, na presente descrição, dito fluido de composição adequada alimentado na zona abaixadora para satisfazer a condição (b) será chamado de "fluido corretivo".

A composição deste fluido corretivo deve ser adequadamente escolhida a fim de se obter, a jusante de seu ponto de introdução, uma porção da zona abaixadora caracterizada por uma composição gasosa substancialmente similar à composição gasosa presente na zona elevadora. Isto significa que a mistura mútua entre dito fluido corretivo e o gás que flui para baixo na zona abaixadora é tal que resulta, a jusante do ponto de alimentação de dito fluido corretivo, numa mistura gasosa tendo substancialmente a mesma composição da zona elevadora (condição b).

De acordo com o presente invento, a fração de um dos dois componentes (co)poliméricos preparados pelo processo de polimerização pode ser facilmente ajustada pela elevação ou abaixamento do ponto de alimentação de dito fluido corretivo ao longo da zona abaixadora. Portanto, a fração de um componente (co)polimérico preparado na zona elevadora pode ser aumentada até valores da ordem de 70 a 95% em peso.

O fluido corretivo vem preferencialmente da corrente de gás de reciclagem, que é continuamente reciclada da zona de separação sólido/gás situada no topo da zona abaixadora para o fundo da zona elevadora. Como conseqüência dito fluido corretivo contém, além dos monômeros a serem polimerizados, também compostos inertes condensáveis usados como diluente de polimerização: os preferidos são os hidrocarbonetos alifáticos C_2-C_8. Além disso, a composição de dito fluido corretivo provenientes da linha de reciclagem de gás pode ser adequadamente ajustada pela alimentação de monômeros de composição, diluentes de polimerização e hidrogênio antes de sua introdução na zona abaixadora.

O processo do presente invento será agora descrito em detalhes com referência à fig. anexa, que deve ser considerada ilustrativa e não limitativa do escopo do presente invento.

A fig. 1 é uma representação diagramática do processo de polimerização em fase gasosa de acordo com o presente invento.

O reator de polimerização compreende uma zona elevadora (1) em que as partículas poliméricas fluem para cima sob condições de fluidização rápida e uma zona abaixadora (2) em que as partículas poliméricas fluem para baixo sob a ação da gravidade. A zona abaixadora (2) compreende uma área superior (2A - marcada por

linhas transversais) e uma área de fundo (2B - marcada por linhas cruzadas). As duas zonas de polimerização (1) e (2) são apropriadamente interconectadas pelas seções (3) e (5).

Os componentes catalíticos, preferencialmente após uma etapa de prepolimerização, são continuamente introduzidos via linha (12) na zona elevadora (1). Uma mistura gasosa compreendendo uma ou mais olefinas, hidrogênio e opcionalmente um alcano como gás diluente é alimentada ao reator via uma ou mais linhas (7), adequadamente dispostas em qualquer ponto da linha de reciclagem de gás (6) de acordo com o conhecimento dos técnicos da área.

As partículas poliméricas em crescimento e a mistura gasosa que deixam a zona elevadora (1) são transportadas para uma zona de separação de sólido/gás (4) a partir da qual as partículas poliméricas entram na zona abaixadora (2). Uma mistura gasosa é coletada na porção superior de dita zona de separação (4), antes de entrar na linha de reciclagem de gás (6). Esta mistura gasosa é comprimida por meio de meios de compressão (8) e então é dividida em duas correntes gasosas. A primeira é resfriada por meio dos meios de resfriamento (9) e então é alimentada à zona de conexão (5) via linha (10) e ao fundo da zona elevadora (1) via linha (11). A outra corrente gasosa, obtida a jusante dos meios de compressão (8), é alimentada via linha (14) ao condensador (15), onde ela é resfriada até uma temperatura em que os monômeros e os gases inertes condensáveis opcionais são parcialmente condensados. Um vaso separador (16) é disposto a jusante do condensador (15). A mistura gasosa separada, enriquecida em hidrogênio, é enviada via linha (17) para a linha de reciclagem (6). Ao contrário, o líquido obtido a partir da etapa de condensação é passado para a linha (18) antes de ser alimentado à zona abaixadora (2). Por meio da linha (18), a mistura gasosa presente na zona elevadora (1) é totalmente ou parcialmente impedida de entrar na zona abaixadora (2), executando assim a condição operacional (a) do presente invento.

Simultaneamente, uma parte da corrente gasosa de reciclagem que sai do dispositivo de resfriamento (9) é transferida para a zona abaixadora (2) via linha (19). Antes da introdução na zona abaixadora, a composição química da linha (19) é adequadamente ajustada pela alimentação de monômeros de composição, diluentes inertes e de hidrogênio via linha (20), para obter o fluido corretivo desejado (21), como definido acima.

A alimentação de dito fluido corretivo via linha (21) torna a composição gasosa dentro da porção (2B) da zona abaixadora (2) tanto quanto possível similar à composição gasosa presente na zona elevadora, implementando assim a condição operacional (b) do presente invento.

As condições operacionais (a) e (b) do processo do presente invento permite preparar um primeiro componente polimérico na porção (2A) da zona

abaixadora, enquanto um segundo componente polimérico é formado dentro da zona elevadora e da porção (2B) da zona abaixadora. A mistura polimérica obtida é continuamente descarregada do fundo da zona abaixadora via linha (13).

O processo de polimerização de acordo com o presente invento permite a preparação de um grande número de misturas poliolefínicas com grande flexibilidade quanto à razão mútua de componentes (co)poliméricos contidos na mistura. De fato, a alimentação do fluido corretivo num ponto mais alto da zona abaixadora permite aumentar a porção (2B), aumentando assim a percentagem do componente (co)polimérico formado em dita porção (2B) e na zona elevadora. Exemplos de misturas poliolefínicas que podem ser obtidas são:

- misturas de polietileno bimodal contendo o componente de baixo peso molecular numa quantidade maior que 70% em peso;
- misturas de polipropileno contendo um homopolímero de PP numa quantidade menor que 30% em peso e um copolímero estatístico de PP numa quantidade maior que 70% em peso;
- copolímeros heterofásicos de propileno contendo dois copolímeros de diferentes teores de etileno, em que a quantidade de copolímero com maior teor de etileno é maior que 70% em peso.

As misturas de polietileno bimodal definidas acima obtidas por meio do presente invento são particularmente adequadas para serem submetidas a moldagem por injeção para preparar artigos formados.

Os copolímeros heterofásicos de propileno definidos acima obtidos por meio do presente invento são particularmente adequados para produzir itens dotados de um alto balanço de rigidez e resistência a impacto. Estas propriedades mecânicas são particularmente apreciadas na indústria automotiva para produzir detalhes interiores e pára-choques.

O processo de polimerização de acordo com o presente invento pode ser executado a montante ou a jusante de outras tecnologias convencionais de polimerização (seja em fase líquida ou em fase gasosa) para dar origem a um processo de polimerização seqüencial multiestágios. Por exemplo, um reator de leito fluidizado pode ser usado para preparar um primeiro componente polimérico, que é sucessivamente alimentado ao reator de fase gasosa da Fig. 1 para preparar um segundo e um terceiro componentes poliméricos. Conseqüentemente, pode ser obtido um polímero de etileno dotado de uma distribuição de pesos moleculares trimodal, bem como uma mistura de polipropileno compreendendo três componentes tendo um teor diferente de etileno.

O processo de polimerização do presente invento pode ser executado na presença de um sistema catalítico altamente ativo do tipo Ziegler-Natta ou

metalocênico.

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 halogenoalcoolatos 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 sesquicloretos 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. Os compostos doadores de elétrons internos podem ser selecionados dentre ésteres, éteres, aminas e cetonas. Em particular, é preferido o uso de compostos pertencentes aos 1,3-diéteres, ftalatos, benzoatos e succinatos.

Aperfeiçoamentos adicionais podem ser obtidos usando-se, em adição ao doador de elétrons presente no componente sólido, um doador de elétrons (externo) adicionado ao componente cocatalisador alquilalumínio ou ao reator de polimerização. Estes doadores de elétrons externos podem ser iguais aos ou diferentes dos doadores internos. Preferencialmente, eles são escolhidos dentre os alcoxisilanos 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, c é 2, pelo menos um de R^1 e R^2 é escolhido dentre grupos alquila ramificada, 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. Exemplos de tais compostos preferidos de silício são metilciclohexildimetoxisilano, difenildimetoxisilano, metil-t-butildimetoxisilano,

diciclopentildimetoxisilano. Além disso, são também preferidos os compostos de silício em que a é 0, c é 3, R^2 é um grupo alquila ramificado ou cicloalquila e R^3 é metila. Exemplos de tais compostos preferidos de silício são ciclohexiltrimetoxisilano, t-butiltrimetoxisilano e t-hexiltrimetoxisilano.

Os catalisadores citados acima exibem, em adição a uma alta atividade de polimerização, também boas propriedades morfológicas que os torna particularmente adequados para uso no processo de polimerização em fase gasosa de acordo com o presente invento.

Os sistemas catalisadores baseados em metalocenos também podem ser usados no processo de acordo com o presente invento e eles 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 alquilmetaloceno;

e opcionalmente um composto organo-alumínio.

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

$$Cp(L)_qAMX_p \qquad (I)$$

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^6, OR^6, $COCR^6$, SR^6, NR^6_2 e PR^6_2, em que R^6 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 $-NMe_2$;

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 $(ZR^7_2)_n$;

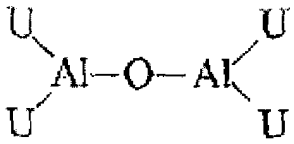
Z sendo C, Si e os grupos R^7, iguais ou diferentes entre si, sendo hidrogênio ou um radical hidrocarboneto contendo de 1 a 40 átomos de carbono; mais preferencialmente, L é escolhido dentre $Si(CH_3)_2$, $SiPh_2$, SiPhMe, $SiMe(SiMe_3)$, CH_2, $(CH_2)_2$, $(CH_2)_3$ ou $C(CH_3)_2$;

Cp é um grupo ciclopentadienila substituído ou não, opcionalmente condensado a um ou

mais anéis aromáticos substituídos ou não, saturados ou insaturados;

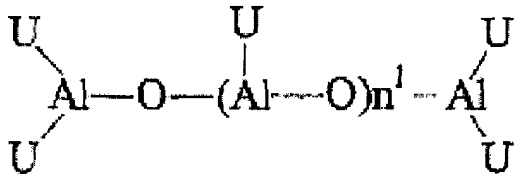
A tem o mesmo significado de Cp ou é uma porção NR', -O, S, em que R' é um radical hidrocarboneto contendo de 1 a 40 átomos de carbono.

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

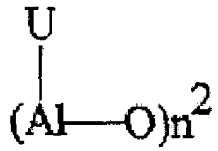


em que os substituintes U, iguais ou diferentes, são como definido acima.

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

EXEMPLOS

Caracterização

Índice de fluxo de fundido L (MIL):	ASTM-D 1238 (230°C/2,16 kg)
Densidade:	ASTM-D 792
Índice de solubilidade (X.S.)	em tetrahidronaftaleno a 135°C
Módulo de elasticidade flexional (MEF)	ASTM D-790

Impacto IZOD: ASTM D-4101

Índice de polidispersidade: Esta propriedade está estritamente conectada com a distribuição de pesos moleculares do polímero em exame. Ela é inversamente proporcional à resistência ao arrasto do polímero no estado fundido. Dita resistência, chamada de módulo de separação em baixos valores de módulo, foi determinada a uma temperatura de 200°C usando um reômetro de placas paralelas modelo RMS-800 comercializado por RHEOMETRICS (USA), operando numa freqüência de oscilação que aumentava de 0,1 rad/s a 100 rad/s. A partir do módulo de cruzamento, pode-se derivar o P.I. por meio da equação:

$$P.I. = 10^5/Gc$$

em que Gc é o módulo de cruzamento que é definido como o valor (expresso em Pa) em que G' = G", em que G' é o módulo de armazenamento e G" é o módulo de perda.

Exemplo 1

Preparação de uma mistura de polipropileno

O processo do presente invento foi executado sob condições contínuas numa instalação compreendendo um reator tendo zonas de polimerização interconectadas, como mostrado na Fig. 1.

O conjunto de condições operacionais permite preparar um homopolímero de propileno na porção (2A) da zona abaixadora, enquanto um copolímero estatístico de propileno e etileno é formado dentro da zona elevadora e da porção (2B) da zona abaixadora.

Foi usado um catalisador Ziegler-Natta como catalisador de polimerização, compreendendo:

- um componente catalítico sólido de titânio preparado com o procedimento descrito na patente EP 728 769, Exemplo 5, linhas 46 a 53, de acordo com o qual é usado ftalato de diisobutila como composto doador interno;
- trietilalumínio (TEAL) como cocatalisador;
- diciclopentildimetoxisilano como doador externo.

Cerca de 3 g/h de componente catalítico sólido são alimentados a um vaso de pré-contato, a razão em peso do TEAL/componente sólido sendo de 7, a razão em peso de TEAL/doador externo sendo de 4. Os componentes catalíticos acima são pré-contactados a uma temperatura de 15°C por 10 minutos.

O catalisador, após pré-polimerização com propileno, foi alimentado via linha (12) ao reator de polimerização em fase gasosa da Fig. 1. O propileno foi polimerizado usando H_2 como regulador de peso molecular e na presença de propano como diluente inerte. A polimerização foi executada a uma temperatura de 80°C e a uma pressão de 2,5 MPa.

A condição (a) como reivindicado no processo do presente

invento foi alcançada pela introdução de um fluido de barreira via linha (18) na parte superior da zona abaixadora. A composição de dito fluido de barreira é dada na Tabela 1.

A condição (b) como reivindicado no processo do presente invento foi implementada pela introdução de um fluido corretivo via linha (21) na zona abaixadora. A composição de dito fluido corretivo é dada na Tabela 1.

A alimentação de dito fluido corretivo via linha (21) torna a composição gasosa na porção (2B) da zona abaixadora similar à composição gasosa presente na zona elevadora. As composições das fases gasosas dentro da zona elevadora (1) e dentro das porções (2A, 2B) da zona abaixadora são dadas na Tabela 2.

A mistura de polipropileno obtida é continuamente descarregada do fundo da zona abaixadora via linha (13). As propriedades da composição polimérica obtida foram analisadas. Como mostrado na Tabela 3, a resina de polipropileno tinha um índice de fluxo de fundido MIL de 5,8, um teor de etileno de 4,0% e uma fração solúvel em xileno de 5,1% em peso.

A quantidade de componente polimérico preparado na zona elevadora e na porção (2B) foi igual a 80% em peso com relação à mistura total.

Exemplo 2

Preparação de um copolímero heterofásico de propileno

Um copolímero heterofásico de propileno foi produzido por meio de uma seqüência de dois reatores de fase gasosa conectados em série, cada reator tendo zonas de polimerização (elevadora e abaixadora) interconectadas.

O mesmo sistema catalítico do exemplo 1 foi usado. O catalisador juntamente com propileno foi alimentado ao primeiro reator de fase gasosa para produzir um homopolímero cristalino de propileno. A polimerização foi executada a uma temperatura de 75°C e a uma pressão de 2,8 MPa.

O primeiro reator produziu cerca de 72% em peso (fração %p) da quantidade total de polímero produzido em ambos primeiro e segundo reatores. O homopolímero de propileno obtido a partir do primeiro reator foi continuamente descarregado, separado do gás num separador gás/sólido e introduzido no segundo reator de fase gasosa tendo a configuração mostrada na Fig. 1.

Dito segundo reator de fase gasosa objetivava preparar uma fração polimérica amorfa pela copolimerização de etileno com propileno. O segundo reator foi operado sob condições de polimerização numa temperatura de 73°C, e uma pressão de cerca de 1,9 MPa.

O conjunto de condições operacionais neste segundo reator permite preparar um homopolímero de propileno na porção (2A) da zona abaixadora, enquanto um copolímero estatístico de propileno e etileno é formado dentro da zona elevadora e da porção (2B) da zona abaixadora.

A condição (a) como reivindicado no processo do presente invento foi alcançada pela introdução de um fluido de barreira via linha (18) na parte superior da zona abaixadora. A composição de dito fluido de barreira é dada na Tabela 1.

A condição (b) como reivindicado no processo do presente invento foi implementada pela introdução de um fluido corretivo via linha (21) na zona abaixadora. A composição de dito fluido corretivo é dada na Tabela 1.

A alimentação de dito fluido corretivo via linha (21) torna a composição gasosa na porção (2B) da zona abaixadora similar à composição gasosa presente na zona elevadora. As composições das fases gasosas dentro da zona elevadora (1) e dentro das porções (2A, 2B) da zona abaixadora são dadas na Tabela 2. O copolímero heterofásico de propileno obtido é continuamente descarregado do fundo da zona abaixadora via linha (13).

A quantidade de copolímero preparada na zona elevadora e na porção (2B) foi igual a 75% em peso com respeito à mistura total.

A Tabela 3 indica as propriedades do copolímero heterofásico obtido tendo um bom balanço de dureza e resistência a impacto. O valor de impacto IZOD a 23°C é de 10,5 kJ/m^2, enquanto que o módulo flexional é de 1007 MPa.

Exemplo 3

Preparação de uma mistura de polietileno bimodal

O processo do presente invento foi executado sob condições contínuas numa instalação compreendendo um reator tendo zonas de polimerização interconectadas, como mostrado na Fig. 1.

O conjunto de condições operacionais permite preparar um polietileno de alto peso molecular (HMW) na porção (2A) da zona abaixadora, enquanto um polietileno de baixo peso molecular (LMW) é formado dentro da zona elevadora e da porção (2B) da zona abaixadora.

Foi usado um catalisador Ziegler-Natta como catalisador de polimerização, compreendendo:

- um componente catalítico sólido de titânio preparado com o procedimento descrito no pedido de patente WO 92/21706, Exemplo 1, de acordo com o qual é usado ftalato de diisobutila como composto doador interno;
- trietilalumínio (TEAL) como cocatalisador.

Cerca de 6 g/h de componente catalítico sólido são alimentados a um vaso de pré-contato, a razão em peso do TEAL/componente sólido sendo de 6. Os componentes catalíticos acima são pré-contactados a uma temperatura de 15°C por 10 minutos.

O catalisador, após pré-polimerização com propileno, foi alimentado via linha (12) ao reator de polimerização em fase gasosa da Fig. 1. O etileno

foi polimerizado usando H_2 como regulador de peso molecular e na presença de propano como diluente inerte. A polimerização foi executada a uma temperatura de 80°C e a uma pressão de 2,5 MPa.

A condição (a) como reivindicado no processo do presente invento foi alcançada pela introdução de um fluido de barreira via linha (18) na parte superior da zona abaixadora. A composição de dito fluido de barreira é dada na Tabela 1.

A condição (b) como reivindicado no processo do presente invento foi implementada pela introdução de um fluido corretivo via linha (21) na zona abaixadora. A composição de dito fluido corretivo é dada na Tabela 1.

As composições das fases gasosas dentro da zona elevadora (1) e dentro das porções (2A, 2B) da zona abaixadora são dadas na Tabela 2. A alimentação de dito fluido corretivo via linha (21) torna a composição gasosa na porção (2B) da zona abaixadora similar à composição gasosa presente na zona elevadora, como testemunhado pelos valores comparáveis das razões H_2/C_2H_4 e $C_6/(C_6+C_2)$ na Tabela 2.

Um componente polietileno tendo um baixo peso molecular e um baixo nível de modificação por hexeno foi produzido na zona elevadora e em (2B). Um componente polietileno de alto peso molecular com um teor maior de hexeno foi produzido em (2A).

A mistura de polietileno bimodal obtida foi continuamente descarregada do fundo da zona abaixadora via linha (13).

As propriedades do polietileno bimodal produzido desta forma foram medidas e são dadas na Tabela 3. A resina de polietileno tinha um índice de fluxo de fundido MIP de cerca de 20 e uma densidade de 0,955 g/cm^3.

A quantidade de componente polimérico preparada na zona elevadora e na porção 2B foi igual a 90% em peso.

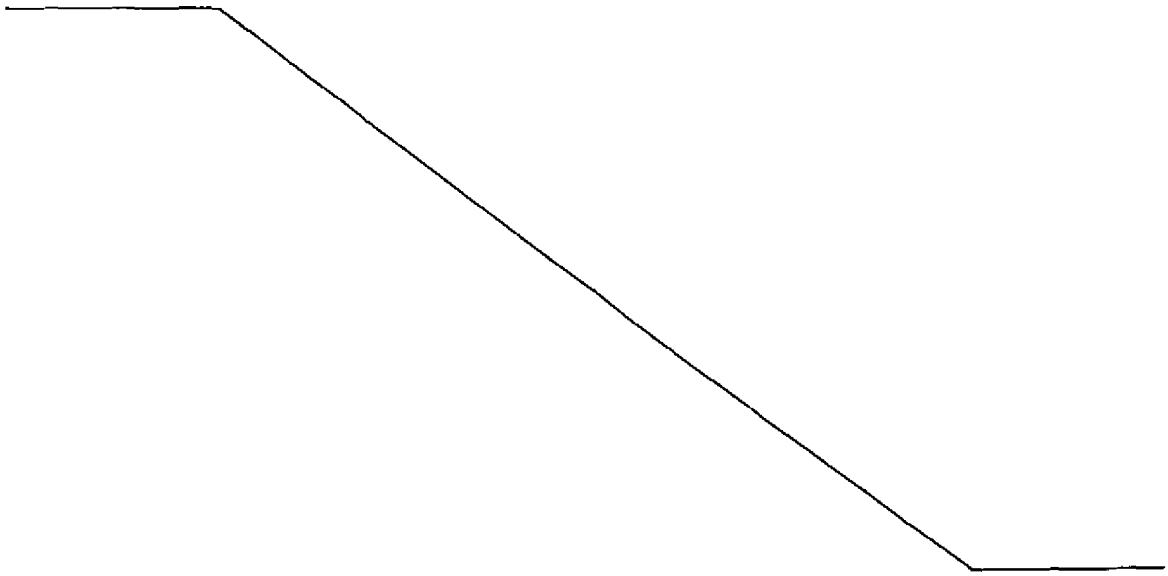


TABELA 1 - Composição da barreira e do fluido corretivo

	Exemplo 1		Exemplo 2		Exemplo 3	
	Barreira	Fluido corretivo	Barreira	Fluido corretivo	Barreira	Fluido corretivo
Propileno (% mol)	77	87,1	50,6	36,1	-	-
Propano (% mol)	21	5,2	44,9	33,0	92,9	32,0
Etileno (% mol)	-	4,6	0,1	28,4	6,38	50,4
Hidrogênio (% mol)	2	3,1	4,3	2,5	0,13	17,6
Hexeno (% mol)	-	-	-	-	0,61	-
H_2 / C_3H_6	0,026	0,036	0,085	0,069	-	-
$C_2H_4 / (C_2H_4 + C_3H_6)$	0,000	0,050	0,002	0,440	-	-
H_2 / C_2H_4	-	-	-	-	0,020	0,349
$C_6 / (C_6 + C_2)$	-	-	-	-	0,087	0,000

TABELA 2 - Composição da fase gasosa nas seções 1, 2A e 2B

	Exemplo 1			Exemplo 2			Exemplo 3		
	elevador 1	abaixador 2A	abaixador 2B	elevador 1	abaixador 2A	abaixador 2B	elevador 1	abaixador 2A	abaixador 2B
Propileno (% mol)	76,8	77,1	75,0	36,4	55,4	36,2	-	-	-
Propano (% mol)	17,9	21,2	20,1	33,6	25,3	35,3	73,5	96,0	86,5
Etileno (% mol)	2,8	0,2	2,5	27,5	14,7	25,6	10,0	3,0	5,0
Hexeno (% mol)	-	-	-	-	-	-	0,5	1,0	0,5
Hidrogênio (% mol)	2,5	1,5	2,4	2,5	4,6	2,9	16,0	0,03	8,0
H_2 / C_3H_6	0,033	0,019	0,032	-	-	-	-	-	-

$C_2H_4 / (C_2H_4 + C_3H_6)$	0,035	0,003	0,032	0,43	0,21	0,41	-	-	-
H_2 / C_2H_4	-	-	-	0,069	0,083	0,080	1,6	0,01	1,6
$C_6 / (C_6 + C_2)$	-	-	-	-	-	-	0,05	0,25	0,09

TABELA 3 - Propriedades físicas/mecânicas dos produtos

	Exemplo 1				Exemplo 2				Ex 3
	1	2A	2B	Final	1	2A	2B	Final	Final
Taxa de fluxo de fundido L (dg/min)	6,2	5,5	5,7	5,8	-	-	-	15,4	-
Solúveis em xileno (%p)	6,0	1,5	5,8	5,1	79,7	91,9	82,9	20,4	-
Teor de C_2 (%p)	5,0	0,3	4,9	4,0	56,2	37,0	53,4	13,5	-
I.V. X.S. (dL/g)	-	-	-	-	-	-	-	2,87	-
IZOD a 25°C (kJ/m^2)	-	-	-	-	-	-	-	10,5	-
Módulo flexional (MPa)	-	-	-	-	-	-	-	1007	-
Taxa de fluxo de fundido P (dg/min)	-	-	-	-	-	-	-	-	20
Densidade (g/cm^3)	-	-	-	-	-	-	-	-	0,955

REIVINDICAÇÕES

1. Processo para a polimerização em fase gasosa de α- olefinas CH_2=CHR, em que R é hidrogênio ou um radical hidrocarboneto tendo de 1 a 12 átomos de carbono, executado em uma primeira e uma segunda zonas de polimerização interconectadas, às quais uma ou mais das ditas α-olefinas são alimentadas na presença de um catalisador sob condições de reação e a partir das quais o produto polimérico é descarregado, em que as partículas de polímero em crescimento fluem através da primeira das ditas zonas de polimerização (elevadora) sob condições de fluidização rápida, deixa a dita zona elevadora e entra na segunda das ditas zonas de polimerização (abaixadora) através da qual elas fluem para baixo numa forma densificada, deixam a dita zona abaixadora e são reintroduzidas na zona elevadora, caracterizado pelo fato que no dito processo:

(a) a mistura gasosa presente na zona elevadora é totalmente ou parcialmente impedida de entrar na zona abaixadora pela introdução na parte superior da dita zona abaixadora de uma mistura gasosa e/ou líquida tendo uma composição diferente da mistura gasosa presente na zona elevadora, e

(b) a composição gasosa dentro de uma porção da zona abaixadora é mantida substancialmente similar à composição gasosa reagindo na zona elevadora pela alimentação de um fluido de composição adequada (fluido corretivo) em correspondência com o nível superior da dita porção da zona abaixadora.

2. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato que o dito fluido corretivo é uma mistura gasosa ou uma mistura gasosa/líquida.

3. Processo de acordo com a reivindicação 1 ou 2, caracterizado pelo fato que a mistura mútua entre o dito fluido corretivo e o gás que flui para baixo na zona abaixadora é tal que satisfaz a dita condição (b).

4. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 3, caracterizado pelo fato que a fração de um dos dois componentes (co)poliméricos preparados por meio do dito processo de polimerização é ajustado para elevar ou abaixar o ponto de alimentação do dito fluido corretivo ao longo da dita zona abaixadora.

5. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 4, caracterizado pelo fato que o dito fluido corretivo é proveniente da corrente de gás de reciclagem.

6. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 5, caracterizado pelo fato que o dito fluido corretivo contém,

além dos monômeros a serem polimerizados, também compostos inertes condensáveis.

7. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 6, caracterizado pelo fato que a composição do dito fluido corretivo é ajustada por monômeros de composição, diluentes de polimerização e hidrogênio antes de sua introdução na zona abaixadora.

8. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 7, caracterizado pelo fato que o dito processo está a montante ou a jusante de outras tecnologias de polimerização convencionais (sejam em fase líquida ou em fase gasosa), em um processo de polimerização sequencial multiestágios.

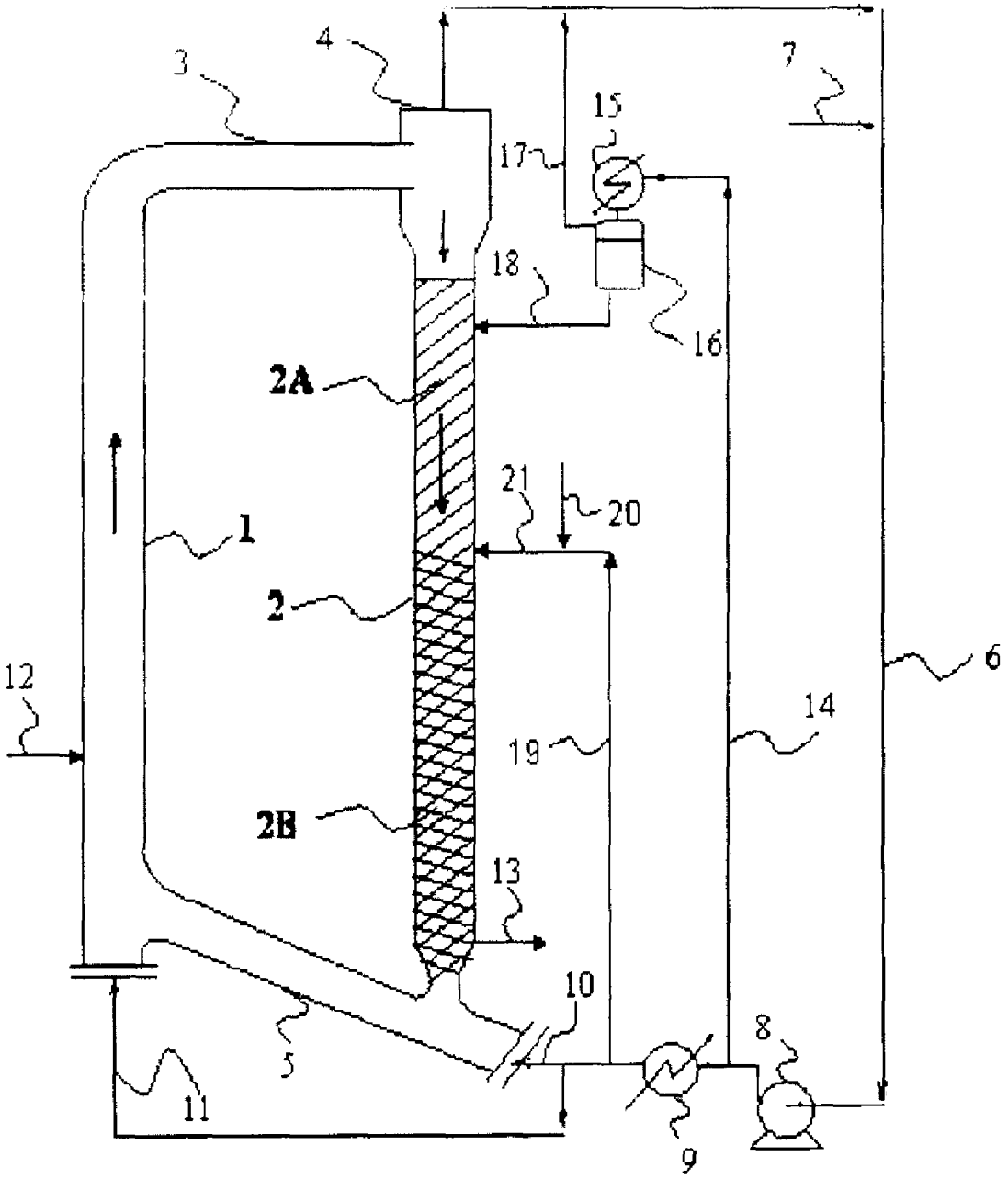


FIG 1