



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

(21) PI 0809538-8 A2



(22) Data do Depósito: 21/02/2008

(43) Data da Publicação Nacional: 15/12/2020

(54) Título: SISTEMAS E MÉTODOS PARA FABRICAÇÃO DE POLIOLEFINAS

(51) Int. Cl.: C08F 10/02; C08F 2/34; C08F 2/00; C08F 4/69.

(30) Prioridade Unionista: 30/03/2007 US 60/920,998.

(71) Depositante(es): UNIVATION TECHNOLOGIES, LLC..

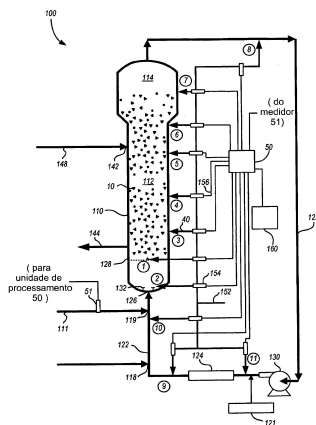
(72) Inventor(es): RONALD S. EISINGER; MARK G. GOODE.

(86) Pedido PCT: PCT US2008002311 de 21/02/2008

(87) Publicação PCT: WO 2008/121187 de 09/10/2008

(85) Data da Fase Nacional: 29/09/2009

(57) Resumo: SISTEMA E MÉTODOS PARA FABRICAÇÃO DE POLIOLEFINAS. A presente invenção refere-se diversos métodos e sistemas para uso de oxigênio em um sistema de reator de polimerização de poliolefina. Em determinadas modalidades, os métodos são realizados em conjunto com um sistema de reator de polimerização, tal como, um sistema de reator de fase gasosa.



Relatório Descritivo da Patente de Invenção para **"SISTEMAS E MÉTODOS PARA FABRICAÇÃO DE POLIOLEFINAS"**.

Referência Cruzada a Pedidos de Patente Relacionados

O presente Pedido de Patente reivindica o benefício do Pedido
5 de Patente No. de Série 60/920.998, depositado em 30 de Março de 2007, cuja descrição é aqui integralmente incorporada por referência.

Campo da Invenção

A presente invenção refere-se a diversos métodos e sistemas para o uso de oxigênio em um sistema de reator de polimerização de poliole-
10 finas. Em determinadas modalidades, os métodos são realizados em conjunto com um sistema de reator de polimerização, tal como, um sistema de reator de fase gasosa.

Antecedentes

No processo de fase gasosa para produção de poliolefinas, tal
15 como, polietileno, um alceno gasoso (por exemplo, etileno), hidrogênio, opcionalmente, um comonômero e outras matérias-primas, são convertidas em um produto de poliolefina. Geralmente, os reatores de fase gasosa incluem um reator de leito fluidizado, um compressor e um dispositivo refrigerador (trocador de calor). A reação é mantida em um leito fluidizado de duas fases,
20 o qual consiste de polietileno granular e reagentes gasosos, pelo gás de fluidização que é passado através de uma placa distribuidora próximo da base do vaso reator. O vaso reator é normalmente construído de aço carbono e aferido para operação sob pressões de até cerca de 3,1 MPa (31 bars). Um catalisador é injetado dentro do leito fluidizado. O calor da reação é transferido para a corrente de gás de circulação. Essa corrente de gás é comprimida e resfriada na linha externa de reciclo e, depois, novamente introduzida na base do reator, onde ela passa através de uma placa distribuidora. Correntes de alimentação recuperadas são adicionadas para manter as desejadas concentrações do reagente, de modo a proporcionar um processo de polime-
25 rização contínuo.
30

A operação da maioria dos sistemas de reatores é criticamente dependente de uma satisfatória mistura para condições uniformes do reator,

remoção de calor e um eficaz desempenho do catalisador. O processo deve ser controlável e capaz de uma alta velocidade de produção. Em geral, quanto maior for a temperatura de operação, maior será a capacidade de se obter uma alta velocidade de produção. Entretanto, na medida em que a

5 temperatura de operação aproxima-se e excede o ponto de fusão do produto de poliolefina, as partículas de poliolefina tornam-se pegajosas e fundidas. O próximo evento é uma interação de forças, o que resulta na aglomeração de partículas com partículas adjacentes. O resultado líquido é a formação de lâminas fundidas de polímero ao longo da parede do vaso reacional e ao

10 longo de outras partes do sistema de reator. Ciclos progressivos nesse processo podem, eventualmente, resultar no crescimento da lâmina e sua queda dentro do leito fluido. Essas lâminas interrompem a fluidização, circulação do gás e retirada do produto do reator, exigindo uma parada do reator para a devida remoção.

15 Similarmente, o acúmulo de resina no dispositivo refrigerador resulta em uma eficiência de resfriamento progressivamente decrescente, o que, eventualmente, pode ocasionar elevadas temperaturas de operação e os problemas acima mencionados. Por razões não completamente entendidas, o uso de determinados catalisadores foi descoberto para criar acúmulos

20 de resina no sistema, particularmente, no dispositivo refrigerador.

A seleção do catalisador também afeta acentuadamente o processo global. Entre os catalisadores disponíveis para a polimerização de poliolefinas, se incluem os catalisadores contendo cromo, como, por exemplo, os sistemas de catalisadores à base de óxido de cromo. Esses catalisadores têm sido usados e são de importância, especialmente, na produção de polietileno de alta densidade. Em particular, esses catalisadores são de especial importância, por exemplo, em aplicações de moldagem por sopro de filmes e tubos (Ver, por exemplo, as Patentes U.S. N^{os}. 4.739.015, 5.244.987, 5.385.991, 6.022.933, 6.429.269, 6.891.001, 6.936.666, e

25 6.989.344, e Patente EP 0 927 724 B1; ver, também, as Patentes U.S. N^{os}. 5.410.002, 5.844.054, 6.180.729, 6.664.352; Publicações de Pedidos de Patentes N^{os}. 2005/0054790 e 2005/0267269; e Pedidos de Patentes Chineses

30

Nos. CN 96111 424.X e CN 97106144.0). Outras referências anteriores incluem os documentos de patentes WO 2006/107373 e WO 2001/49751.

Conseqüentemente, seria desejável proporcionar um aperfeiçoado processo de polimerização, utilizando catalisadores contendo cromo e outros materiais, tais como, por exemplo, compostos orgânicos de oxigênio e alumínio.

Sumário da Invenção

A presente invenção é dirigida, de uma maneira bastante ampla, para diversos métodos e sistemas para produção de poliolefinas, como, por exemplo, produção de polietileno. Em determinadas modalidades, os métodos são realizados em conjunto com um sistema de reator de polimerização, tal como, um sistema de reator de fase gasosa. A invenção é também dirigida, de uma maneira bastante ampla, para diversos sistemas em que possa ocorrer obstrução.

Um sistema de reator para produção de uma poliolefina de acordo com uma modalidade da presente invenção inclui um vaso de reator tendo um catalisador à base de óxido de cromo, que foi reduzido com etóxido de dietil-alumínio (DEAIE), uma linha de alimentação de monômero para adição de um monômero ao sistema de reator, um medidor de fluxo na linha de alimentação de monômero, uma linha de suprimento de oxigênio para adição de oxigênio ao sistema de reator, e uma unidade de processamento em comunicação com o medidor de fluxo, para controlar a velocidade de alimentação do oxigênio, com base numa saída do medidor de fluxo. O oxigênio é alimentado ao sistema de reator de leito fluidizado, numa velocidade equivalente a aproximadamente ou menos que 0,1 partes por milhão de oxigênio, em relação a uma velocidade volumétrica do monômero adicionado ao sistema de reator de leito fluidizado, em uma classe de modalidades.

Em um método de produção de uma poliolefina, de acordo com uma modalidade, é determinada uma temperatura de operação ótima, para produção de uma poliolefina em um sistema de reator de leito fluidizado. Assim, é selecionado um catalisador à base de óxido de cromo, reduzido com etóxido de dietil-alumínio (DEAIE), com base nas desejadas propriedades da

poliolefina obtida na temperatura de operação. Os monômeros são contatados com o catalisador no sistema de reator de leito fluidizado. Uma corrente de reciclo do sistema de reator de leito fluidizado é resfriada, a fim de manter a temperatura de operação ótima. O oxigênio é alimentado ao sistema de reator de leito fluidizado para manter no dito sistema de reator de leito fluidizado, aproximadamente, uma mínima quantidade eficaz de oxigênio, necessária para minimizar a obstrução do sistema de reator de leito fluidizado.

Um método para produção de polietileno, de acordo com uma modalidade, inclui a determinação de uma temperatura de operação ótima para produção de polietileno em um sistema de reator de leito fluidizado, a temperatura de operação ótima sendo tal que uma temperatura mais alta no sistema de reator de leito fluidizado é aproximadamente ou menos que cerca de 20°C abaixo do ponto de fusão do polietileno. Um catalisador é alimentado ao sistema de reator de leito fluidizado, o catalisador sendo um catalisador à base de óxido de cromo, reduzido com etóxido de dietil-alumínio (DEAIE). O etileno, de uma forma ótima com um comonômero, tal como, hexeno ou buteno, é contatado com o catalisador no sistema de reator de leito fluidizado. Uma corrente de reciclo do sistema de reator de leito fluidizado é resfriada para manter, aproximadamente, a temperatura de operação ótima. O oxigênio é alimentado ao sistema de reator de leito fluidizado a uma velocidade equivalente a aproximadamente ou menos que 0,1 partes por milhão de oxigênio, em relação a uma velocidade volumétrica do etileno adicionado ao sistema de reator de leito fluidizado.

Um método para redução de obstrução em um sistema de reator de polimerização de leito fluidizado, de acordo com outra modalidade, inclui a alimentação de um catalisador à base de óxido de cromo, reduzido com etóxido de dietil-alumínio (DEAIE) para um sistema de reator de leito fluidizado, contatando monômeros com o catalisador no sistema de reator de leito fluidizado para criar um polímero, e alimentando oxigênio ao sistema de reator de leito fluidizado a uma velocidade equivalente a mais que 1 e menos que 0,1 partes por milhão de oxigênio, em relação a uma velocidade volumétrica do monômero adicionado ao sistema de reator de leito fluidizado, com a

finalidade de minimizar uma possível obstrução do sistema de reator de leito fluidizado.

Breve Descrição dos Desenhos

5 A figura 1 é uma representação esquemática dos métodos, sistemas e/ou dispositivos de determinadas modalidades da invenção, ilustrando a implementação em um sistema de reator de polimerização de leito fluidizado.

10 A figura 2 é outra representação esquemática dos métodos, sistemas e/ou dispositivos de determinadas modalidades da invenção, ilustrando a implementação em um sistema de reator de polimerização de leito fluidizado

Descrição Detalhada

15 Antes dos presentes compostos, componentes, composições e/ou métodos aqui descritos e descritos, deverá ser entendido que a presente invenção não está limitada a tais compostos, componentes, composições, reagentes, condições de reações, ligantes, estruturas de metalloceno ou similares, as quais podem variar, a menos que de outro modo especificado. Também, deverá ser entendido que a terminologia aqui usada é para a finalidade de descrever somente modalidades particulares, não sendo idealizada de ser limitativa.

20 Também, deverá ser observado que conforme usado no presente relatório descritivo e nas reivindicações anexas, as formas singulares "um", "uma" e "o" incluem os plurais correspondentes, a menos que indicado em contrário. Assim, por exemplo, a referência a "um grupo de saída", como
25 na expressão "substituída por um grupo de saída", inclui mais de um grupo de saída, de modo que a porção pode ser substituída por dois ou mais de tais grupos. Similarmente, a referência a "um átomo de halogênio" como na expressão "substituído por um átomo de halogênio", inclui mais de um átomo de halogênio, a referência a "um substituinte", inclui um ou mais substituintes,
30 a referência a "um ligante", inclui um ou mais ligantes, e similares.

Agora, foi surpreendentemente descoberto que a introdução contínua de uma pequena quantidade de oxigênio reduz a obstrução nos

reatores de leito fluidizado de fase gasosa, usados para polimerização de etileno com catalisadores à base de óxido de cromo, ditos catalisadores reduzidos com etóxido de dietil-alumínio (DEAIE). A quantidade de oxigênio necessária é suficientemente pequena para ter um efeito desprezível sobre as propriedades do produto e produtividade do catalisador. Essa descoberta permite que a polimerização seja realizada por períodos mais longos, sem a necessidade de interromper a produção e abrir o reator para limpeza. Acredita-se que essa descoberta estende-se além da produção de polietileno e/ou produção de poliolefinas em um reator de leito fluidizado de fase gasosa, com catalisadores à base de óxido de cromo reduzidos com DEAIE.

Enquanto que a presente invenção é aplicável à produção de poliolefinas em fase gasosa, os amplos conceitos e ensinamentos aqui presentes podem, também, ter aplicabilidade a diversos tipos de processos, incluindo, sem que seja a isso limitado, processo de fase gasosa, processo de fase gasosa/sólida, fase líquida/sólida, fase gasosa/líquida, e sistemas de reatores de fase gasosa/líquida/sólida, incluindo os sistemas de reatores de polimerização.

Para um mais fácil entendimento da invenção, assim como, para colocar as diversas modalidades da invenção em um contexto, a maior parte da descrição seguinte deve ser apresentada em termos de um sistema de reator comercial de polietileno de fase gasosa. Deve se ter em mente que isso é proporcionado por meio somente de um exemplo não-limitativo.

Um método geral da invenção pode ser descrito, por exemplo, com referência à figura 1, na qual um material a granel (10) está presente em um sistema de reator de polimerização de leito fluidizado (100). Esse material a granel pode ser um material gasoso, líquido e/ou sólido. Em um sistema de reator, materiais a granel ilustrativos podem incluir um ou mais dentre materiais de reação, como, por exemplo, matérias-primas, produtos de reação, tais como, partículas de polímeros, coadjuvantes de reação, tais como, catalisadores, subprodutos de reação, etc., e outros materiais. Assim, o material a granel pode incluir materiais individuais substancialmente puros, assim como, combinações de materiais, o(s) material(is) estando presente(s)

em uma ou mais fases. Uma temperatura de operação ótima para produção de uma poliolefina no sistema de reator de leito fluidizado é então selecionada. Um catalisador à base de óxido de cromo, reduzido com DEAIE é selecionado com base em uma ou mais das desejadas propriedades da poliolefina obtida na temperatura de operação selecionada. Os monômeros são contatados com o catalisador no sistema de reator de leito fluidizado (100). Uma corrente de reciclo em uma linha de reciclo (122) do sistema de reator de leito fluidizado (100) é resfriada, a fim de manter a temperatura ótima de operação. O oxigênio é alimentado ao sistema de reator de leito fluidizado através de uma ou mais linhas de alimentação de oxigênio (40), para manter no sistema de reator de leito fluidizado, aproximadamente, uma mínima quantidade efetiva de oxigênio, a qual minimiza uma possível obstrução do sistema de reator de leito fluidizado (100). Em uma classe de modalidades, a obstrução pode ser considerada como sendo minimizada, se o sistema de reator puder operar, pelo menos, cerca de 3 meses, sem necessitar de ser aberto para limpeza. Em modalidades preferidas, a obstrução é considerada minimizada se o sistema de reator puder operar 6 meses, 9 meses, 1 ano ou 2 anos, sem necessitar de ser aberto para limpeza.

Em outra abordagem geral preferida do método aqui descrito, por exemplo, com referência à figura 1, um método de produção de polietileno inclui a determinação de uma temperatura de operação ótima para produção de polietileno em um sistema de reator de leito fluidizado (100), a temperatura de operação ótima sendo tal que a temperatura mais alta no sistema de reator de leito fluidizado (100) é inferior a cerca de 20°C, abaixo do ponto de fusão do polietileno. Um catalisador é alimentado ao sistema de reator de leito fluidizado (100), o catalisador sendo um catalisador à base de óxido de cromo, reduzido com DEAIE. Os monômeros são contatados com o catalisador no sistema de reator de leito fluidizado (100). Uma corrente de reciclo do sistema de reator de leito fluidizado é resfriada, a fim de manter a temperatura de operação ótima. O oxigênio é alimentado ao sistema de reator de leito fluidizado (100), numa velocidade equivalente a aproximadamente ou menos que 0,1 partes por milhão de oxigênio, em relação à velocidade

volumétrica do monômero adicionado ao sistema de reator de leito fluidizado (100).

Adicionais detalhes dos sistemas de reator de polimerização de leito fluidizado incluindo materiais específicos usados na fabricação são descritos abaixo, e cada dos detalhes descritos abaixo são especificamente considerados em diversas combinações com estas e outras abordagens geralmente aqui preferidas.

Em outra abordagem geral preferida do método geral em questão, um catalisador é alimentado a um sistema de reator de leito fluidizado. Os monômeros são contatados com o catalisador no sistema de reator de leito fluidizado para produzir produtos de polímeros. Oxigênio é alimentado ao sistema de reator de leito fluidizado numa velocidade equivalente a aproximadamente ou menos que 0,1 partes por milhão de oxigênio, em relação a uma velocidade volumétrica do monômero adicionado ao sistema de reator de leito fluidizado, com a finalidade de minimizar uma possível obstrução do dito sistema de reator de leito fluidizado.

A presente invenção também inclui dispositivos e sistemas eficazes para produção de poliolefinas, de acordo com os métodos mencionados acima. Em geral, esses dispositivos são sistemas ou aparelhos que compreendem uma ou mais linhas de alimentação de oxigênio, em um sistema de reator de polimerização de leito fluidizado.

Um sistema geral preferido da invenção inclui um vaso de reator (110) (também podendo ser aqui referido como vaso de reação) e, além disso, pode incluir uma linha de reciclo (122). O vaso de reator (110) contém um catalisador à base de óxido de cromo, reduzido com etóxido de dietilalumínio (DEAIE). Uma linha de alimentação de monômero (111) é acoplada ao sistema de reator para adicionar um monômero ao sistema de reator. Um medidor de fluxo (51) está presente na linha de alimentação de monômero (111). Uma linha de suprimento de oxigênio (40) é acoplada (156) ao sistema para adicionar oxigênio ao sistema de reator. Uma unidade de processamento (50) está em comunicação com o medidor de fluxo (51) para controlar a velocidade de alimentação do oxigênio, com base numa saída do

medidor de fluxo. Em um aspecto, o oxigênio é alimentado ao sistema de reator de leito fluidizado em uma velocidade equivalente a aproximadamente ou menos que 0,1 partes por milhão de oxigênio, em relação a uma velocidade volumétrica do monômero adicionado ao sistema de reator de leito fluidizado.

Adição de Oxigênio a Sistemas de Reator de Polimerização

A quantidade de oxigênio necessária para se obter as vantagens da invenção é uma quantidade pequena. Essa descoberta permite que a polimerização seja realizada por períodos mais longos, sem ter de interromper a produção e abrir o reator para limpeza. Acredita-se que essa descoberta estende-se além da produção de etileno e/ou produção de poliolefinas em um reator de leito fluidizado de fase gasosa com catalisadores à base de óxido de cromo, os quais foram reduzidos com DEAIE. Em cada uma das abordagens e/ou modalidades acima mencionadas geralmente preferidas, o oxigênio pode ser adicionado para reduzir a obstrução em uma variedade de processos, incluindo, sem que seja a isso limitado, sistemas de reatores de fase gasosa, de fase gasosa/sólida, de fase líquida/sólida, de fase gasosa/líquida, incluindo os sistemas de reatores de polimerização.

Uma ou mais linhas de alimentação de oxigênio (geralmente, referidas coletivamente, usando a referência numérica (40), com múltiplas linhas de alimentação de oxigênio designadas mais especificamente nas diversas figuras como linhas de alimentação com números circulados (1), (2), (3), etc., e no texto aqui associado como (40-1), (40-2), (40-3), etc.) são acopladas ao sistema de reator (100). A quantidade de oxigênio adicionada, preferivelmente, é, aproximadamente, uma mínima quantidade eficaz de oxigênio necessária para minimizar uma possível obstrução do sistema de reator de leito fluidizado.

Obstrução

A obstrução, em um sistema de reator, tal como mostrado nas figuras 1 e 2, é problemática por diversas razões. A obstrução do trocador de calor provoca uma reduzida eficiência de resfriamento. A obstrução de sensores empregados para medir temperatura, pressão, vazão, etc., interfere

com as operações de sensores. A obstrução na placa distribuidora afeta a formação e manutenção do leito fluidizado.

A obstrução é particularmente problemática nos trocadores de calor, os quais são principalmente responsáveis pela manutenção da temperatura de operação. Se o trocador de calor tornar-se obstruído, o mesmo torna-se menos eficiente, algumas vezes, precisando de uma redução da velocidade de produção, para diminuir a geração de calor no vaso do reator. Se a obstrução for acentuada, o trocador de calor pode falhar no resfriamento adequado dos materiais que circulam através do mesmo, e pode permitir que as temperaturas no sistema ultrapassem o ponto de fusão do produto de polímero. Se a temperatura ultrapassar o ponto de fusão do produto de polímero, referido como "resina", a resina torna-se pegajosa e forma aglomerados, folheamento e posterior obstrução. Os aglomerados, adversamente, afetam o leito fluidizado pela interrupção do fluxo. O folheamento, ao longo da parede do vaso do reator pode provocar ruptura, causando a quebra do leito, o que irá exigir uma dispendiosa parada do sistema de reator.

A ocorrência de obstrução no casco e tubos de trocadores de calor, na placa ou "folha de tubo" na entrada do sistema de tubos, assim como, os acúmulos nos tubos, têm sido observados em um sistema de reator de leito fluidizado que produz polietileno com um catalisador à base de óxido de cromo, reduzido com DEAIE.

Numa classe de modalidades, foi surpreendentemente descoberto que a introdução de uma pequena quantidade de oxigênio em um sistema de reator de leito fluidizado produtor de polietileno, reduz ou elimina a ocorrência de obstrução, particularmente, no trocador de calor de um sistema de reator de polietileno de leito fluidizado, como aquele mostrado na figura 1, sendo capaz de tal ação sem significativamente afetar as propriedades do produto ou produtividade do catalisador. O oxigênio em um sistema de polimerização de leito fluidizado tende a funcionar como um "veneno" do catalisador, reduzindo a velocidade de produção e encerrando a polimerização, o que geralmente resulta em um baixo peso molecular no produto de polímero. Portanto, a introdução de oxigênio é tipicamente evitada nos processos

de produção de poliolefinas, onde são desejadas altas velocidades de produção ou produtos de pesos moleculares mais altos.

Uma abordagem inclui essa surpreendente descoberta e expande a mesma para permitir a produção de poliolefinas de altos pesos moleculares e amplas distribuições de pesos moleculares, mediante cuidadosa seleção de propriedades de catalisadores e condições operacionais, conforme estabelecido de forma mais detalhada a seguir.

Sistemas de Reator de Polimerização

Em cada uma das abordagens e/ou modalidades acima mencionadas geralmente preferidas, um sistema de leito fluidizado pode incluir um sistema de reator de polimerização de leito fluidizado. Conforme resumidamente descrito acima, as reações de polimerização de fase gasosa podem ser realizadas em reatores de polimerização de leito fluidizado, podendo, também, ser formadas em sistemas de reações agitadas ou sistemas do tipo de pás (por exemplo, sistemas de leito agitado), que incluem sólidos em um ambiente gasoso. Conquanto que a seguinte discussão irá caracterizar sistemas de leito fluidizado, deverá ser entendido que os conceitos gerais relativos à adição de oxigênio para reduzir ou eliminar a ocorrência de obstrução, que é considerado como importante para os sistemas de leito fluidizado, são também adaptáveis para os sistemas de reações agitadas ou do tipo de pás. A presente invenção não se limita a nenhum tipo específico de sistema de reação de fase gasosa.

Em termos gerais, um processo de polimerização convencional de leito fluidizado para produção de resinas e outros tipos de polímeros é concretizado mediante passagem contínua de uma corrente gasosa, a qual contém um ou mais monômeros, através de um reator de leito fluidizado, sob condições reacionais e na presença de um catalisador, numa suficiente velocidade para manter o leito de partículas sólidas numa condição suspensa. Um ciclo contínuo é empregado, onde a corrente de gás do ciclo, também conhecida como corrente de reciclo ou meio de fluidização, é aquecida no reator pelo calor de polimerização. A corrente gasosa quente, também contendo monômero gasoso não-reagido, é continuamente retirada do reator,

comprimida, resfriada e reciclada dentro do reator. O produto é retirado do reator e o monômero recuperado é adicionado ao sistema, por exemplo, dentro da corrente de reciclo ou vaso de reator, para substituir o monômero polimerizado. Ver, por exemplo, as Patentes U.S. N^{os}. 4.543.399, 4.588.790, 5.028.670, 5.317.036, 5.352.749, 5.405.922, 5.436.304, 5.453.471, 5.462.999, 5.616.661, 5.668.228, e 6.689.847. Um sistema básico convencional de leito fluidizado é ilustrado na figura 1. O vaso de reator (100) compreende uma zona de reação (112) e uma zona de redução de velocidade (114). Conquanto que uma configuração de reator compreendendo uma região geralmente cilíndrica abaixo de uma seção expandida seja mostrada na figura 1, configurações alternativas, como, por exemplo, uma configuração de reator compreendendo um reator inteira ou parcialmente cônico, pode também ser utilizada. Em tais configurações, o leito fluidizado pode ser localizado dentro de uma zona de reação cônica, mas, abaixo de uma região de maior área de seção transversal, que serve como zona de redução de velocidade da configuração de reator mais convencional mostrada na figura 1.

Em geral, a proporção da altura para o diâmetro da zona de reação pode variar na faixa de cerca de 1:1 a cerca de 10:1. A área de seção transversal da zona de redução de velocidade (114) está, tipicamente, dentro da faixa de cerca de 2 a cerca de 4, multiplicado pela área de seção transversal da zona de reação (112).

A zona de reação (112) inclui um leito de crescimento de partículas de polímero, formado de partículas de polímero e uma menor quantidade de catalisador, todo esse material fluidizado pelo fluxo contínuo de componentes gasosos polimerizáveis e modificadores, incluindo os componentes inertes, na forma de alimentação recuperada e fluido de reciclo, através da zona de reação. Para manter um leito fluidizado viável, a velocidade superficial do gás através do leito deve exceder o fluxo mínimo requerido para fluidização, que, tipicamente, é de cerca de 0,2 a cerca de 0,5 ft/s, para as poliolefinas. Preferivelmente, a velocidade superficial do gás é de pelo menos 0,2 ft/s acima do fluxo mínimo para fluidização ou, de cerca de 0,4 a cerca de 0,7 ft/s. Normalmente, a velocidade superficial do gás não irá exceder a

5,0 ft/s, sendo, usualmente, de não mais que cerca de 2,5 ft/s.

Quando da partida, o reator, geralmente, é carregado com um leito de partículas de polímero particulado, antes do fluxo de gás ser iniciado. Essas partículas ajudam a prevenir a formação de "pontos quentes" localizados, quando a alimentação do catalisador é iniciada. Tais partículas podem ser idênticas as do polímero a ser formado ou podem ser diferentes. Quando diferentes, elas são, preferivelmente, retiradas com as desejadas partículas de polímero recém-formadas, como primeiro produto. Eventualmente, um leito fluidizado consistindo de partículas de polímero desejadas substitui o leito de partida.

A fluidização é alcançada mediante uma alta velocidade de reciclo de fluido, para o leito e através do leito, tipicamente, da ordem de cerca de 50 vezes a velocidade de alimentação ou o fluido de recuperação. Essa alta velocidade de reciclo proporciona a velocidade superficial de gás necessária para manter o leito fluidizado. O leito fluidizado, em geral, tem a aparência de uma massa densa de partículas que se movimentam individualmente, causado pela percolação do gás através do leito. A queda de pressão através do leito é igual ou ligeiramente superior ao peso do leito, dividido pela área de seção transversal.

Com referência novamente à figura 1, os fluidos de recuperação podem ser alimentados nos pontos (118) e (119) através da linha de reciclo (122). A composição da corrente de reciclo, tipicamente, é medida por um analisador de gás (121) e a composição e quantidade da corrente de recuperação é depois adequadamente ajustada, de modo a manter uma composição em estado substancialmente uniforme dentro da zona de reação. O analisador de gás (121) pode ser posicionado para receber gás de um ponto situado entre a zona de redução de velocidade (114) e o trocador de calor (124), preferivelmente, entre o compressor (130) e o trocador de calor (124).

Para garantir uma completa fluidização, a corrente de reciclo e, quando desejado, pelo menos parte da corrente de recuperação, podem ser retornadas através da linha de reciclo (122) para o reator, por exemplo, em uma entrada (126) abaixo do leito. Preferivelmente, existe uma placa distri-

buidora de gás (128) a jusante do ponto de retorno, para auxiliar na fluidização do leito de modo uniforme e para suportar as partículas sólidas antes da partida ou quando o sistema estiver desligado. A corrente que passa ascendentemente, através do leito e fora do leito, ajuda a remover o calor de reação gerado pela reação de polimerização exotérmica.

A porção da corrente gasosa que circula através do leito fluidizado e que não reagiu no leito torna-se a corrente de reciclo que deixa a zona de reação (112) e passa dentro da zona de redução de velocidade (114), acima do leito, onde uma principal porção das partículas arrastadas cai de volta sobre o leito, dessa forma, reduzindo o arraste de partículas sólidas.

A corrente de reciclo é depois comprimida no compressor (130) e passada através do trocador de calor (124), onde o calor de reação é removido da corrente de reciclo antes desta ser retornada para o leito. Observa-se que o trocador de calor (124) pode ser também posicionado antes do compressor (130). Um trocador de calor (124) ilustrativo constitui-se de um trocador de calor de casco e tubos, com o gás de reciclo circulando através dos tubos.

A corrente de reciclo que sai da zona trocadora de calor é depois retornada para o reator, na sua base (126) e, em seguida, para o leito fluidizado através da placa distribuidora de gás (128). Um defletor de fluxo de fluido (132) é preferivelmente instalado na entrada do reator, para evitar que as partículas contidas no polímero sejam decantadas e aglomeradas em uma massa sólida, e também para manter o arraste ou para tornar a promover o arraste de quaisquer partículas ou líquido que possa decantar ou não ser arrastado.

Nessa modalidade, o produto de polímero é descarregado da linha (144). Embora não mostrado, é desejável separar qualquer fluido do produto e retornar o fluido para o vaso do reator (110).

Em conformidade com uma modalidade da presente invenção, o catalisador de polimerização entra no reator na forma sólida ou líquida, em um ponto (142), através da linha (148). Se o catalisador necessitar do uso de um ou mais cocatalisadores, como é normalmente o caso, o dito um ou mais

cocatalisadores podem ser introduzidos separadamente na zona de reação, onde eles irão reagir com o catalisador para formar o produto reacional cataliticamente ativo. No entanto, o catalisador e co-catalisadores podem ser misturados antes da introdução na zona de reação.

5 O reator mostrado na figura 1 é particularmente útil para a formação de poliolefinas, tais como, polietileno, polipropileno, etc. As condições de processo, matérias-primas, catalisadores, etc., para formação de diversas poliolefinas e outros produtos reacionais são encontradas nas referências aqui incorporadas. Condições de processo ilustrativas para reações de poli-
10 merização, em geral, são relacionadas abaixo, para proporcionar uma orientação geral.

A pressão do reator em um processo de fase gasosa pode variar de cerca de 690 kPa (100 psig) a cerca de 4138 kPa (600 psig), preferivelmente, na faixa de cerca de 1379 kPa (200 psig) a cerca de 2759 kPa (400
15 psig), mais preferivelmente, na faixa de cerca de 1724 kPa (250 psig) a cerca de 2414 kPa (350 psig).

A temperatura do reator em um processo de fase gasosa pode variar de cerca de 30°C a cerca de 125°C. Em uma modalidade, a temperatura mais alta no sistema de reator é inferior a cerca de 40°C, 30°C, mais
20 preferivelmente, inferior a cerca de 20°C, ainda mais preferivelmente, inferior a cerca de 15°C, abaixo do ponto de fusão da poliolefina que está sendo produzida. O processo pode realizar-se em temperaturas ainda mais altas, por exemplo, inferiores a cerca de 10°C ou 5°C, abaixo do ponto de fusão da poliolefina que está sendo produzida. O polietileno, por exemplo, apresenta
25 um ponto de fusão na faixa de, aproximadamente, 120°C a 136°C.

Em uma abordagem, a temperatura no ponto de temperatura mais alta no sistema de reator é inferior acerca de 30°C, mais preferivelmente, inferior a cerca de 20°C, ainda mais preferivelmente, inferior a cerca de 15°C, abaixo do ponto de fusão da poliolefina que está sendo produzida. Em
30 um sistema tal como aquele mostrado na figura 1, o ponto de temperatura mais alta é, tipicamente, na saída do compressor (130).

Outros processos contemplados de fase gasosa incluem os pro-

cessos de polimerização em série ou de múltiplos estágios. Também, os processos contemplados de fase gasosa pela invenção incluem aqueles descritos nas Patentes U.S. Nos. 5.627.242, 5.665.818 e 5.677.375, e Patentes EP-A-0 794 200, EP-B1-0 649 992, EP-A-0 802 202, e EP-B-634 421.

5 Em quaisquer das modalidades aqui descritas, o processo de fase gasosa pode ser operado em um modo de condensação, onde um fluido inerte condensável é introduzido no processo, de modo aumentar a capacidade de resfriamento do sistema de reator. Esses fluidos inertes condensáveis são referidos como agentes de condensação induzidos ou ICA's. Para
10 adicionais detalhes de processos de modo de condensação, consultar as Patentes U.S. N^{os}. 5.342.749 e 5.436.304.

 Em determinadas modalidades da invenção, é contemplado que reatores comerciais capazes de produzir mais de 500 lbs de polímero por hora (227 kg/h) a cerca de 300.000 lbs/h (90.900 Kg/h), ou mais que isso de
15 polímero, preferivelmente, mais que 1000 lbs/h (455 Kg/h), mais preferivelmente, mais que 10.000 lbs/h (4540 Kg/h), ainda mais preferivelmente, mais que 25.000 lbs/h (11.300 Kg/h), mais ainda preferivelmente, mais que 35.000 lbs/h (15.900 Kg/h), ainda mais preferivelmente, mais que 50.000 lbs/h (22.700 Kg/h), em que a capacidade mais preferida é de mais que 65.000
20 lbs/h (29.000 Kg/h) a mais que 100.000 lbs/h (45.500 Kg/h), podem ser empregados.

 Outro ilustrativo sistema de reator de polimerização de leito fluidizado (200) é mostrado na figura 2. Conforme mostrado, o sistema (200) é um sistema de recirculação, incluindo um dispositivo elevador rápido (202),
25 um tubo de descida (204) e uma bomba de recirculação (206). O(s) monômero(s) e o catalisador são adicionados na linha de reciclagem (208) através da alimentação (210). Nesse tipo de sistema, o produto de polimerização é formado principalmente no dispositivo elevador rápido (202), mas, continua formando-se em todo o sistema. As partículas de polímero formadas no dispositivo elevador rápido (202) passam através da linha (212) para uma porta de entrada superior (214) do tubo de descida (204). As partículas de polímero
30 grudam-se no tubo de descida, onde elas se movimentam descendente-

mente em um leito lentamente móvel e denso. O leito formado no tubo de descida, em uma classe de modalidades, pode ser considerado um leito fluidizado. O produto de polímero particulado é descarregado da linha (216). Embora não mostrado, é desejável se separar qualquer fluido do produto e retornar o fluido para o sistema de reator (200).

Outros Sistemas de Polimerização

Massas com movimento mais lento de partículas, consideradas como "fluidizadas" para fins da presente invenção, são também referidas no estado da técnica como "leitos em movimento". Os leitos em movimento incluem partículas em dispositivos do tipo caixa de fluxo de massa ou tubo de descida de fluxo de massa, etc., onde sólidos movem-se lentamente através de um vaso.

O sistema de leito agitado, considerado como "fluidizado" para fins da presente invenção, inclui leitos agitados ou de outro modo, agitados por um elemento, tal como, uma pá ou um êmbolo rotativo ou em movimento através do leito (por exemplo, reator de leito agitado, misturador, etc.). Outros tipos de sistemas de leito agitado podem ser formados por meio de um tambor rotativo (por exemplo, com ou sem chicanas internas para intensificar a mistura), um vaso em movimento de uma maneira tipo serrote, onde a agitação inclui vibrações ultrassônicas aplicadas às partículas ou ao seu recipiente, etc.

Em geral, os sistemas e métodos de reatores aqui descritos, por exemplo, podem ser usados em conexão com líquidos e/ou gases tendo uma ampla faixa de propriedades de fluidos, como, por exemplo, uma ampla faixa de viscosidade, densidade e/ou constantes dielétricas (cada de tal propriedade sendo considerada independentemente ou coletivamente como de duas ou mais propriedades das mesmas). Por exemplo, os fluidos líquidos podem, geralmente, apresentar viscosidades variando de cerca de 0,1 cP a cerca de 100.000 cP, e/ou podem apresentar densidades variando de cerca de 0,1 g/cm³ a cerca de 20 g/cm³ e/ou podem apresentar uma constante dielétrica variando de cerca de 1 a cerca de 100. Em diversas modalidades da invenção, o material a granel é um fluido gasoso. Os fluidos gasosos podem,

por exemplo, apresentar viscosidades variando de cerca de 0,001 a cerca de 0,1 cP, e/ou apresentar densidade variando de cerca de 0,0005 a cerca de 0,1 g/cm³ e/ou podem apresentar uma constante dielétrica variando de cerca de 1 a cerca de 1,1.

5 O material a granel pode incluir elementos gasosos relativamente puros (por exemplo, nitrogênio gasoso, etileno gasoso). Outros componentes podem incluir líquido relativamente puro, sólidos ou compostos gasosos (por exemplo, catalisador líquido ou sólido, monômero gasoso, ar). Os diversos sistemas da presente invenção podem também incluir misturas de
10 gases, sólidos e/ou líquidos de fase única ou de múltiplas fases, como, por exemplo: misturas de sólidos e gases de duas fases (por exemplo, sistemas de leito fluidizado), misturas de gases com um único tipo de partícula, misturas de gases com diferentes tipos de partículas (por exemplo, partículas de polímero e catalisador); e/ou misturas de gases, líquidos e sólidos de três
15 fases (por exemplo, leito fluidizado com catalisador líquido sendo adicionado). Particulares exemplos de fluidos preferidos serão aqui descritos, incluindo na discussão seguinte as aplicações preferidas dos métodos e dispositivos da invenção.

Conforme observado acima, o oxigênio em um sistema de polimerização de leito fluidizado tende a funcionar como um "veneno" de catalisador que termina a polimerização, retardando a velocidade de produção do polímero.

Em modalidades geralmente preferidas da presente invenção, a quantidade de oxigênio alimentada ao sistema de reator deve manter no sistema de reator de leito fluidizado aproximadamente uma mínima quantidade
25 eficaz de oxigênio necessária para minimizar uma possível obstrução no dito sistema de reator de leito fluidizado, ao mesmo tempo em que mostra um insignificante efeito sobre as propriedades do produto ou produtividade do catalisador.

30 Em modalidades preferidas da presente invenção, a velocidade de alimentação do oxigênio é estabelecida como cerca de uma proporção predeterminada de uma velocidade de alimentação de um monômero. A ve-

locidade de alimentação do oxigênio pode ser fixada ou pode variar conforme a velocidade de alimentação do monômero, de modo a manter a predefinida proporção da velocidade de alimentação do oxigênio com relação à velocidade de alimentação do monômero.

- 5 Tipicamente, o oxigênio é alimentado ao sistema de reator de leito fluidizado em uma velocidade equivalente a aproximadamente ou menos que 0,1 partes por milhão em volume (ppmv) de oxigênio (O_2) em relação à velocidade volumétrica do monômero adicionado ao sistema de reator de leito fluidizado, tal como, 0,09, 0,075, 0,05, 0,04, 0,03, 0,02, 0,01, 0,005
- 10 ppmv, etc. Preferivelmente, o oxigênio é alimentado ao sistema de reator de leito fluidizado em aproximadamente ou menos que cerca de 0,05 ppmv, mais preferivelmente, aproximadamente ou menos que cerca de 0,025 ppmv.

- Em uma classe de modalidades, a quantidade de oxigênio necessária é suficientemente pequena para ter um efeito desprezível sobre as
- 15 propriedades do produto e produtividade do catalisador. Em uma modalidade, uma concentração de oxigênio é equivalente a aproximadamente ou menos que cerca de 0,05 ppmv de oxigênio em relação à velocidade volumétrica do monômero adicionado ao sistema de reator de leito fluidizado, preferivelmente, menos que cerca de 0,03 ppmv de oxigênio. Em uma modalidade
- 20 ilustrativa, o oxigênio é alimentado ao sistema de reator de leito fluidizado numa velocidade de cerca de 0,005 a cerca de 0,03 ppmv de oxigênio, em relação à velocidade volumétrica do monômero adicionado ao sistema de reator de leito fluidizado.

- A quantidade selecionada de oxigênio pode depender, em algum
- 25 grau, do catalisador selecionado e da temperatura de operação. Em uma modalidade, um catalisador à base de óxido de cromo, reduzido com DEAIE, é usado para proporcionar um desejado produto. A quantidade de oxigênio adicionada ao sistema de reator para reduzir ou evitar a obstrução nessa modalidade, pode ser considerada uma função do tipo do catalisador em
- 30 determinadas modalidades.

Sistemas de Catalisadores

Sistemas de catalisadores úteis e sistemas de catalisadores uti-

lizáveis em diversos aspectos da invenção incluem catalisadores à base de óxido de cromo, conforme aqui discutido.

Entretanto, é desejado que qualquer sistema catalítico usado funciona satisfatoriamente bem durante a operação, com rendimento em alto período de tempo (isto é, maximizando a velocidade de operação do políme-
5 ro produzido por unidade de volume do reator). Por exemplo, os catalisado- res à base de óxido de cromo, geralmente, possuem uma adequada produtivi- dade e atividade, conforme aqui discutido em maiores detalhes.

Em particular, os polímeros de etileno tendo amplas distribuições
10 de peso molecular, podem ser obtidos mediante uso de um catalisador à base de óxido de cromo, obtido através de calcinação de um composto de cromo disposto em um veículo de óxido inorgânico, em uma atmosfera não- redutora, para ativar o mesmo, de modo que pelo menos uma porção dos átomos de cromo disponibilizados seja convertida em átomos de cromo he-
15 xavalentes (Cr^{+6}). O composto de cromo é disposto sobre sílica, fluidizado e aquecido na presença de oxigênio, numa temperatura de cerca de 400°C a 860°C , convertendo o cromo para o estado de oxidação $+6$. Os catalisadores à base de óxido de cromo possuem adequada produtividade e atividade.

Catalisadores de cromato de bis-trifenil silila em sílica (catalisa-
20 dores de SC) constituem um tipo de catalisador de cromo suportado em um óxido inorgânico. Os catalisadores do tipo SC podem ser reduzidos com compostos do tipo alquil-alumínio, como, por exemplo, DEAIE, durante uma etapa de preparação de catalisador, antes da adição ao reator. Esses catali- sadores produzem polietileno com uma desejável mais ampla distribuição de
25 peso molecular. Os catalisadores de sílica sobre óxido de cromo com com- postos de alquil-alumínio, tal como, DEAIE, representam um caminho para aperfeiçoados sistemas de catalisadores para produção de polietileno, tendo características daqueles tipicamente formados usando catalisadores de síli- ca sobre cromato de silila.

30 Um catalisador à base de óxido de cromo reduzido com tal agen- te redutor irá apresentar determinadas propriedades, baseadas, entre outras coisas, na proporção molar do agente redutor em relação ao cromo.

Informações sobre estes e outros tipos de catalisadores, assim como, características dos produtos de polímeros formados, podem ser encontradas na Patente U.S. No. 6.989.344.

Em uma modalidade, um catalisador à base de óxido de cromo
5 usado para aplicações na produção de polietileno de alta densidade, inclui um óxido de cromo disposto em sílica desidratada e, subsequente-
mente, reduzido com DEAIE, para proporcionar polietileno com uma distribuição mais ampla de peso molecular.

Em geral, quando o catalisador à base de óxido de cromo, redu-
10 zido com DEAIE, é utilizado para produzir polietileno, quanto maior for a proporção molar DEAIE/Cr, menor será o peso molecular. Temperaturas mais baixas ampliam a distribuição do peso molecular do polímero. Uma temperatura do reator mais baixa pode também limitar a velocidade de produção do reator, devido às limitações de resfriamento do reator. Quanto maior for a
15 proporção DEAIE/Cr, menor será a produtividade do sistema de reator. Assim, a proporção DEAIE/Cr do catalisador em conjunto com a temperatura de operação, determinam de forma acentuada as características do produto e as velocidades de produção.

A proporção molar do agente redutor em relação ao cromo pode
20 ser selecionada a fim de minimizar a quantidade de oxigênio necessária para reduzir uma possível obstrução, de forma adequada no sistema de reator, ao mesmo tempo em que, simultaneamente, proporciona a desejada distribuição de peso molecular do produto e alta velocidade de produção, em uma temperatura de operação ótima.

25 Em uma abordagem, um catalisador à base de óxido de cromo, reduzido com DEAIE, é selecionado com base em uma desejada propriedade do polímero e temperatura de operação do sistema de reator ou porção do mesmo.

Em outra abordagem, um catalisador à base de óxido de cromo,
30 reduzido com DEAIE, é selecionado com base em um desejado polímero de poliolefina, na temperatura de operação do sistema de reator ou porção do mesmo e numa desejada velocidade de alimentação do oxigênio.

Em uma classe de modalidades, os catalisadores preferidos podem apresentar uma proporção molar de DEAIE/Cr de cerca de 0,1 a cerca de 10, alternativamente, de cerca de 1 a cerca de 8. Em uma modalidade, uma faixa de formulação de catalisadores apresenta uma proporção molar de DEAIE/Cr de cerca de 2 a cerca de 6. Em outra modalidade, uma proporção molar de DEAIE/Cr é inferior a cerca de 2. Em ainda outra modalidade, a proporção molar de DEAIE/Cr é inferior a cerca de 1.

Condições Operacionais

As condições operacionais do reator e outros sistemas não são demasiadamente críticas para a invenção em algumas modalidades. Conquanto que condições operacionais gerais tenham sido providas para algumas modalidades, as condições do processo podem variar amplamente, com variações na temperatura, pressão, vazão de fluido, etc.

Por exemplo, temperaturas de operação mais altas, geralmente, permitem uma mais alta velocidade máxima de produção. Portanto, em uma classe de modalidades, a invenção utiliza uma alta temperatura de operação, a fim de obter uma alta velocidade de produção. Um catalisador pode ser selecionado para produzir um desejado produto na selecionada temperatura ótima. A quantidade de oxigênio é selecionada conforme aqui estabelecido.

Conforme mencionado acima, as modalidades preferidas operam em uma temperatura ótima para maximizar a velocidade de produção. A temperatura de operação ótima, logicamente, é um termo relativo, na medida em que a temperatura em diversos pontos no sistema de reator será diferente. Portanto, a temperatura de operação ótima pode ser baseada em uma temperatura no leito fluidizado, em uma corrente de reciclo (antes ou depois do trocador de calor), etc. A temperatura de operação ótima pode, também, ser baseada em uma média de temperaturas preferidas, em diversos pontos no sistema.

As considerações quando da seleção da temperatura ótima, incluem a funcionalidade do catalisador em uma determinada temperatura, o ponto de fusão do produto de polímero, etc.

Em modalidades geralmente preferidas, a temperatura ótima irá cair dentro das faixas providas acima.

Com referência ainda às figuras 1 e 2, em uma modalidade, uma ou mais linhas de alimentação de oxigênio (40) estão presentes, para permitir a injeção de oxigênio dentro do sistema de reator (100).

Em geral, conforme observado acima, o sistema particular de alimentação de oxigênio dos métodos e sistemas e dispositivos da presente invenção não são limitados. Geralmente, as linhas de alimentação de oxigênio (40) são acopladas a uma linha de alimentação principal (152), que, por sua vez, é acoplada a uma fonte de oxigênio (não-mostrado).

A fonte de oxigênio pode ser um tanque (160), contendo oxigênio puro ou substancialmente puro. Mais tipicamente, o oxigênio é diluído em um gás inerte, tal como Ar, N₂, etc. Geralmente, quanto mais diluído for o oxigênio, maior será o controle do sistema ou o operador terá um excesso de quantidade de oxigênio adicionada ao sistema.

A quantidade de oxigênio adicionada pode ser controlada pela unidade de processamento (50), em cooperação com válvulas de controle de fluxo (154), em comunicação com a unidade de processamento (50), conforme mais integralmente discutido abaixo.

Ainda com referência às figuras 1 e 2, em uma modalidade, as linhas de alimentação de oxigênio (40) podem ser colocadas em diversas diferentes posições, ao longo do sistema ou no sistema que contém o material a granel.

Em determinadas modalidades, é vantajoso inserir uma linha de alimentação de oxigênio (40) dentro do sistema, logo antes do ponto em que a obstrução é desejada de ser reduzida.

No sistema de reator de polimerização de leito fluidizado (100) da figura 1, por exemplo, algumas linhas de oxigênio, por exemplo, (40-1), (40-2), (40-3), (40-4), (40-5), (40-6), (40-7) injetam oxigênio dentro do vaso de reator (110). Outras linhas de alimentação de oxigênio, por exemplo, (40-8), (40-9), (40-10), (40-11) podem ser posicionadas, virtualmente, em qualquer posição ao longo do sistema de recirculação.

Em modalidades particularmente preferidas, uma linha de alimentação de oxigênio (40) é localizada entre o vaso de reação (110) e o trocador de calor (124), a montante do vaso de reação (110). Esse posicionamento é acreditado de prover a redução-alvo da obstrução da placa de distribuição (128), em algumas modalidades.

Em outras modalidades particularmente preferidas, uma linha de alimentação de oxigênio (40) é localizada entre cada vaso de reação (110) e o trocador de calor (124) ou entre o compressor (130) e o trocador de calor (124). Esse posicionamento é acreditado de prover a redução alvo da obstrução no trocador de calor (124), o que é particularmente importante quando elevadas temperaturas de operação estão sendo usadas, observando-se que o gás de reciclo que sai do compressor (130) com uma temperatura mais alta do que quando entrou no compressor (130), em algumas modalidades.

A linha de alimentação de oxigênio pode, também, conectar-se diretamente com a linha de alimentação de monômero, ao sistema de reação.

Conforme mencionado acima, conquanto que a válvula de controle de fluxo (154) seja descrita acima e abaixo em termos de ser acoplada a uma unidade de processamento externa (50), o circuito pode também ser implementado com a válvula de controle de fluxo (154) em uma única unidade independente. Como exemplo, a válvula de controle de fluxo (154) pode compreender um medidor de fluxo, um circuito de processamento de sinal e/ou um circuito de recuperação de dados.

Conforme observado acima, a velocidade de introdução de oxigênio no sistema de reator pode ser relativa a uma vazão do monômero ou monômeros, por exemplo, etileno. Conseqüentemente, em uma modalidade, durante operações de estado uniforme, a unidade de processamento recebe um sinal do medidor de fluxo (51) na linha de alimentação de etileno (111), calcula a adequada quantidade de oxigênio a ser adicionada ao sistema e ajusta uma ou mais das válvulas de controle (154), adequadamente.

Em outra modalidade, a unidade de processamento (50) pode

- ajustar a vazão de oxigênio dentro do sistema, baseado na saída de um medidor de fluxo ou de outro dispositivo indicativo da obstrução. Por exemplo, na medida em que ocorre a obstrução em um casco e trocador de calor de tubo, a queda de pressão ao longo do mesmo aumenta e/ou diminui o coeficiente de transferência de calor.

Produtos de Polímeros

- As poliolefinas que podem ser produzidas de acordo com a invenção, incluem, sem que seja a isso limitado, aquelas feitas a partir de monômeros de olefinas, como, por exemplo, etileno, e outros monômeros de alfa-olefina, lineares ou ramificados, contendo de 3 a cerca de 20 átomos de carbono. Os homopolímeros ou interpolímeros de etileno e outros monômeros de alfa-olefina, com densidades variando de cerca de 0,860 a cerca de 0,970 g/cm³, podem ser feitos. Adequados monômeros superiores de alfa-olefina incluem, por exemplo, propileno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 4-metil-1-penteno e 1-octeno. Os polímeros de olefina de acordo com a invenção podem, também, ser baseados em ou conter dienos conjugados ou não-conjugados, tais como, dienos de hidrocarbonetos lineares, ramificados ou cíclicos, tendo de cerca de 4 a cerca de 20, preferivelmente, de 4 a 12 átomos de carbono. Os dienos preferidos incluem 1,4-pentadieno, 1,5-hexadieno, 5-vinil-2-norborneno, 1,7-octadieno, vinil ciclo-hexeno, dicitoclopentadieno, butadieno, isopreno, etilideno norborneno e similares. Os compostos aromáticos tendo insaturação vinílica, tais como, estireno e estirenos substituídos, e os monômeros polares de vinila, tais como, acrilonitrila, ésteres de ácido maléico, acetato de vinila, ésteres de acrilato, ésteres de metacrilato, vinil-trialquil silanos e similares, podem ser também polimerizados, de acordo com a invenção. Poliolefinas específicas que podem ser feitas de acordo com a invenção, incluem, por exemplo, polietileno de alta densidade, polietileno de média densidade (incluindo os copolímeros de etileno-buteno e copolímeros de etileno-hexeno), homopolímero de polietileno, polipropileno, borracha de etileno/propileno (EPR), terpolímeros de etileno/propileno/dieno (EPDM), polibutadieno, poliisopreno e similares.

Deve se ter em mente que diversas etapas executadas na meto-

dologia aqui apresentada podem ser realizadas em qualquer combinação, em cada das diversas combinações e permutações da presente invenção.

Exemplos

Deverá ser entendido que embora a invenção tenha sido descrita em conjunto com modalidades específicas da mesma, a descrição anterior é idealizada para ilustrar e não limitar o escopo da invenção. Outros aspectos, vantagens e modificações tornar-se-ão evidentes para os especialistas versados na técnica, a cujo segmento da técnica pertence a presente invenção.

Portanto, os exemplos seguintes são colocados de modo a prover aos especialistas versados na técnica uma completa descrição e descrição de como fazer e usar os compostos da invenção, não sendo idealizado de limitar o escopo para o qual os presentes inventores consideraram a presente invenção.

Os Exemplos 1 e 2 proporcionam métodos ilustrativos para a preparação de catalisadores à base de óxido de cromo quimicamente reduzidos. Nos Exemplos Comparativos 3 e 4, a ocorrência de obstrução no dispositivo refrigerador e na placa de distribuição é caracterizada sob as condições de polimerização nas quais nenhum oxigênio é alimentado ao sistema de reator. Os Exemplos 5 e 6 ilustram o efeito da ocorrência de obstrução quando o oxigênio é alimentado ao sistema de reator.

Exemplo 1

Preparação de catalisador à base de óxido de cromo reduzido com DEAIE.

Em um método ilustrativo para reduzir quimicamente um catalisador à base de óxido de cromo, apresentado somente por meio de exemplo, 3 gramas de um suporte de sílica 957 HS contendo 0,5% em peso de Cr, do segmento Grace Davison da W. R. Grace and Co., foi ativado com ar sob temperatura de 600°C. O catalisador ativado foi colocado em um frasco de 50 mL com uma barra de agitação sob atmosfera inerte. Trinta e cinco mL de hexano desgaseificado seco foram adicionados e a mistura foi aquecida à temperatura de 50°C. O agente redutor DEAIE foi então adicionado mediante

uma seringa (todos os reagentes continham 20-25% em peso de hexano) na desejada proporção de agente redutor/cromo. Depois de 30 minutos, o procedimento de secagem foi iniciado. A secagem pode ser feita sob alto vácuo e/ou com purga de nitrogênio. O catalisador foi armazenado sob proteção de nitrogênio até ser utilizado. Maiores informações sobre os catalisadores produzidos pelo presente método são encontradas na Patente U.S. Nº. 6.989.344.

Exemplo 2

Preparação de catalisador à base de óxido de cromo reduzido com DEAIE.

Em outro método ilustrativo para reduzir quimicamente um catalisador à base de óxido de cromo, apresentado somente por meio de exemplo, 3 gramas de um suporte de sílica C35100 MS contendo 0,5% em peso de Cr, da PQ Corporation, foi ativado com ar sob temperatura de 600°C. O catalisador ativado foi colocado em um frasco de 50 mL com uma barra de agitação sob atmosfera inerte. Trinta e cinco mL de hexano desgaseificado seco foram adicionados e a mistura foi aquecida à temperatura de 50°C. O agente redutor DEAIE foi então adicionado mediante uma seringa (todos os reagentes continham 20-25% em peso de hexano) na desejada proporção de agente redutor/cromo. Depois de 30 minutos, o procedimento de secagem foi iniciado. A secagem pode ser feita sob alto vácuo e/ou com purga de nitrogênio. O catalisador foi armazenado sob proteção de nitrogênio até ser utilizado. Maiores informações sobre os catalisadores produzidos pelo presente método são encontradas na Patente U.S. No. 6.989.344.

Exemplo Comparativo 3 – Nenhuma Alimentação de Oxigênio

Produtos de polietileno foram feitos em um reator de leito fluidizado de fase gasosa, com catalisadores de óxido de cromo reduzidos com DEAIE. Um exemplo da preparação do catalisador é mostrado no Exemplo 1. O leito fluidizado operou a uma velocidade superficial do gás (SGV) de 1,75 ft/s. Para os diferentes produtos feitos, a temperatura do reator variou de 93° a 103°C. A pressão do reator foi de 2,48 mPa (360 psig). Uma pressão parcial de etileno de 1,38 mPa (200 psi) foi mantida. A proporção molar

de hidrogênio para etileno no gás do ciclo foi mantida em 0,05. A proporção molar de 1-hexeno para etileno no gás do ciclo foi variada, a fim de tornar os produtos com densidades de resina variando de 0,940 a 0,952 g/cm³.

- Os produtos foram produzidos com um Índice de Fluidiez (I_{21}/I_2)
- 5 [ASTM D-1238) variando de 5 a 22 dg/min. A fim de se obter o desejado Índice de Fluidiez, foram selecionados catalisadores com adequada proporção molar de DEAIE/Cr. As proporções de DEAIE/Cr usadas foram variadas de 2 a 5. Nenhuma quantidade de oxigênio foi adicionada ao reator.

- A ocorrência de obstrução dentro do sistema de reator foi moni-
- 10 torada mediante medição da queda de pressão através do dispositivo resfriador e através da placa de distribuição de gás. Um aumento na queda de pressão durante um período no qual a velocidade superficial do gás (SVG) foi constante indica um aumento da obstrução.

- Um dia após a operação com o catalisador à base de óxido de
- 15 cromo reduzido com DEAIE foi indicado o início da obstrução da placa de distribuição. Durante um período de nove dias no qual a SGV foi mantida constante ou ligeiramente diminuída, a queda de pressão ao longo da placa de distribuição aumentou numa velocidade média de 0,33 psi/dia. Durante esse mesmo período, a queda de pressão ao longo do dispositivo refrigera-
- 20 dor aumentou numa velocidade mais baixa, 0,15 psi/dia.

Exemplo Comparativo 4 – Nenhuma Alimentação de Oxigênio

- Produtos de polietileno similares aos do Exemplo 3 foram feitos novamente em um reator de leito fluidizado. A preparação dos catalisadores usados é exemplificada no Exemplo 2. A SGV no reator de polimerização foi
- 25 de 1,75 ft/s. A temperatura do reator variou de 95° a 105°C. A pressão do reator foi de 2,48 mPa (360 psig). A pressão parcial do etileno foi mantida em 1,38 mPa (200 psi) e a proporção molar de hidrogênio para etileno no gás do ciclo foi de 0,05. A velocidade de alimentação de 1-hexeno foi ajustada para diferentes produtos, para os quais a densidade de resina variou de
- 30 0,938 a 0,954 g/cm³. O Índice de Fluidiez dos produtos variou de 8 a 40 dg/min. As proporções de DEAIE/Cr dos catalisadores para a produção desses produtos variou de 5,1 a 8,4. Nenhuma quantidade de oxigênio foi ali-

mentada ao reator.

Um dia e meio depois do começo da operação do reator, a queda de pressão ao longo da placa de distribuição começou a aumentar. A queda de pressão uniformemente aumentou durante 14,5 dias a uma velocidade média de 0,35 psi/dia. A obstrução no dispositivo refrigerador não se modificou de forma acentuada durante os primeiros dez dias de operação com os catalisadores à base de óxido de cromo reduzidos com DEAIE. Entretanto, a queda de pressão aumentou rapidamente durante os dois dias seguintes e permaneceu alta.

10 Exemplo 5 – Controle da Obstrução com Oxigênio

Produtos de polietileno foram feitos em um reator de leito fluidizado usando catalisadores à base de óxido de cromo reduzidos com DEAIE. Os catalisadores foram preparados como aqueles descritos no Exemplo 2, com as seguintes diferenças. O suporte impregnado com cromo foi do tipo C35300 MS, da PQ Corporation. Os catalisadores foram ativados sob temperaturas de 600° ou 800°C. A redução dos catalisadores resultou em proporções molares de DEAIE/Cr variando de 2,8 a 5,1.

A pressão do reator foi de 2,48 mPa (360 psig) e a temperatura de 99°C. A pressão parcial de etileno foi de 1,38 mPa (200 psi) e a proporção molar de hidrogênio para etileno foi mantida em 0,05. A proporção molar de 1-hexeno para etileno no gás do ciclo variou de 0,0031 a 0,0082, produzindo polietileno com densidades de resina variando de 0,945 a 0,952 g/cm³. O Índice de Fluidex para os produtos feitos variou de 6 a 12 dg/min.

No instante em que um desses catalisadores foi primeiro introduzido no reator, já ocorreu considerável obstrução no sistema. A velocidade superficial do gás (SGV) foi inicialmente de 1,16 ft/s; eventualmente, caiu para 1,15 ft/s. Depois que esses catalisadores foram alimentados ao reator, a queda de pressão ao longo do dispositivo refrigerador continuou a aumentar, mesmo com a SGV diminuindo. Após cinco dias de operação, a alimentação de oxigênio foi iniciada a jusante do dispositivo refrigerador. A alimentação foi adicionada numa concentração relativa à velocidade de alimentação de etileno de 0,030 ppmv por 12 horas. Durante esse período, a queda

de pressão ao longo do refrigerador e da placa de distribuição foi estabilizada.

Após um intervalo de 20 horas sem nenhuma alimentação de oxigênio, a dita alimentação implementou-se em uma concentração de 0,06 a 0,11 ppmv, durante três dias. Nessa concentração mais alta de oxigênio, a SGV e queda de pressão ao longo do dispositivo refrigerador e placa de distribuição foram estabilizadas. A alimentação de oxigênio foi então interrompida durante um dia e a SGV novamente diminuiu. Também, a queda de pressão ao longo do dispositivo refrigerador aumentou acentuadamente, mas, a queda de pressão ao longo da placa de distribuição diminuiu. A alimentação de oxigênio foi implementada a uma concentração de 0,012 ppmv durante 20 horas; A SGV e queda de pressão foram estabilizadas.

Exemplo 6 – Controle da Obstrução com Oxigênio

Produtos de polietileno foram feitos em um reator de leito fluidizado usando catalisadores à base de óxido de cromo reduzidos com DEAIE. Os catalisadores foram preparados como aqueles descritos no Exemplo 2, com as seguintes diferenças. O suporte impregnado com cromo foi do tipo C35300 MS, da PQ Corporation. Os catalisadores foram ativados sob uma temperatura de 600°. A redução dos catalisadores resultou em proporções molares de DEAIE/Cr variando de 3,2 a 7,1.

A pressão do reator foi de 2,48 mPa (360 psig). A temperatura de 94°C a 106°C. A pressão parcial de etileno foi de 1,38 mPa (200 psi) e a proporção molar de hidrogênio para etileno foi mantida em 0,05. A proporção molar de 1-hexeno para etileno no gás do ciclo variou de 0,004 a 0,014. A SGV foi mantida uniforme, em 1,72 +/- 0,02 ft/s. Sempre teve alguma quantidade de oxigênio sendo alimentada ao sistema de reator; a concentração relativa à alimentação de etileno variou de 0,02 a 0,12 ppmv.

Durante 11 dias de operação, a ocorrência de obstrução no dispositivo refrigerador e na placa de distribuição foi desprezível. O aumento da queda de pressão ao longo da placa de distribuição foi aferido em apenas 34,47 Pa (0,005 psi)/dia. Não houve mudança na queda de pressão no dispositivo refrigerador.

Exemplo 7 – Efeito do Oxigênio no Produto e Catalisador.

Os dados dos Exemplos anteriores foram analisados a fim de se estimar o efeito médio da concentração de oxigênio sobre a produtividade do catalisador e o Índice de Fluidade do produto. As seguintes relações aproximadas foram determinadas:

- Produtividade: lb de polímero/lb do catalisador = Constante - 13800 *O₂, ppmv.

- ln FI = Constante + 2,4 *O₂, ppmv.

Esses Exemplos mostram que a alimentação de oxigênio em concentrações tão baixas quanto inferiores a 0,02 ppmv, reduz a ocorrência de obstrução na placa de distribuição e dispositivo refrigerador de forma acentuada, quando são usados catalisadores à base de óxido de cromo reduzidos com DEAIE. Além disso, o efeito do oxigênio sobre a produtividade do catalisador é desprezível em concentrações de oxigênio inferiores ou de aproximadamente 0,03 ppmv. Além disso, o efeito do oxigênio sobre o Índice de Fluidade (FI) do polímero é menor em concentrações de oxigênio inferiores ou de aproximadamente 0,03 ppmv.

As expressões "consiste essencialmente em" e "consistindo essencialmente em", a menos que indicado em contrário, não excluem a presença de outras etapas, elementos ou materiais, caso ou não, especificamente mencionados no presente relatório, juntamente com tais etapas, elementos ou materiais, não afetam as características básicas e novas da invenção e, além disso, não excluem as impurezas normalmente associadas aos materiais e elementos usados.

Para que a presente descrição seja mais resumida, apenas algumas variações são aqui explicitamente descritas. No entanto, variações de qualquer limite inferior podem ser combinadas com qualquer limite superior para incluir uma variação não explicitamente indicada, assim como, variações de qualquer limite inferior podem ser combinadas com qualquer outro limite inferior para indicar uma variação não-explicitamente indicada, da mesma maneira, variações de qualquer limite superior podem ser combinadas com qualquer outro limite superior para indicar uma variação não expli-

tada. Além disso, a colocação dentro de uma variação inclui cada ponto ou valor individual entre seus pontos extremos, muito embora não explicitamente indicado. Assim, cada ponto ou valor individual pode servir como seu próprio limite inferior ou superior, combinado com qualquer outro ponto ou valor individual ou qualquer outro limite inferior ou superior, para indicar uma variação não explicitamente indicada.

Todos os documentos de prioridade são aqui totalmente incorporados por referência para todas as jurisdições em que tal incorporação é permitida e na proporção em que tal descrição seja consistente com a descrição da presente invenção. Além disso, todos os documentos e referências aqui citados, incluindo os procedimentos de teste, publicações, patentes, artigos de jornal, etc., são aqui totalmente incorporados por referência para todas as jurisdições em que tal incorporação é permitida e na proporção em que tal descrição seja consistente com a descrição da presente invenção.

Conquanto que a presente invenção tenha sido descrita com relação a um determinado número de modalidades e exemplos, os especialistas versados na técnica que se beneficiam da presente descrição irão observar que outras modalidades poderão ser implementadas, sem que se afastem do escopo e espírito da invenção, conforme aqui descrita.

REIVINDICAÇÕES

1. Método para produzir uma poliolefina, o método compreendendo as etapas de:

- determinar uma temperatura de operação ótima para produzir
5 uma poliolefina em um sistema de reator de leito fluidizado;
- selecionar um catalisador à base de óxido de cromo, o qual foi reduzido com etóxido de dietil-alumínio (DEAE) com base nas desejadas propriedades da poliolefina obtida na temperatura de operação ótima;
- contatar um monômero com o catalisador à base de óxido de
10 cromo no sistema de reator de leito fluidizado;
- resfriar uma corrente de reciclo do sistema de reator de leito fluidizado, a fim de manter a temperatura de operação ótima; e
- alimentar oxigênio ao sistema de reator de leito fluidizado, para
manter em tal sistema de reator de leito fluidizado uma quantidade eficaz do
15 oxigênio, necessária para minimizar a ocorrência de obstrução no dito sistema de reator de leito fluidizado.

2. Método, de acordo com a reivindicação 1, em que o catalisador é um óxido de cromo sobre sílica desidratada.

3. Método, de acordo com qualquer uma das reivindicações anteriores, em que a velocidade de alimentação do oxigênio é estabelecida
20 para aproximadamente uma predeterminada proporção de uma velocidade de alimentação de um monômero, em que a velocidade de alimentação do oxigênio varia com a velocidade de alimentação do monômero, de modo a manter a predeterminada proporção de velocidade de alimentação de oxigênio em relação à velocidade de alimentação do monômero.
25

4. Método, de acordo com qualquer uma das reivindicações anteriores, em que o oxigênio é alimentado ao sistema de reator de leito fluidizado numa velocidade equivalente a menos que 0,1 partes por milhão de oxigênio, em relação a uma velocidade volumétrica do monômero adicionado ao sistema de reator de leito fluidizado.
30

5. Método, de acordo com qualquer uma das reivindicações anteriores, em que o oxigênio é alimentado ao sistema de reator de leito fluidi-

zado numa velocidade equivalente variando de 0 a menos que 0,1 partes por milhão de oxigênio, em relação a uma velocidade volumétrica do monômero adicionado ao sistema de reator de leito fluidizado.

5 6. Método, de acordo com qualquer uma das reivindicações anteriores, em que o oxigênio é alimentado ao sistema de reator de leito fluidizado numa velocidade equivalente a menos que cerca de 0,05 partes por milhão de oxigênio, em relação a uma velocidade volumétrica do monômero adicionado ao sistema de reator de leito fluidizado.

10 7. Método, de acordo com qualquer uma das reivindicações anteriores, em que a temperatura de operação ótima é tal que a mais alta temperatura no sistema de reator de leito fluidizado é menor que cerca de 20°C abaixo do ponto de fusão da poliolefina.

15 8. Método, de acordo com qualquer uma das reivindicações anteriores, em que a temperatura de operação ótima é tal que a mais alta temperatura no sistema de reator de leito fluidizado é menor que cerca de 15°C abaixo do ponto de fusão da poliolefina.

20 9. Método, de acordo com a reivindicação 8, em que o oxigênio é alimentado ao sistema de reator de leito fluidizado numa velocidade equivalente a menos que cerca de 0,1 partes por milhão de oxigênio, em relação a uma velocidade volumétrica do monômero adicionado ao sistema de reator de leito fluidizado.

25 10. Método, de acordo com a reivindicação 8, em que o oxigênio é alimentado ao sistema de reator de leito fluidizado numa velocidade equivalente a menos que cerca de 0,05 partes por milhão de oxigênio, em relação a uma velocidade volumétrica do monômero adicionado ao sistema de reator de leito fluidizado.

30 11. Método, de acordo com qualquer uma das reivindicações anteriores, em que a quantidade de oxigênio presente no sistema de reator de leito fluidizado proporciona um efeito desprezível sobre as propriedades da poliolefina.

12. Método, de acordo com qualquer uma das reivindicações anteriores, em que a quantidade de oxigênio presente no sistema de reator

de leito fluidizado proporciona um efeito desprezível sobre a produtividade do catalisador.

13. Método, de acordo com qualquer uma das reivindicações anteriores, em que o oxigênio é alimentado a uma corrente de reciclo do sistema de reator de leito fluidizado, entre um vaso de reação do mesmo e um trocador de calor do mesmo.

14. Método, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 12, em que o oxigênio é alimentado a uma corrente de reciclo do sistema de reator de leito fluidizado, entre um compressor do mesmo e um trocador de calor do mesmo.

15. Método, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 12, em que o oxigênio é alimentado a uma corrente de reciclo do sistema de reator de leito fluidizado, entre um compressor do mesmo e um trocador de calor do mesmo.

16. Método, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 12, em que o oxigênio é alimentado a uma corrente de reciclo do sistema de reator de leito fluidizado, entre um compressor do mesmo e um vaso de reação do mesmo.

17. Método, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 12, em que o oxigênio é alimentado a uma corrente de reciclo do sistema de reator de leito fluidizado, a montante de um vaso de reação do mesmo.

18. Método, conforme indicado em quaisquer das reivindicações anteriores, em que uma proporção molar de DEAIE/Cr no catalisador é inferior a cerca de 10/1.

19. Método, conforme indicado em quaisquer das reivindicações anteriores, em que uma proporção molar de DEAIE/Cr no catalisador varia de cerca de 0,1 a cerca de 10.

20. Método para produzir polietileno, o método compreendendo as etapas de:

- determinar uma temperatura de operação ótima para produzir polietileno em um sistema de reator de leito fluidizado, a temperatura de operação ótima sendo tal que uma mais alta temperatura no sistema de reator

de leito fluidizado é menor que cerca de 20°C abaixo do ponto de fusão do polietileno;

- alimentar um catalisador ao sistema de reator de leito fluidizado, o catalisador sendo um catalisador à base de óxido de cromo, o qual foi
5 reduzido com etóxido de dietil-alumínio (DEAIE);

- contatar etileno com o catalisador no sistema de reator de leito fluidizado;

- resfriar uma corrente de reciclo do sistema de reator de leito fluidizado, a fim de manter a temperatura de operação ótima; e

10 - alimentar oxigênio ao sistema de reator de leito fluidizado, numa velocidade equivalente a menos que cerca de 0,1 partes por milhão de oxigênio, em relação a uma velocidade volumétrica do etileno adicionado ao sistema de reator de leito fluidizado.

21. Método, de acordo com a reivindicação 20, em que a velocidade de alimentação do oxigênio é estabelecida para aproximadamente uma
15 predeterminada proporção de uma velocidade de alimentação de etileno, em que a velocidade de alimentação do oxigênio varia com a velocidade de alimentação do etileno, de modo a manter a predeterminada proporção de velocidade de alimentação de oxigênio em relação à velocidade de alimenta-
20 ção do etileno.

22. Método, de acordo com a reivindicação 20 e 21, em que o oxigênio é alimentado ao sistema de reator de leito fluidizado numa velocidade maior que 0 e menor que 0,1 partes por milhão de oxigênio, em relação
25 a uma velocidade volumétrica do etileno adicionado ao sistema de reator de leito fluidizado.

23. Método, de acordo com qualquer uma das reivindicações 20-22, em que a temperatura de operação ótima é tal que uma mais alta temperatura no dito sistema de reator de leito fluidizado é menor que cerca de 15°C abaixo do ponto de fusão do polietileno.

30 24. Método, de acordo com as reivindicações 20, 21 e 23, em que o oxigênio é alimentado ao sistema de reator de leito fluidizado numa velocidade equivalente a menos que cerca de 0,05 partes por milhão de oxi-

gênio, em relação a uma velocidade volumétrica do etileno adicionado ao sistema de reator de leito fluidizado.

25. Método, de acordo com qualquer uma das reivindicações 20-24, em que a quantidade de oxigênio presente no sistema de reator de leito fluidizado proporciona um efeito desprezível sobre as propriedades do polietileno.

26. Método, de acordo com qualquer uma das reivindicações 20 a 25, em que a quantidade de oxigênio presente no sistema de reator de leito fluidizado proporciona um efeito desprezível sobre a produtividade do catalisador.

27. Método, de acordo com qualquer uma das reivindicações 20 a 26, em que o oxigênio é alimentado a uma corrente de reciclo do sistema de reator de leito fluidizado, entre um vaso de reação do mesmo e um trocador de calor do mesmo.

28. Método, de acordo com qualquer uma das reivindicações 20 a 26, em que o oxigênio é alimentado a uma corrente de reciclo do sistema de reator de leito fluidizado, entre um compressor do mesmo e um trocador de calor do mesmo.

29. Método, de acordo com qualquer uma das reivindicações 20 a 26, em que o oxigênio é alimentado a uma corrente de reciclo do sistema de reator de leito fluidizado, entre um compressor do mesmo e um trocador de calor do mesmo.

30. Método, de acordo com qualquer uma das reivindicações 20-26, em que o oxigênio é alimentado a uma corrente de reciclo do sistema de reator de leito fluidizado a montante de um vaso de reação do mesmo.

31. Método, conforme indicado em quaisquer das reivindicações 20 a 30, em que uma proporção molar de DEAIE/Cr no catalisador é inferior acerca de 10/1.

32. Método, conforme indicado em quaisquer das reivindicações 20 a 30, em que uma proporção molar de DEAIE/Cr no catalisador varia de cerca de 0,1 a cerca de 10.

33. Método para reduzir a obstrução presente em um sistema de

reator de polimerização de leito fluidizado, o método compreendendo:

- alimentar um catalisador à base de óxido de cromo, o qual foi reduzido com etóxido de dietil-alumínio (DEAIE), a um sistema de reator de leito fluidizado;

5 - contatar os monômeros com o catalisador sistema de reator de leito fluidizado para produzir um polímero; e

 - alimentar oxigênio ao sistema de reator de leito fluidizado, numa velocidade maior que 0 e menor que 0,1 partes por milhão de oxigênio, em relação a uma velocidade volumétrica do monômero adicionado ao sistema de reator de leito fluidizado, de modo a minimizar a obstrução presente no dito sistema de reator de leito fluidizado.

34. Método, conforme indicado na reivindicação 33, em que o polímero é polietileno.

35. Método, conforme indicado em quaisquer das reivindicações 33-34, em que uma proporção molar de DEAIE/Cr no catalisador é inferior a cerca de 10/1.

36. Método, conforme indicado em quaisquer das reivindicações 33-35, em que uma proporção molar de DEAIE/Cr no catalisador varia de cerca de 0,1 a cerca de 10.

20 37. Método, de acordo com qualquer uma das reivindicações 33 a 36, em que a velocidade de alimentação do oxigênio é estabelecida para aproximadamente uma predeterminada proporção de uma velocidade de alimentação do monômero, em que a velocidade de alimentação do oxigênio varia com a velocidade de alimentação do monômero, de modo a manter a

25 predeterminada proporção da velocidade de alimentação do oxigênio em relação à velocidade de alimentação do monômero.

38. Método, de acordo com qualquer uma das reivindicações 33-37, em que o oxigênio é alimentado ao sistema de reator de leito fluidizado numa velocidade equivalente a menos que cerca de 0,05 partes por milhão de oxigênio, em relação a uma velocidade volumétrica do monômero adicionado ao sistema de reator de leito fluidizado.

39. Método, de acordo com qualquer uma das reivindicações 33-

38, em que em que a quantidade de oxigênio presente no sistema de reator de leito fluidizado proporciona um efeito desprezível sobre as propriedades da poliolefina.

40. Método, de acordo com qualquer uma das reivindicações 33 a 39, em que a quantidade de oxigênio presente no sistema de reator de leito fluidizado proporciona um efeito desprezível sobre a produtividade do catalisador.

41. Método, de acordo com qualquer uma das reivindicações 33 a 40, em que em que o oxigênio é alimentado a uma corrente de reciclo do sistema de reator de leito fluidizado, entre um vaso de reação do mesmo e um trocador de calor do mesmo disposto a montante do vaso de reação.

42. Método, de acordo com qualquer uma das reivindicações 33 a 40, em que em que o oxigênio é alimentado a uma corrente de reciclo do sistema de reator de leito fluidizado, entre um compressor do mesmo e um trocador de calor do mesmo.

43. Método, de acordo com qualquer uma das reivindicações 33 a 40, em que em que o oxigênio é alimentado a uma corrente de reciclo do sistema de reator de leito fluidizado, entre um compressor do mesmo e um trocador de calor do mesmo.

44. Método, de acordo com qualquer uma das reivindicações 33 a 40, em que em que o oxigênio é alimentado a uma corrente de reciclo do sistema de reator de leito fluidizado, a montante de um vaso de reação do mesmo.

45. Sistema de reator para produzir uma poliolefina, o sistema de reator compreendendo:

- um vaso de reator tendo um catalisador à base de óxido de cromo o qual foi reduzido com etóxido de dietil-alumínio (DEAIE),
- uma linha de alimentação de monômero para adição de um monômero ao sistema de reator;
- um medidor de fluxo na linha de alimentação de monômero;
- uma linha de suprimento de oxigênio para adicionar oxigênio ao sistema de reator; e

- uma unidade de processamento em comunicação com o medidor de fluxo, para controlar a velocidade de alimentação do oxigênio, com base numa saída do medidor de fluxo, em que o oxigênio é alimentado ao sistema de reator de leito fluidizado numa velocidade equivalente a menos que 0,1 partes por milhão de oxigênio, em relação a uma velocidade volumétrica do monômero adicionado ao sistema de reator de leito fluidizado.

46. Sistema, de acordo com a reivindicação 45, em que o oxigênio é alimentado ao sistema de reator a montante do vaso de reator.

47. Sistema, de acordo com as reivindicações 45 e 46, compreendendo ainda um trocador de calor, em que o oxigênio é alimentado ao sistema de reator a montante do trocador de calor.

48. Sistema, de acordo com qualquer uma das reivindicações 45 a 46, compreendendo ainda um trocador de calor e um compressor, em que o oxigênio é alimentado ao sistema de reator entre o trocador de calor e o compressor.

49. Sistema, de acordo com qualquer uma das reivindicações 45 a 48, em que o monômero é etileno.

50. Sistema, de acordo com qualquer uma das reivindicações 45 a 46, em que o oxigênio é alimentado ao sistema de reator de leito fluidizado numa velocidade maior que 0 e menor que 0,1 partes por milhão de oxigênio, em relação a uma velocidade volumétrica do monômero adicionado ao sistema de reator de leito fluidizado.

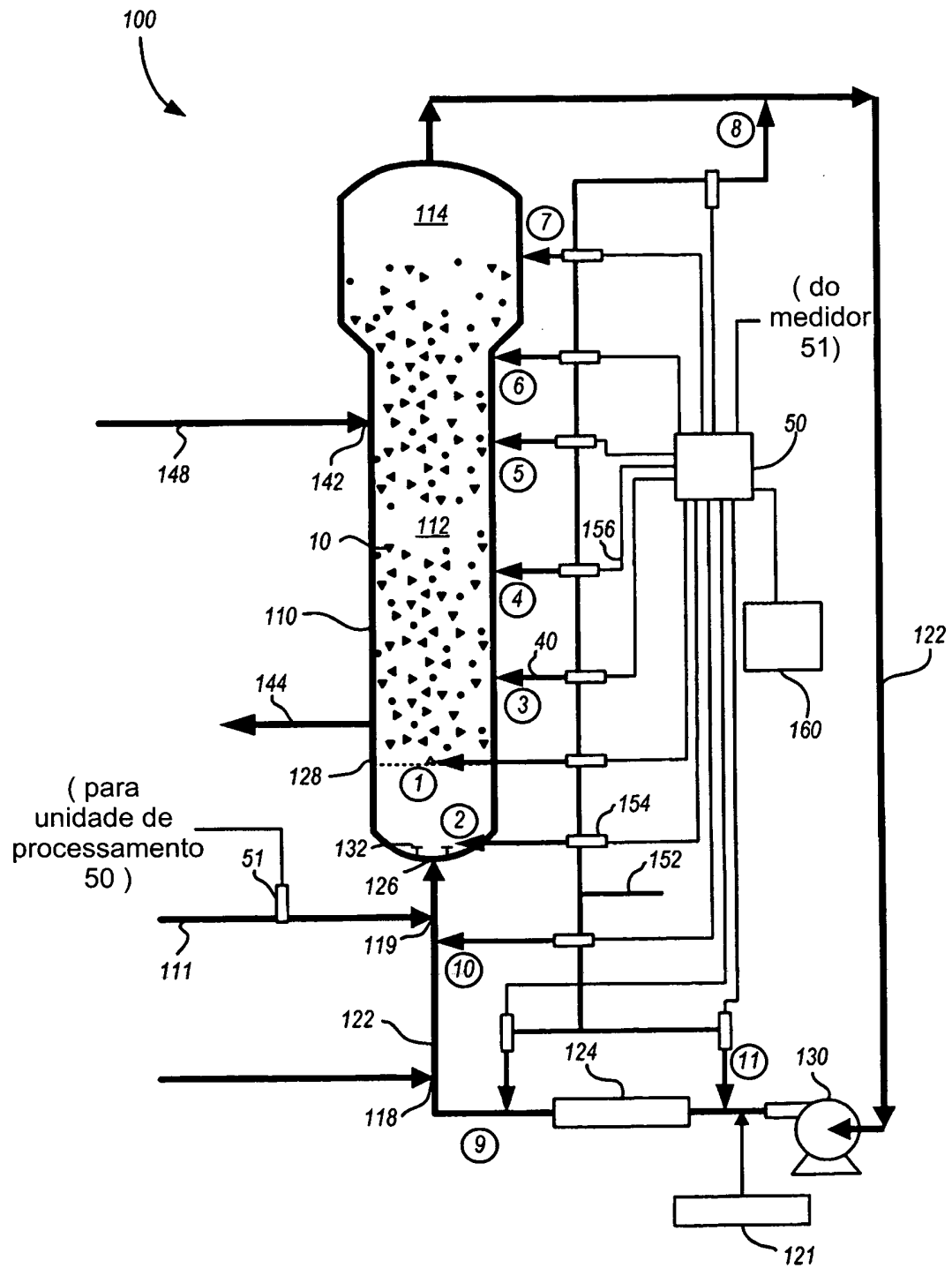


FIG. 1

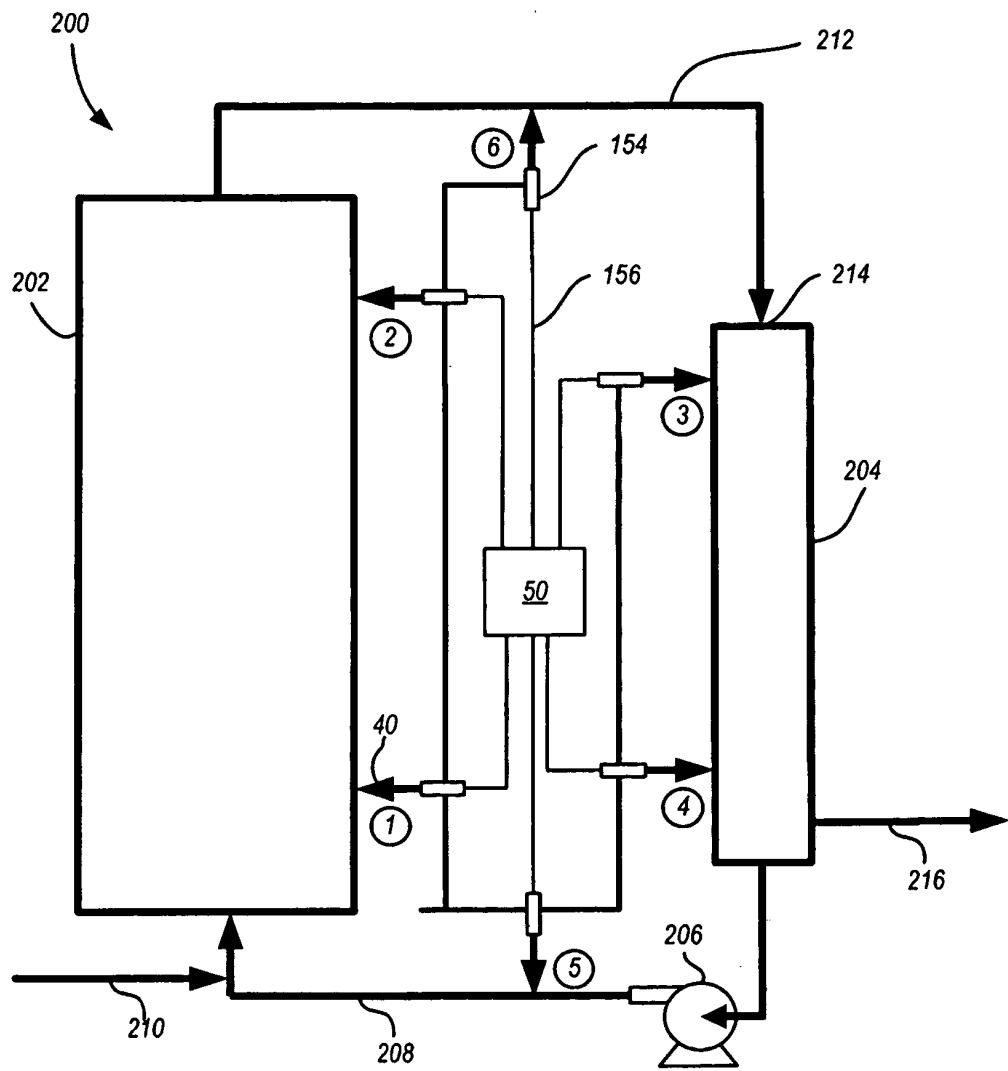


FIG. 2

RESUMO

Patente de Invenção: **"SISTEMA E MÉTODOS PARA FABRICAÇÃO DE POLIOLEFINAS"**.

- 5 A presente invenção refere-se diversos métodos e sistemas para uso de oxigênio em um sistema de reator de polimerização de poliolefina. Em determinadas modalidades, os métodos são realizados em conjunto com um sistema de reator de polimerização, tal como, um sistema de reator de fase gasosa.