



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

(21) **PI0616857-4 A2**

(22) Data de Depósito: 02/10/2006
(43) Data da Publicação: 05/07/2011
(RPI 2113)



(51) *Int.Cl.:*
C08F 2/00 2006.01
C08F 10/00 2006.01

(54) Título: **PROCESSO DE POLIMERIZAÇÃO DE FASE GASOSA PARA OBTER UMA DENSIDADE ELEVADA DE PARTÍCULA**

(30) Prioridade Unionista: 04/10/2005 US 11/243,406

(73) Titular(es): UNIVATION TECHNOLOGIES, LLC

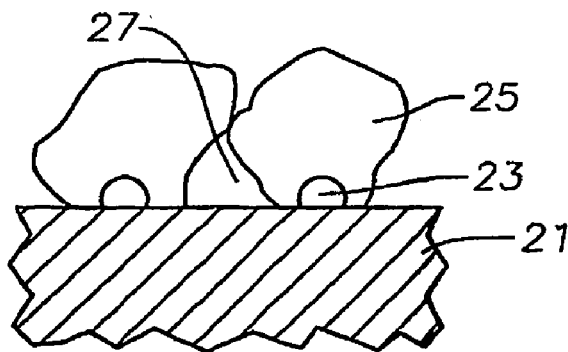
(72) Inventor(es): Ping Cai, William A. Matthews

(74) Procurador(es): Dannemann, Siemsen, Bigler & Ipanema Moreira

(86) Pedido Internacional: PCT US2006038504 de 02/10/2006

(87) Publicação Internacional: WO 2007/041522 de 12/04/2007

(57) Resumo: PROCESSO DE POLIMERIZAÇÃO DE FASE GASOSA PARA OBTER UMA DENSIDADE ELEVADA DE PARTÍCULA. A presente invenção refere-se a um processo para aumentar uma densidade de partícula granular de um produto polimérico utilizando pelo menos um agente promotor da densidade de partícula. O processo inclui a passagem de uma corrente de gás compreendendo pelo menos um monômero através de um reator de leito fluidificado na presença de pelo menos um para formar um produto polimérico tendo uma primeira densidade de partícula granular de menos do que ou igual a cerca de 850 kg/m^3 , o contato do produto polimérico com pelo menos um agente promotor da densidade de partícula para aumentar a densidade da partícula granular do produto polimérico em pelo menos 2%, a retirada do produto polimérico tendo uma densidade de partícula granular aumentada e uma corrente de reciclo compreendida de monômeros não reagido, e esfriamento e reintrodução da corrente de reciclo no reator de leito fluidificado com monômero adicional suficiente para substituir o monômero polimerizado e retirada como o produto polimérico.



Relatório Descritivo da Patente de Invenção para "PROCESSO DE POLIMERIZAÇÃO DE FASE GASOSA PARA OBTER UMA DENSIDADE ELEVADA DE PARTÍCULA".

ANTECEDENTES DA INVENÇÃO

5 Campo da Invenção

A presente invenção refere-se de uma forma geral a um processo para a fabricação de poliolefina em reatores de leito fluidificado de fase gasosa.

Antecedentes da Técnica

10 Os reatores de leito fluidificado de fase gasosa para a produção de polímeros de olefina são bem conhecidos na técnica. Os processos de fase gasosa com êxito levam em consideração a produção de uma vasta gama de polímeros, enquanto reduzem as necessidades energéticas e investimentos de capital requeridos para executar os processos de fase gasosa quando comparados com outros processos de polimerização.

15 Os processos de polimerização de fase gasosa tipicamente executam um ciclo contínuo de uma corrente gasosa através do reator. Geralmente, a corrente contém um ou mais monômeros. A corrente é continuamente passada através do leito fluidificado sob condições reativas na presença de pelo menos um. A corrente é retirada do leito fluidificado e reciclada de volta para o reator. Simultaneamente, os produtos poliméricos são retirados do reator e o monômero adicional é anexado na corrente para substituir o monômero polimerizado. Nas polimerizações de leito fluidificado de fase gasosa, os produtos poliméricos são descarregados do reator em
20 uma forma granular. Quando comparado com os produtos poliméricos de outros tipos de reatores (por exemplo, reator de pasta fluida, reator de solução), as partículas granulares secas vantajosamente levam em consideração a fácil circulação e transporte, sem necessidade de remoção dos solventes e/ou catalisadores.

30 Mediante a circulação contínua da corrente de monômeros através do reator sob condições reativas, expondo assim os monômeros aos catalisadores presentes no reator, a polimerização dos monômeros ocorre.

Os produtos poliméricos resultam da formação de "grupos de micropartícula" nos sítios de ativação das partículas catalisadoras. Quando os grupos de micropartícula se desenvolvem, espaços estão frequentemente presentes entre os grupos. Estes espaços resultam em vazios de espaço nas partículas granulares poliméricas quando os grupos de micropartícula crescem e se desenvolvem em "macro-partículas" poliméricas granulares. Por exemplo, nas partículas de polietileno produzidas em um reator de fase gasosa, podem muitas vezes existir um vazio de 10 a 25 por cento em volume.

A dimensão dos vazios presentes em uma partícula polimérica granular pode parcialmente depender da atividade dos catalisadores no reator de leito fluidificado. Uma súbita parada de atividade catalítica pode contribuir para a existência de espaços vazios. Uma tal parada pode resultar, por exemplo, de uma elevação na temperatura tal que a temperatura ultrapasse a temperatura limiar do catalisador com relação à atividade. Tal calor pode ser gerado a partir do próprio processo de polimerização. A remoção inadequada deste calor gerado a partir do processo de polimerização pode ainda resultar em gradientes de temperatura dentro da partícula polimérica em crescimento. Ver S. Floyd, et al. "Polymerization of Olefins through Heterogeneous Catalysis. III. Polymer Particle Modelling with an Analysis of Intraparticle Heat and Mass Transfer Effects", J. App. Polymer Sci, vol. 32, 2935-60 (1986). W.H. Ray, et al., "Polymerization of Olefins through Heterogeneous Catalysis X: Modeling of Particle Growth and Morphology", J. App. Polymer Sci., vol. 44, 1389-1414 (1992), também ensinam que a maior resistência de transferência de calor e de massa pode levar a vazios internos mais elevados dentro das partículas poliméricas granulares. O superaquecimento de partícula polimérica significativo também foi incluído por hipótese como uma causa de problemas de aderência e aglomeração de partícula nas polimerizações de fase gasosa. Outras referências práticas incluem a Patente U.S. nº 4.508.842.

A existência dos vazios no polímero muitas vezes exige que os grânulos poliméricos submetidos a um procedimento de granulação de alto consumo energético, por meio do qual as partículas são fundidas para pro-

duzir grânulos tendo uma densidade semelhante àquele da densidade do polímero e um tamanho desejado. Quando não há vazios nos grânulos poliméricos, a densidade dos grânulos será idêntica à densidade do polímero. Tais grânulos são frequentemente desejados pelos consumidores quando eles levam em consideração a eficiência no transporte e manuseio. O procedimento de granulação, no entanto, contribui significativamente com os custos de fabricação e operação.

Quando a densidade de partícula granular dos grânulos poliméricos descarregados do reator for relativamente similar à densidade do polímero, o procedimento de granulação pode ser eliminado. As partículas granulares que são descarregadas com o próprio tamanho de partícula e/ou distribuição do tamanho de partícula podem ser liberadas diretamente aos consumidores após remover os hidrocarbonetos residuais.

A minimização do espaço vazio e assim a maximização da densidade de massa ou densidade da partícula granular pode levar em consideração um aumento no inventário do reator, em cujo caso um dado reator seria equivalente a um reator maior tendo uma maior capacidade de produção, com menos custos e tempo associados com um procedimento de granulação que pode ser melhorado ou eliminado. Consequentemente, existe uma necessidade para um processo de polimerização pelo qual as partículas poliméricas tendo menos espaços vazios e uma maior densidade partícula granular podem ser obtidas.

SUMÁRIO DA INVENÇÃO

Em um aspecto, a presente invenção refere-se a um processo que envolve a passagem de uma corrente gasosa compreendendo pelo menos um monômero através de um reator de leito fluidificado na presença de pelo menos um catalisador para formar um produto polimérico tendo uma primeira densidade de partícula granular de menos do que ou igual a cerca de 850 kg/m^3 , o contato do produto polimérico com pelo menos um agente promotor da densidade de partícula para aumentar a densidade da partícula granular do produto polimérico em pelo menos 2%, a retirada do produto polimérico tendo uma densidade de partícula granular aumentada e uma

corrente de reciclo compreendida de monômeros não reagidos, e esfriamento e reintrodução da corrente de reciclo no reator de leito fluidificado com monômero adicional suficiente para substituir o monômero polimerizado e retirada como o produto polimérico.

5 Em outro aspecto, a presente invenção refere-se a um processo que envolve a polimerização de olefinas no reator de leito fluidificado para formar olefinas polimerizadas tendo uma primeira densidade de partícula granular de menos do que ou igual a cerca de 850 kg/m^3 , a adição de pelo menos um agente promotor da densidade de partícula ao reator de leito fluidificado para aumentar a densidade da partícula granular das olefinas poli-
10 merizadas em pelo menos 2%, e isolamento das olefinas polimerizadas tendo uma densidade de partícula granular maior do que ou igual a uma densidade de partícula granular predeterminada.

 Em mais um outro aspecto, a presente invenção se refere a um
15 polímero produzido por um processo que envolve a passagem de uma corrente gasosa compreendendo pelo menos um monômero através de um reator de leito fluidificado na presença de pelo menos um catalisador para formar um produto polimérico tendo uma primeira densidade de partícula granular de menos do que ou igual a cerca de 850 kg/m^3 , o contato com o pro-
20 duto polimérico com pelo menos um agente promotor da densidade de partícula para aumentar a densidade da partícula granular do produto polimérico em pelo menos 2%, a retirada do produto polimérico tendo uma densidade de partícula granular aumentada e uma corrente de reciclo compreendida de monômeros não reagido, e refrigeração e reintrodução da corrente de reciclo
25 no reator de leito fluidificado com monômero adicional suficiente para substituir o monômero polimerizado e retirada como o produto polimérico.

 Outros aspectos e vantagens da invenção serão evidentes a partir da seguinte descrição e reivindicações anexas.

BREVE DESCRIÇÃO DOS DESENHOS

30 A figura 1 é uma ilustração esquemática de um reator de leito fluidificado.

 A figura 2 ilustra um mecanismo de crescimento da partícula po-

limérica nos reatores de polimerização.

DESCRIÇÃO DETALHADA

Em um aspecto, as modalidades da invenção referem-se aos processos para a produção de um polímero. Em particular, as modalidades da invenção referem-se aos processos para o controle da densidade de partícula granular das partículas poliméricas em uma polimerização de fase gasosa.

Referindo-se à figura 1, um reator de leito fluidificado, que pode ser utilizado nas polimerizações de fase gasosa, é mostrado. O reator de leito fluidificado 10 inclui uma zona de reação 11 e uma zona de redução da velocidade 12. A zona de reação 11 inclui um leito fluidificado que compreende o desenvolvimento das partículas poliméricas, partículas poliméricas formadas, e pequenas quantidades de catalisador, fluidificados pelo fluxo contínuo de uma corrente de reciclo ou meio de fluidificação 13. A corrente de reciclo 13 dos componentes gasosos pode incluir tanto a alimentação preparada quanto o fluido reciclado através do reator de leito fluidificado 10. A corrente de reciclo entre no reator de leito fluidificado 10 através de uma placa de distribuição 14 na parte inferior da zona de reação 11. A placa de distribuição 14 ajuda na distribuição uniforme da corrente de reciclo 13 e também sustenta as partículas sólidas do leito fluidificado. A fluidificação do leito fluidificado na zona de reação 11 resulta da taxa elevada em que a corrente de reciclo 13 flui para dentro e através do reator de leito fluidificado 10, tipicamente na ordem de 50 vezes a taxa de alimentação de qualquer alimento preparado. A taxa elevada da corrente de reciclo 13 leva em consideração a velocidade superficial do gás necessária para suspender e misturar o leito fluidificado na zona de reação 11 em um estado fluidificado.

A corrente de reciclo 13 passa por cima através da zona de reação 11, absorvendo o calor gerado pelo processo de polimerização. A parte da corrente de reciclo 13 que não reage na zona de reação 11, deixará a reação zona 11 e passará através da zona de redução da velocidade 12. Na zona de redução da velocidade 12, a maioria das partículas poliméricas levadas consigo dentro da corrente de reciclo 13 cairão de volta para dentro

da zona de reação 11, desse modo reduzindo a quantidade de partículas poliméricas que podem sair do reator de leito fluidificado 10 com a corrente de reciclo 13. Visto que a corrente de reciclo 13 flui para fora da zona de redução da velocidade 12, é comprimida por um compressor 15. Um analisador de gás 17 irá analisar as amostras da corrente de reciclo 13, antes do seu regresso ao reator de leito fluidificado 10, para monitorar a composição da corrente de reciclo e determinar qualquer quantidade de alimento preparado necessário para manter uma composição predeterminada. O analisador de gás 17 tipicamente analisa as amostras antes da corrente de reciclo 13 passar através de um trocador térmico 16. Após a compressão, a corrente de reciclo 13 flui através do trocador térmico 16 para remover o calor gerado pelo processo de polimerização e esfriar a corrente de reciclo 13.

Quando um fluxo contínuo de monômeros de olefina na corrente de reciclo 13 é exposto aos catalisadores presentes no reator de leito fluidificado 10, a polimerização dos monômeros ocorre. Um mecanismo de crescimento da partícula polimérica em um reator de leito fluidificado 10 pode ser mostrado na FIG 2. Quando um catalisador sólido 21 for alimentado para dentro do reator, os sítios de ativação 23 na partícula de catalisador 21 dispara a reação de polimerização e proliferação dos monômeros no grupo de micropartículas poliméricas 25. Cada partícula de catalisador 21 pode levar em consideração muitos grupos de micropartícula polimérica 25 para crescer e desenvolver sobre o catalisador 21 de tal forma que o catalisador possa eventualmente se fragmentar em pequenas partículas rodeadas por micropartículas poliméricas granulares em desenvolvimento.

Quando os grupos de micropartícula polimérica 25 crescem, os espaços 27 entre estes grupos de micropartícula polimérica 25 se desenvolvem em bolsas de espaços vazios dentro de uma macro-partícula polimérica maior. As macro-partículas poliméricas tendo um maior volume de vazios resulta em uma densidade de partícula granular mais baixa. A densidade de partícula granular, também referida como densidade envelope, leva em consideração a volume inteiro ocupado por um objeto, incluindo os poros do objeto, cavidades, ou no presente caso, espaços vazios.

Se o crescimento dos grupos de micropartícula polimérica interrompe rapidamente, os espaços entre os grupos de micropartícula polimérica próximos ou vazios na macro-partícula polimérica são menos prováveis de serem preenchidos por polímero. Portanto, um volume relativamente elevado de tais espaços vazios permanece dentro da partícula polimérica granular, o que resulta em uma partícula polimérica menos densa. A quantidade das partículas poliméricas ocupadas por espaços vazios pode variar entre 5% a 40% do volume de partícula polimérica. Mais especificamente, o volume de vazios pode ser responsável por 10% a 25% das partículas poliméricas.

Referindo-se de novo à figura 1, seguinte a polimerização e formação das partículas poliméricas, o produto de polimerização pode ser removido do reator de leito fluidificado em um ponto de descarga. Embora não mostrado, pode ser desejável separar qualquer fluido do produto e retornar o fluido para a reação de leito fluidificado. Assim, em uma modalidade alternativa da figura 1, a linha que se estende de deve ser conectada a 10. Também não mostrado, o produto polimérico pode ser subsequentemente analisado com relação às propriedades desejadas tais como o tamanho de partícula, distribuição do tamanho de partícula, índice de fusão e densidade, e os produtos tendo tais propriedades podem ser isolados.

De acordo com uma modalidade da presente invenção, uma corrente gasosa compreendendo pelo menos um monômero pode ser continuamente passada através de um reator de leito fluidificado na presença de pelo menos um catalisador para formar um produto polimérico tendo uma primeira densidade de partícula granular de menos do que ou igual a cerca de 850 kg/m^3 . O produto polimérico pode ser colocado em consideração com pelo menos um agente promotor da densidade de partícula para aumentar a densidade da partícula granular do produto polimérico em pelo menos 2%. O produto polimérico tendo uma densidade aumentada e uma corrente de reciclo compreendida de monômeros não reagido pode ser retirado do reator de leito fluidificado, e a corrente de reciclo retirada pode ser esfriada e reintroduzida no reator de leito fluidificado com monômero adicional

suficiente para substituir o monômero que foi polimerizado e retirado como o produto polimérico.

De acordo com uma outra modalidade da presente invenção, os monômeros de olefina podem ser polimerizados no reator de leito fluidificado para formar olefinas polimerizadas tendo uma primeira densidade de partícula granular de menos do que ou igual a cerca de 850 kg/m^3 . Pelo menos um agente promotor da densidade de partícula pode ser adicionado ao reator de leito fluidificado para aumentar a densidade da partícula granular das olefinas polimerizadas em pelo menos 2%. As olefinas polimerizadas tendo uma densidade de partícula granular maior do que ou igual a uma densidade de partícula granular predeterminada podem ser isoladas dos produtos poliméricos que não alcançam a densidade predeterminada.

Em algumas modalidades, a primeira densidade de partícula granular pode ser menor do que ou igual a cerca de 800 kg/m^3 . Em outras modalidades, a primeira densidade de partícula granular pode ser menor do que ou igual a cerca de 650 kg/m^3 .

Em algumas modalidades, a densidade de partícula granular é aumentada a partir da primeira densidade de partícula granular em pelo menos 2%. Em outras modalidades, a densidade de partícula granular é aumentada a partir da primeira densidade de partícula granular em pelo menos 5%. Em mais outras modalidades, a densidade da partícula granular aumentada do produto polimérico é maior do que cerca de 650 kg/m^3 .

De acordo com mais uma outra modalidade da presente invenção, uma corrente gasosa que compreende monômero pode ser continuamente passada através do reator de leito fluidificado na presença de pelo menos um catalisador. As partículas podem ser formadas a partir dos monômeros sobre o catalisador. Pelo menos uma das partículas poliméricas ou o catalisador pode ser esfriado pela corrente.

De acordo com algumas modalidades da presente invenção, pelo menos uma parte da corrente de reciclo é condensado antes da reintrodução da corrente de reciclo no reator de leito fluidificado. Em algumas modalidades, o pelo menos um agente promotor da densidade de partícula induz a

condensação da corrente de reciclo. Em outra modalidade, um agente diferente do pelo menos um agente promotor da densidade de partícula induz a condensação da corrente de reciclo.

5 De acordo com outras modalidades, o ponto de orvalho da corrente de reciclo é aumentado.

Algumas modalidades da presente invenção incluem um agente promotor da densidade de partícula nos processos de polimerização de fase gasosa. Foi descoberto pelos presentes inventores que pela adição de uma quantidade relativamente pequena de pelo menos um composto inerte na
10 corrente de reciclo, enquanto mantém todas as outras condições de operação inalteradas ou não significativamente alteradas, a densidade de partícula granular dos produtos poliméricos pode ser aumentada, mediante a redução ou eliminação dos vazios internos que podem ser formados, por exemplo, de acordo com o mecanismo apresentado na figura 2. Um tal composto ou
15 compostos são referidos como agentes promotores da densidade de partícula (PDPAs).

Para muitos catalisadores de polimerização, suas atividades diminuem quando a temperatura aumenta. Quando a temperatura do reator, do leito fluidificado, do catalisador ou das partículas poliméricas em torno do
20 catalisador for aumentada acima de um limiar para um determinado catalisador, a atividade de catalisador pode até cessar. Especificamente, durante o crescimento das partículas poliméricas, a temperatura do polímero aumenta devido ao calor gerado pela polimerização, podendo não ser devidamente removido. Portanto, se a temperatura dos grupos de micropartícula polimérica e/ou o crescimento das macro-partículas atinge o limiar do catalisador, o
25 crescimento dos grupos de micropartícula polimérica sobre os sítios de ativação do catalisador pode subitamente cessar, criando um grande volume de vazios dentro das partículas poliméricas. Em um tal caso, a redução da temperatura dos grupos de micropartícula polimérica durante a polimerização torna-se essencial para reduzir os vazios intrapartículas e conseguir
30 uma densidade de partícula elevada.

Quando outras condições operacionais (tais como o catalisador

e o polímero) forem fixadas, a temperatura da partícula polimérica é diretamente relacionada com o coeficiente de transferência de calor de partícula para fluido (mais provável partícula para gás), h . Este coeficiente de transferência de calor é por sua vez relacionado com os parâmetros de operação de um leito fluidificado da seguinte forma:

$$\frac{d_p h}{k_g} = 2 + (0.6 \sim 1.8) \left(\frac{d_p U_0 \rho_g}{\mu} \right)^{1/2} \left(\frac{C_{pg} \mu}{k_g} \right)^{1/3} \quad (1)$$

onde C_{pg} é o calor específico do fluido (mais provável gás), d_p é o tamanho médio de partícula no leito, k_g é a condutividade térmica do fluido (mais provável gás), U_0 é a velocidade do fluido superficial (mais provável gás) no leito, ρ_g é a densidade do fluido (mais provável gás) e μ é a viscosidade do fluido (mais provável gás).

Sob as condições de operação de um reator de polimerização de fase gasosa, o valor do $(d_p h/k_g)$ é significativamente maior do que 2. Portanto, a Eq.(1) pode ser aproximado para:

$$\frac{d_p h}{k_g} = (0.6 \sim 1.8) \left(\frac{d_p U_0 \rho_g}{\mu} \right)^{1/2} \left(\frac{C_{pg} \mu}{k_g} \right)^{1/3} \quad (2)$$

Levando em consideração que a velocidade do gás e o tamanho médio das partículas no leito são geralmente valores fixos, a seguinte conexão pode ser derivada da Eq. (2):

$$h \propto k_g^{2/3} \rho_g^{1/2} C_{pg}^{1/3} \mu^{-1/6} \quad (3)$$

Pode ser mostrado a partir da Eq. (3) que os parâmetros que afetam o coeficiente de transferência de calor da partícula para gás são, na ordem de seu nível de influência, a condutividade térmica do gás, a densidade do gás, o calor específico do gás e a viscosidade do gás. O "índice promotor de transferência térmica", I_H , pode ser definido como:

$$I_H = k_g^{2/3} \rho_g^{1/2} C_{pg}^{1/3} \mu^{-1/6} \quad (4)$$

Este índice pode ser aplicado aos componentes individuais na fluidificação do gás ou na composição total de gás no reator de polimerização de fase gasosa. A unidade de I_H é $J \cdot m^2 \cdot K^{-1} \cdot sec^{-0.5}$.

Desde que os sítios de ativação de catalisador não estejam sempre sobre a superfície exterior do catalisador, os grupos de micropartícu-

la polimérica podem se desenvolver dentro da partícula, com as macro-partículas poliméricas cercado e eventualmente envolvendo as partículas catalisadoras. Portanto, a liberação e retirada de uma espécie tendo condutividade térmica relativamente elevada ou um I_H relativamente elevado dentro e fora das partículas poliméricas podem se tornar um mecanismo de resfriamento dos grupos de micropartícula polimérica. No entanto, mesmo se uma composição de gás possui um I_H relativamente elevado, mas quantidades insuficientes dos agentes de condutividade térmica elevada são liberadas nas partículas poliméricas, os agentes não vão suficientemente esfriar o polímero e/ou catalisador para evitar a paralisação catalítica. Assim, grandes volumes de vazios podem estar presentes, e a densidade de partícula granular da partícula polimérica não deve ser significativamente aumentada. Portanto, uma composição de gás tendo a propriedade de um I_H elevado não necessita de um polímero tendo uma densidade de partícula granular elevada.

A capacidade de um agente de condutividade térmica elevada (ou um agente com I_H elevado) para esfriar os grupos de micropartícula polimérica internos pode da mesma forma depender da disponibilidade e velocidade deste agente para permear dentro e fora da partícula. Um componente tendo uma solubilidade elevada dentro das partículas poliméricas indica que uma quantidade relativamente grande deste componente pode permear a partícula polimérica. Um componente tendo uma difusividade elevada na partícula polimérica indica que pode rapidamente mover dentro e fora da partícula polimérica. Assim, um agente tendo difusividade relativamente alta e solubilidade relativamente alta pode contribuir com a capacidade do agente em resfriar as partículas poliméricas e alcançar uma densidade de partícula relativamente elevada.

A quantidade absoluta e eficiência de um componente disponível para o esfriamento intra-partícula local também é determinada pela força motriz, a diferença na concentração deste componente dentro e fora da partícula polimérica. Portanto, um agente com I_H elevado tendo uma concentração elevada no gás de fluidificação, pode ter um efeito mais significativo no

esfriamento das partículas poliméricas e aumento da densidade de partícula.

Desde que a solubilidade do agente possa depender das condições operacionais tais como a temperatura, etc. e do tipo de polímero sendo formado, o ponto de ebulição normal (ou seja, a temperatura de ebulição em
5 pressão ambiente) do agente pode ser empregado para rudemente avaliar as diferenças relativas nas solubilidades dos diferentes componentes.

Além disso, alguns componentes podem induzir um "efeito de intumescimento". Um efeito de intumescimento pode ser observado quando a adsorção destes componentes pelas partículas poliméricas faz com que as
10 partículas poliméricas intumescam. Por sua vez, a via de difusão nas partículas poliméricas pode aumentar, ajudando o movimento destes componentes para dentro e para fora das partículas, e outro esfriamento das partículas poliméricas. Pode ser observado que os agentes com fortes efeitos de intumescimento possuem uma solubilidade relativamente alta no polímero.

15 Considerando as muitas variáveis que podem ter um papel no esfriamento da partícula e no desenvolvimento de grupos de micropartícula polimérica, uma própria seleção da composição de gás, no que refere-se ao I_H , difusividade no polímero, solubilidade no polímero, efeito de intumescimento, concentração, etc., pode aumentar ou mesmo maximizar uma densidade de partícula granular do polímero.
20

Durante as operações típicas de um reator de leito fluidificado, a capacidade de alterar a composição de gás da corrente de reciclo que flui através do reator é dependente de tais fatores como aqueles incluindo tipo de catalisador, especificação do produto, ajuste da pressão do reator, e especificação do equipamento. Portanto, é muitas vezes difícil significativamente manipular a composição do gás para maximizar o I_H para o propósito de aumento da densidade de partícula. No entanto, mediante a adição de quantidade relativamente pequena de um ou mais do que um PDPAs inertes (agentes promotores da densidade de partícula) na corrente de reciclo, sem
25 alterar significativamente as outras condições de operação, a densidade de partícula granular pode ser aumentada através da redução ou eliminação dos vazios internos.
30

De acordo com algumas modalidades da presente invenção, pelo menos uma fração significativa do PDPA existe na fase gasosa em uma parte significativa do reator, porque em uma fase gasosa, o PDPA pode reduzir mais eficazmente o volume de vazio. Tipicamente, a distribuição e a dispersão de líquido dentro da maioria dos leitos fluidificados densos são menos uniforme (por exemplo, na forma de gotículas) do que a de um gás, produzindo um composto em uma fase líquida menos disponível para o esfriamento das partículas individuais. Assim, de acordo com algumas modalidades da presente invenção, um limite para um ponto de ebulição normal do agente promotor da densidade de partícula selecionado pode ser desejável.

Em uma modalidade da presente invenção, o pelo menos um agente promotor da densidade de partícula pode incluir pelo menos um composto orgânico. O pelo menos um composto orgânico pode incluir pelo menos um hidrocarboneto, e/ou pelo menos um composto contendo flúor.

Em outra modalidade da presente invenção, o pelo menos um agente promotor da densidade de partícula pode incluir pelo menos um composto selecionado do grupo constituído por C5-C20 alcanos, C5-C20 ciclo-alcanos compreendendo anéis de 5 a 18 membros, hidrocarbonetos insaturados internos, hidrocarbonetos aromáticos, hidrofluorcarbonos, cloridrocarbonos, e misturas destes. Em mais uma outra modalidade, o pelo menos um agente promotor da densidade de partícula pode ainda incluir um hidrocarboneto saturado tendo menos do que cinco átomos de carbono.

Como aqui usado, um valor de I_H relativo é calculado por PDPA puro ou 100% na temperatura e pressão do reator (o PDPA puro pode estar em um estado líquido, embora frequentemente aparece em um estado gasoso após chamejado no reator). Será óbvio para uma pessoa de habilidade usual na técnica que um valor de I_H relativo calculado para o PDPA quando ele está em um estado gasoso deve diferir do valor de I_H calculado para um PDPA em um estado líquido. Assim, o método exato de determinação do I_H para o PDPA não se destina a ser uma limitação do escopo da presente invenção.

De acordo com algumas modalidades da presente invenção, o

5 pelo menos uma agente promotor da densidade de partícula possui um I_H relativo maior do que cerca de 250, calculado na temperatura e pressão do reator (por exemplo, 250°C e $2,16 \times 10^6$ Pa-gauge). Exemplos de valores de I_H relativos calculados em uma amostra da temperatura e pressão do reator para uma lista não exaustiva de compostos representativos que podem ser incluídos no pelo menos um agente promotor da densidade de partícula são mostrados abaixo na Tabela 1.

Tabela 1

Composto	I_H	Temperatura (°C)	Pressão (Pa-gauge)
iso-Butano	277,3	87,5	$2,16 \times 10^6$
n-Butano	297,1	87,5	$2,16 \times 10^6$
iso-Pentano	289,8	87,5	$2,16 \times 10^6$
n-Pentano	300,8	87,5	$2,16 \times 10^6$
2,2-Dimetilbutano	272,7	87,5	$2,16 \times 10^6$
Ciclopentano	322,6	87,5	$2,16 \times 10^6$
2,3-Dimetilbutano	283,6	87,5	$2,16 \times 10^6$
2-metilpentano	290,2	87,5	$2,16 \times 10^6$
3-metilpentano	292,5	87,5	$2,16 \times 10^6$
n-Hexano	300,9	87,5	$2,16 \times 10^6$
Metilciclopentano	299,7	87,5	$2,16 \times 10^6$
n-Octano	309,6	87,5	$2,16 \times 10^6$
1,1-Dimetilcicloexano	280,0	87,5	$2,16 \times 10^6$

10 De acordo com outras modalidades da presente invenção, o pelo menos um agente promotor da densidade de partícula possui um ponto de ebulição normal na faixa de cerca de 25°C a cerca de 150°C.

De acordo com outras modalidades da presente invenção, o pelo menos um agente promotor da densidade de partícula compreende pelo menos 0,5% molar da corrente de reciclo.

15 De acordo com outras modalidades da presente invenção, o pelo menos um agente promotor da densidade de partícula compreende pelo menos 1,5% molar da corrente de reciclo. Em outras modalidades da presente invenção, a concentração pode variar de cerca de 0,5 a cerca de 50%. Dentro desta faixa, as modalidades particulares podem usar 1%, 2%, 3%,
20 5%, 10%, 15%, 20%, 25%, 30%, 35% ou 40%.

Como observado acima, as reações de polimerização de fase gasosa podem ser realizadas em qualquer processo de polimerização exo-

térmico em um leito fluidificado de fase gasosa. Preferencialmente, a presente invenção é empregada nas polimerizações de leito fluidificado (que podem ser mecanicamente agitadas e/ou fluidificada por gás), com aquelas que utilizam uma fase gasosa sendo a mais preferida. A presente invenção não se limita a qualquer tipo específico de reação de polimerização fluidificada ou de fase gasosa e pode ser realizada em um reator único ou múltiplos reatores tais como dois ou mais reatores em série. Além dos processos de polimerização de fase gasosa convencionais bem conhecidos, está dentro do escopo da presente invenção que o "modo de condensação", incluindo o "modo de condensação induzida" e operação com "monômero líquido" de uma polimerização de fase gasosa podem ser utilizados.

As modalidades da presente invenção podem empregar uma polimerização em modo de condensação, tais como aquelas divulgadas nas Patentes U.S. nºs 4.543.399, 4.588.790, 4.994.534, 5.352.749 e 5.462.999. Os processos no modo de condensação podem ser utilizados para alcançar maiores capacidades de esfriamento e, em consequência, maior produtividade do reator. Referindo-se de volta à figura 1, nestas polimerizações, a corrente de reciclo 13, ou pelo menos uma parte dela, pode ser esfriada em uma temperatura abaixo do ponto de orvalho em um processo de polimerização de leito fluidificado, resultando na condensação de uma maioria, substancialmente toda, toda, ou pelo menos uma parte da corrente de reciclo 13. A corrente de reciclo 13 pode então ser devolvida ao reator 10. O ponto de orvalho da corrente de reciclo 13 pode ser aumentado mediante o aumento da pressão operacional da reação/sistema de reciclo e/ou aumento da porcentagem de fluidos condensáveis e diminuição da porcentagem de gases não condensáveis na corrente de reciclo 13. Os fluidos condensáveis adicionados podem ser inertes ao catalisador, reagentes, e ao produto polimérico produzido. Além disso, os fluidos condensáveis podem incluir hidrocarbonetos saturados e insaturados e/ou monômeros e comonômeros do sistema. O fluido de condensação pode ser introduzido na corrente de reciclo 13 em qualquer ponto no sistema.

Além dos fluidos condensáveis do próprio processo de polimeri-

zação, outros fluidos condensáveis inertes para a polimerização podem ser introduzidos para induzir uma operação em modo de condensação, tal como pelos processos descritos na Patente U.S. nº 5.436.304. Exemplos de fluidos condensáveis adequados podem ser selecionados a partir de hidrocarbonetos saturados líquidos contendo de 2 a 8 átomos de carbono tais como etano, propano, n-butano, isobutano, n-pentano, isopentano, neopentano, n-hexano, isoexano, e outros hidrocarbonetos saturados C6, N-heptano, n-octano e outros hidrocarbonetos saturados C7 e C8, e misturas destes. Os fluidos condensáveis podem também incluir comonômeros condensáveis polimerizáveis tais como olefinas, alfa-olefinas, diolefinas, diolefinas contendo pelo menos um alfa olefina, e suas misturas. No modo de condensação, é desejável que o líquido que entram no leito fluidificado é disperso e vaporizado rapidamente. Em uma modalidade da presente invenção, o pelo menos um agente promotor da densidade de partícula pode operar para induzir uma operação no modo de condensação. Em outra modalidade da presente invenção, a operação no modo de condensação pode ser induzida por um agente diferente do pelo menos um agente promotor da densidade de partícula.

Outras modalidades da presente invenção também podem utilizar um modo de polimerização monomérica líquida tais como aqueles divulgadas na Patente U.S. nº 5.453.471; U.S. nº de série 08/510.375; PCT 95/09826 (US) e PCT 95/09827 (US). Quando se opera no modo monomérico líquido, o líquido pode estar presente em todo o leito polimérico contanto que o monômero líquido presente no leito seja adsorvido sobre ou na matéria particulada sólida presente no leito, tal como o polímero sendo produzido ou material particulado inerte (por exemplo, negro-de-fumo, sílica, argila, talco, e misturas destes), contanto que não exista nenhuma quantidade substancial de monômero líquido livre presente. A operação em um modo monomérico líquido pode também tornar possível produzir polímeros em um reator de fase gasosa utilizando monômeros tendo temperaturas de condensação muito mais elevadas do que as temperaturas em que as poliolefinas convencionais são produzidas.

Em geral, um processo em modo monomérico líquido é conduzido em um recipiente de reação de leito agitado ou leito fluidificado gasoso tendo uma zona de polimerização contendo um leito de desenvolvimento de partículas poliméricas. O processo pode incluir a introdução contínua de uma corrente de um ou mais monômeros e opcionalmente um ou mais gases ou líquidos inertes na zona de polimerização, contínua ou intermitentemente introduzindo um catalisador de polimerização na zona de polimerização, contínua ou intermitentemente retirando o produto polimérico da zona de polimerização, continuamente retirando os gases não reagidos da zona; e comprimindo e esfriando os gases enquanto mantém a temperatura dentro da zona abaixo do ponto de orvalho de pelo menos um monômero presente na zona. Se houver apenas um monômero presente na corrente de gás-líquido, pelo menos um gás inerte está preferivelmente presente. Tipicamente, a temperatura dentro da zona e a velocidade dos gases que passam através da zona são tais que essencialmente não existe nenhum líquido presente na zona de polimerização que não seja adsorvido sobre ou na matéria particulada sólida.

Tipicamente, o processo de polimerização de leito fluidificado é conduzido a uma pressão variando de cerca de 68,9 a 6894,7 kPa (cerca de 10 a 1000 psi), preferivelmente de cerca de 1378,9 a 4136,8 kPa (cerca de 200 a cerca de 600 psi) e uma temperatura variando de cerca de 10°C a cerca de 150°C, de preferência de cerca de 40°C a cerca de 125°C. Durante o processo de polimerização a velocidade do gás superficial varia de cerca de 0,2 a 1,1 m/s (cerca de 0,7 a 3,5 pés/segundo), e preferivelmente cerca de 0,3 a 0,8 m/s (cerca de 1,0 a 2,7 pés/segundo).

Ilustrativo dos polímeros que podem ser produzidos de acordo com algumas modalidades da presente invenção incluem os seguintes: homopolímeros e copolímeros de C₂-C₁₈ alfa olefinas; cloretos de polivinila, borrachas de etileno propileno (EPRs); borrachas de etileno-propileno dieno (EPDMs); poliisopreno; poliestireno; polibutadieno; polímeros de butadieno copolimerizados com estireno; polímeros de butadieno copolimerizados com isopreno; polímeros de butadieno com acrilonitrila; polímeros de isobutileno copolimerizados com isopreno; borrachas de etileno buteno e borrachas de

etileno buteno dieno; policloropreno; homopolímeros e copolímeros de norborneno com uma ou mais C2-C18 alfa olefinas; terpolímeros de uma ou mais C2-C18 alfa olefinas com um dieno e similares.

Os monômeros que podem ser usados em várias modalidades da presente invenção incluem um ou mais dos seguintes: C2-C18 alfa olefinas tais como etileno, propileno, e opcionalmente pelo menos um dieno tal como aqueles mostrados na Patente U.S. nº 5.317.036 e incluindo, por exemplo, hexadieno, dicitlopentadieno, octadieno incluindo metiloctadieno (por exemplo, 1-metil-1,6-octadieno e 7-metil-1,6-octadieno), norbornadieno, e etilideno norborneno; monômeros facilmente condensáveis tais como aquelas mostrados na Patente U.S. nº 5.453.471 incluindo isopreno, estireno, butadieno, isobutileno, cloropreno, acrilonitrila, olefinas cíclicas tais como norbornenos, e similares.

Qualquer tipo de catalisador de polimerização pode ser utilizado no processo de polimerização da presente invenção. Por exemplo, a faixa de catalisadores que podem ser utilizados inclui um único catalisador ou uma mistura de catalisadores; um catalisador solúvel ou insolúvel, sustentado ou não sustentado; e um pré-polímero, secado por pulverização com ou sem uma carga, um líquido, ou uma solução, pasta fluida/suspensão ou dispersão. Estes catalisadores são utilizados com cocatalisadores e promotores bem conhecidos na técnica. Por exemplo, estes podem incluir alquilalumínios, haletos de alquilalumínio, hidretos de alquilalumínio, assim como aluminóxanos.

Para propósitos ilustrativos apenas, exemplos de catalisadores adequados incluem catalisadores Ziegler-Natta, incluindo catalisadores com base em titânio tais como aqueles descritos nas Patentes U.S. nºs 4.376.062 e 4.379.758. Os catalisadores Ziegler-Natta são bem conhecidos na técnica e tipicamente são complexos doadores de magnésio/titânio/elétron utilizados em conjunto com um cocatalisador de organoalumínio.

Também adequados são os catalisadores com base em cromo tais como aqueles descritos nas Patentes U.S. nºs 3.709.853, 3.709.954, 4.077.904; catalisadores com base em vanádio tais como oxicloreto de va-

nádio e acetilacetonato de vanádio, tais como aqueles descritos na Patente U.S. nº 5.317.036; catalisadores de metaloceno e outros catalisadores de sítio isolado ou semelhante a sítio isolado tais como aqueles mostrados nas Patentes U.S. nºs 4.530.914, 4.665.047, 4.752.597, 5.218.071, 5.272.236, 5.278.272, 5.317.036, 5.527.752; formas catiônicas de haletos de metal, tais como trialetos de alumínio, iniciadores aniônicos tais como lítios de butila; catalisadores de cobalto e misturas destes tais como aqueles descritos nas Patentes U.S. nºs 4.472.559 e 4.182.814; e catalisadores de níquel e misturas destes tais como aqueles descritos nas Patentes U.S. nºs 4.155.880 e 4.102.817.

Os catalisadores de metal de terras-raras, isto é, aqueles contendo um metal tendo um número atômico na Tabela Periódica de 57 a 103, são ainda catalisadores adequados, tais como compostos de cério, lantânio, praseodímio, gadolínio e neodímio. Especificamente, carboxilatos, alcoo-
latos, acetilacetonatos, haletos (incluindo complexos de éter e álcool de biclo-
reto de neodímio), e derivados de alila de tais metais, por exemplo, de neo-
dímio podem ser utilizados. Os compostos de neodímio, particularmente ne-
odecanoato de neodímio, octanoato e versatato, e neodímio de n-alquila são
catalisadores de metal de terras-raras preferíveis. Os catalisadores de terras
raras podem ser preferidos quando produzem polímeros polimerizados u-
sando butadieno, estireno ou isopreno e similares.

De acordo com algumas modalidades da presente invenção, os catalisadores para o processo da invenção podem preferivelmente incluir os catalisadores de metal de terras raras, os catalisadores de titânio, os catali-
sadores de cromo, os catalisadores de níquel, os catalisadores de vanádio, e
os catalisadores de metaloceno/sítio isolado/semelhante a sítio isolado.

EXEMPLOS

Todos os seguintes exemplos são relacionados às operações em escala comercial conduzidas em um reator de polimerização de leito flui-
dificado de fase gasosa. O reator utilizado para estes exemplos possui uma
seção de reação cilíndrica com um diâmetro de 5,11 m, e uma seção ampliada
acima da seção de reação para reduzir a velocidade do gás. O nível de leito

fluidificado denso foi controlado ao redor de 13,4 m acima da placa distribuidora. A velocidade do gás superficial no reator variou entre 0,61 e 0,69 m/s. O reator foi operado sob uma pressão de $2,16 \times 10^6$ Pa (medida padrão) e uma temperatura de 87,5 °C. Um catalisador Ziegler-Natta secado por pulverização foi utilizado para produzir LLDPE (copolímero de etileno-buteno) com uma densidade polimérica de 918,0 kg/m³ (ponto fixação alvo) e um índice de fusão de 2,0 dg/min.

A densidade de partícula pode ser medida mediante o uso de ASTM D2873-94 Standard (via Mercury Intrusion Porosimetry). O método de teste foi desenvolvido para medir o volume de poro interior e a distribuição do diâmetro de poro aparente das resinas de poli(cloreto de vinila) porosas; no entanto, pode ser aplicado a outros polímeros incluindo polietileno e polipropileno. As medições são feitas mediante o uso de mercúrio forçado sob pressão crescente através de um penetrômetro graduado nos poros abertos das amostras de resina. O volume de mercúrio forçada nos poros é definido a partir da mudança do volume de mercúrio no penetrômetro; a distribuição do diâmetro de poro aparente pode ser definida a partir das mudanças incrementais de volume com pressão crescente. A densidade de massa estabelecida pode ser medida por suavemente despejar a resina polimérica em um cilindro padrão inoxidável e determinar o peso da resina para o dado volume do cilindro carregado.

As composições de gás destes exemplos foram controladas com o seguinte:

Pressão parcial de etileno:	$8,4 \times 10^5$ Pa
Relação molar de buteno/etileno:	0,305
Relação molar de hidrogênio/etileno:	0,160

O PDPA empregado nestes exemplos é uma mistura de hidrocarbonetos saturados com a seguinte composição (em % molar), a mistura tendo um I_H relativo de 292,0, calculado em temperatura e pressão do reator:

Iso-Butano	0,01
N-Butano	0,03
iso-Pentano	0,02

	N-Pentano	2,24
	2,2-Dimetilbutano	3,90
	Ciclopentano	12,48
	2,3-Dimetilbutano	8,98
5	2-metil pentano	52,67
	3-metil pentano	16,9
	N-hexano	2,55
	Metil ciclopentano	0,22

A não ser que de outra maneira indicado, todos os números que expressam quantidades de ingredientes, propriedades, condições de reação, e assim por diante, usados no relatório descritivo e reivindicações devem ser entendidos como aproximações baseadas nas propriedades desejadas procuradas a serem obtidas pela presente invenção, e o erro de medição, etc, e devem pelo menos ser interpretados à luz do número de dígitos significativos relatados e mediante a aplicação de técnicas de arredondamentos usuais. Não obstante que as faixas e valores numéricos que apresentam o amplo escopo da invenção são aproximações, os valores numéricos apresentados são relatados tão precisamente quanto possível.

Os resultados detalhados de operação destes exemplos são listados na Tabela 2.

Tabela 2

	1	2	3	4
Exemplo	LLDPE	LLDPE	LLDPE	LLDPE
Produto	1-buteno	1-buteno	1-buteno	1-buteno
Comonômero	Ziegler-Natta	Ziegler-Natta	Ziegler-Natta	Ziegler-Natta
Catalisador	919,0	918,5	918,5	918,7
Densidade de Polímero (kg/m ³)	2,0	2,0	2,0	2,0
Índice de fluxo (dg/min)	2,16×10 ⁶	2,16×10 ⁶	2,16×10 ⁶	2,16×10 ⁶
Pressão do Reator (Pa-gauge)	87,5	87,5	87,5	87,5
Temperatura do Reator (°C)	0,61	0,64	0,69	0,69
Velocidade de Gás Superficial (m/s)	1,9	2,4	3,1	3,7
% molar de PDPA no fluido de fluidificação	0,637	0,646	0,713	0,591
Tamanho Médio de Partícula Ponderado (mm)	350	356	373	400
Densidade de Massa Estabelecida das Partículas (kg/m ³)	630	641	671	718
Densidade das Partículas Granulares (kg/m ³)				

Pode ser visto a partir da Tabela 2 que a inclusão de PDPA na fluidificação afeta a densidade das partículas. Por exemplo, os 3,7% molar incluídos no Exemplo 4 alcançou um aumento de 14% na densidade de partícula granular do LLDPE produzido em comparação com o Exemplo 1 tendo 5 1,9% molar. Além disso, a % molar do PDPA incluído é mostrada afetar a densidade da partícula. Como mostrado através dos Exemplos de 1 a 4 na Tabela 2, quando a % molar do PDPA aumenta de 1,9 para 2,4, 3,1 e 3,7% molar, a densidade de partícula respectivamente aumenta de 630 para 641, 671, e 718 kg/m³.

10 Assim, as modalidades da presente invenção vantajosamente proporcionam um aumento na densidade em comparação com os produtos não tratados. Por exemplo, aumentos de mais do que 5%, mais do que 7%, ou mais do que 10% podem ser visto, com base na % molar do PDPA utilizado.

15 Adicionalmente, enquanto a descrição acima faz referência a vários mecanismos de crescimento de partícula, nenhuma limitação é planejada no escopo da invenção por uma tal descrição. Está especificamente dentro do escopo da presente invenção que outros mecanismos conhecidos, por exemplo, aqueles que podem incluir o craqueamento térmico de hidro-
20 carbonetos, são contemplados e podem contribuir para a morfologia final da partícula polimérica granular.

Vantajosamente, as modalidades da presente invenção podem fornecer um processo de polimerização que minimiza o espaço vazio nas partículas poliméricas formadas e assim maximiza a densidade da partícula granular, sem significativamente afetar a atividade dos catalisadores. Outras
25 modalidades da presente invenção podem levar em consideração um aumento no inventário do reator, capacidade de produção mais elevada, e um processo que pode melhorar ou eliminar procedimentos onerosos de granulação. Além disso, várias modalidades podem levar em consideração um
30 processo pelo qual um polímero tendo uma densidade predeterminada é selecionado.

Embora a invenção tenha sido descrita com respeito a um núme-

ro limitado de modalidades, aqueles versados na técnica, tendo o benefício desta divulgação, observarão que outras modalidades podem ser planejadas que não se afastem do escopo da invenção como aqui divulgada. Consequentemente, o escopo da invenção deve ser limitado apenas pelas reivindicações anexas.

5

REIVINDICAÇÕES

1. Processo para aumentar uma densidade de partícula granular de um produto polimérico utilizando pelo menos um agente promotor da densidade de partícula, que compreende:

5 passar uma corrente gasosa compreendendo pelo menos um monômero através de um reator de leito fluidificado na presença de pelo menos um catalisador para formar um produto polimérico tendo uma primeira densidade de partícula granular de menos do que ou igual a cerca de 850 kg/m³;

10 colocar em consideração o produto polimérico com pelo menos um agente promotor da densidade de partícula para aumentar a densidade da partícula granular do produto polimérico em pelo menos 2%;

 retirar o produto polimérico tendo uma densidade de partícula granular aumentada e uma corrente de reciclo compreendida de monômeros não reagidos; e

15 esfriar e reintroduzir a corrente de reciclo no reator de leito fluidificado com monômero adicional suficiente para substituir o monômero polimerizado e retirado como o produto polimérico;

 em que a corrente de reciclo compreende pelo menos 0,5% molar do pelo menos um agente promotor da densidade de partícula.

20 2. Processo de acordo com a reivindicação 1, em que o pelo menos um agente promotor da densidade de partícula compreende pelo menos um composto selecionado do grupo constituído por C5-C20 alcanos, C5-C20 cicloalcanos compreendendo anéis de 5 a 18 membros, hidrocarbonetos insaturados internos, hidrocarbonetos aromáticos, hidrofluorocarbonos, cloroidrocarbonos, e suas misturas.

25 3. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes, em que o pelo menos um agente promotor da densidade de partícula possui um I_H relativo maior do que cerca de 250.

30 4. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes, em que o pelo menos um agente promotor da densidade de partícula possui um ponto de ebulição normal na faixa de cerca de 25°C a

cerca de 150°C.

5. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes, em que o pelo menos um agente promotor da densidade de partícula compreende pelo menos 1,5% molar da corrente de reciclo.

5 6. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes, ainda compreendendo a condensação de pelo menos uma parte da corrente de reciclo antes da reintrodução da corrente de reciclo no reator de leito fluidificado.

7. Processo de acordo com a reivindicação 6, em que o pelo menos um agente promotor da densidade de partícula induz a condensação da corrente de reciclo.

8. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes, em que a densidade da partícula granular aumentada do produto polimérico é pelo menos 5% maior do que a primeira densidade de partícula granular.

9. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes, em que pelo menos uma parte do pelo menos um agente promotor da densidade de partícula existe no reator de leito fluidificado como um gás.

10. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes, em que o produto polimérico possui uma primeira densidade de partícula granular de menos do que ou igual a cerca de 650 kg/m³.

11. Processo para controlar uma densidade de partícula granular de um polímero produzido em um reator leito fluidificado, compreendendo:
a polimerização de olefinas no reator de leito fluidificado para formar olefinas polimerizadas tendo uma primeira densidade de partícula granular de menos do que ou igual a cerca de 850 kg/m³;

a adição de pelo menos um agente promotor da densidade de partícula no reator de leito fluidificado para aumentar a densidade da partícula granular das olefinas polimerizadas em pelo menos 2%; e

o isolamento de olefinas polimerizadas tendo uma densidade de partícula granular maior do que ou igual a uma densidade de partícula gra-

nular predeterminada, em que a corrente de reciclo compreende pelo menos 0,5% molar do pelo menos um agente promotor da densidade de partícula.

12. Processo de acordo com a reivindicação 11, em que o pelo menos um agente promotor da densidade de partícula compreende pelo menos um composto selecionado do grupo consistindo em C5-C20 alcanos, C5-C20 cicloalcanos compreendendo anéis de 5 a 18 membros, hidrocarbonetos insaturados internos, hidrocarbonetos aromáticos, hidrofluorocarbonos, cloroidrocarbonos, e suas misturas.

13. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações de 11 a 12, em que o pelo menos um agente promotor da densidade de partícula possui um I_H relativo maior do que cerca de 250.

14. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações de 11 a 13, em que o pelo menos um agente promotor da densidade de partícula possui um ponto de ebulição normal na faixa de cerca de 25°C a cerca de 150°C.

15. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações de 11 a 14, em que pelo menos um agente promotor da densidade de partícula compreende pelo menos 1,5% molar da corrente de reciclo.

16. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações de 11 a 15, em que a densidade da partícula granular aumentada das olefinas polimerizadas é pelo menos 5% maior do que a primeira densidade de partícula granular.

17. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações de 11 a 16, em que o produto polimérico possui uma primeira densidade de partícula granular de menos do que ou igual a cerca de 650 kg/m³.

18. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes, em que o pelo menos um agente promotor da densidade de partícula compreende pelo menos 0,5% molar ou pelo menos 1,5% molar, da corrente de reciclo, e o pelo menos um agente promotor da densidade de partícula compreende: iso-butano; n-butano; iso-pentano; n-pentano; 2,2-dimetil butano; ciclopentano; 2,3-dimetil butano; 2-metil pentano; 3-metil pentano; n-hexano; metil ciclopentano; ou misturas destes.

19. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes, em que o pelo menos um agente promotor da densidade de partícula compreende pelo menos 0,5% molar ou pelo menos 1,5% molar, da corrente de reciclo, e o pelo menos um agente promotor da densidade de
- 5 partícula compreende, em porcentagem molar: iso-butano 0,01 % molar; n-butano 0,03% molar; iso-pentano 0,02% molar; n-pentano 2,24 % molar; 2,2-dimetil butano 3,9% molar; ciclopentano 12,48 % molar; 2,3-dimetil butano 8,98% molar; 2-metil pentano 52,67% molar; 3-metil pentano 16,9% molar; n-hexano 2,55% molar; e metil ciclopentano 0,22% molar.
- 10 20. Polímero produzido pelo processo como definido em qualquer uma das reivindicações precedentes.

Fig. 1

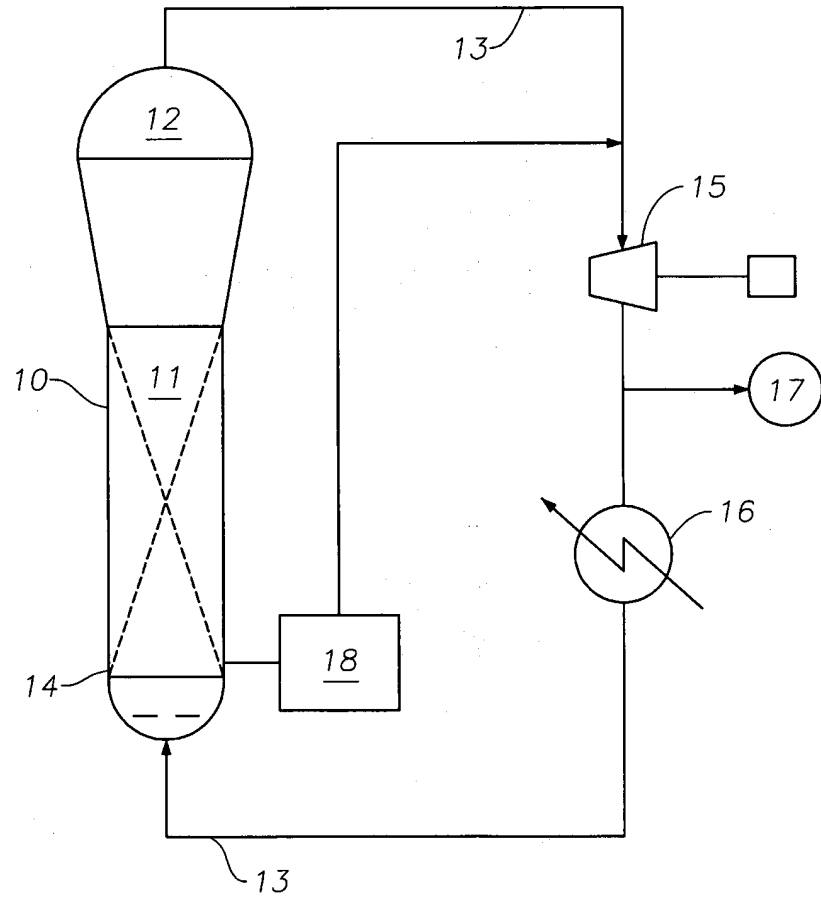
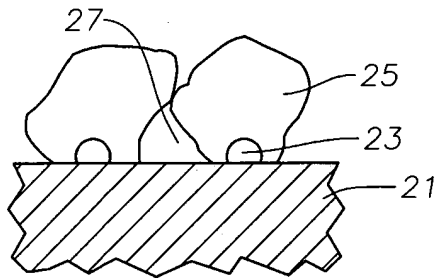


Fig. 2



RESUMO

Patente de Invenção: "PROCESSO DE POLIMERIZAÇÃO DE FASE GASOSA PARA OBTER UMA DENSIDADE ELEVADA DE PARTÍCULA".

A presente invenção refere-se a um processo para aumentar
5 uma densidade de partícula granular de um produto polimérico utilizando pelo menos um agente promotor da densidade de partícula. O processo inclui a passagem de uma corrente de gás compreendendo pelo menos um monômero através de um reator de leito fluidificado na presença de pelo menos um para formar um produto polimérico tendo uma primeira densidade
10 de partícula granular de menos do que ou igual a cerca de 850 kg/m^3 , o contato do produto polimérico com pelo menos um agente promotor da densidade de partícula para aumentar a densidade da partícula granular do produto polimérico em pelo menos 2%, a retirada do produto polimérico tendo uma densidade de partícula granular aumentada e uma corrente de reciclo compreendida de monômeros não reagido, e esfriamento e reintrodução da corrente de reciclo no reator de leito fluidificado com monômero adicional suficiente para substituir o monômero polimerizado e retirada como o produto polimérico.
15