



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

(11) PI 1007430-9 B1



(22) Data do Depósito: 07/01/2010

(45) Data de Concessão: 12/05/2020

(54) Título: PROCESSO DE POLIMERIZAÇÃO DE POLIOLEFINA

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

(30) Prioridade Unionista: 08/01/2009 US 61/204,608.

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

(72) Inventor(es): DAVID F.HUSSEIN; MICHAEL E.MUHLE.

(86) Pedido PCT: PCT US2010020312 de 07/01/2010

(87) Publicação PCT: WO 2010/080870 de 15/07/2010

(85) Data do Início da Fase Nacional: 06/07/2011

(57) Resumo: PROCESSOS DE POLIMERIZAÇÃO DE POLIOLEFINA A presente invenção refere-se a um processo de polimerização, incluindo: polimerização de pelo menos uma olefina para formar um polímero baseado em olefina em um reator de polimerização; e alimentação de pelo menos um aditivo de etilenoimina ao reator de polimerização. O aditivo de etilenoimina pode compreender uma polietilenoimina, um copolímero de etilenoimina ou uma mistura dos mesmos. O processo pode ainda compreender monitoramento de estática no reator de polimerização; manutenção da estática em um nível desejado mediante o uso de pelo menos um aditivo de etilenoimina, o pelo menos um aditivo de etilenoimina presente no referido reator na faixa de cerca de 0,1 a cerca de 50 ppm, baseada no peso do polímero produzido pela referida combinação.

"PROCESSO DE POLIMERIZAÇÃO DE POLIOLEFINA".

CAMPO DA INVENÇÃO

[0001] A presente invenção refere-se, em geral, ao uso de aditivos em processos de polimerização. Mais especificamente, modalidades descritas aqui se referem ao uso de copolímeros de polietilenoimina ou etilenoimina como um aditivo.

ANTECEDENTES DA INVENÇÃO

[0002] Catalisadores de metalloceno permitem a produção de poliolefinas com propriedades únicas, tais como distribuições de peso molecular limitadas e composições químicas limitadas. Essas propriedades, por sua vez, resultam em desempenho estrutural aprimorado em produtos feitos com os polímeros, tais como maior resistência ao impacto e clareza em filmes. Embora catalisadores de metalloceno tenham proporcionados polímeros com características aprimoradas, eles têm apresentado novos desafios quando usados em sistemas de polimerização tradicionais.

[0003] Por exemplo, quando catalisadores de metalloceno são usados em reatores de leito fluidizado, "formação de crostas" e o fenômeno relacionado "purga" podem ocorrer. Vide Patentes U.S. N^{os} 5.436.304 e 5.405.922. "Formação de crostas" é a aderência de catalisador fundido e partículas de resina às paredes do reator. "Purga" ou formação de crostas em domo ocorre quando crostas de polímero fundido se formam sobre as paredes do reator, usualmente na seção expandida ou "domo" do reator e fluem ao longo das paredes do reator e se acumulam na base do reator. Crostas no domo são, tipicamente, formadas muito mais alto no reator, sobre a seção cônica do domo ou sobre a cabeça hemisférica na parte superior do reator.

[0004] Formação de crostas e purga podem ser um problema

em reatores de produção de poliolefina em fase gasosa comercial se o risco não é apropriadamente aliviado. O problema é caracterizado pela formação de grandes massas sólidas de polímero sobre as paredes do reator. Essas massas sólidas ou polímero (as crostas) podem, eventualmente, se deslocar das paredes e cair na seção de reação, onde elas podem interferir com a fluidização, bloquear o orifício de descarga de produto e, usualmente, forçar à paralisação de um reator para limpeza.

[0005] Vários métodos para controlar a formação de crostas foram desenvolvidos. Esses envolvem, frequentemente, monitoramento das cargas estáticas próximo da parede do reator em regiões onde se sabe que a formação de crostas se desenvolve e introdução de um agente de controle de estática no reator quando os níveis de estática caem fora de uma faixa predeterminada. Por exemplo, as Patentes U.S. ^{Nos} 4.803.251 e 5.391.657 descrevem o uso de vários aditivos químicos em um reator com leito fluidizado para controlar as cargas estáticas no reator. Um aditivo de geração de carga positiva é usado se a carga estática é negativa e um aditivo de geração de carga negativa é usado se a carga estática é positiva.

[0006] As Patentes U.S. ^{Nos} 4.803.251 e 5.391.657 descrevem que a estática exerce um papel importante no processo de formação de crostas com catalisadores de Ziegler-Natta. Quando os níveis de carga estática sobre o catalisador e partículas de resina excedem determinados níveis críticos, as partículas se tornam presas pelas forças eletrostáticas às paredes de metal aterradas do reator. Se deixadas residir tempo o bastante sobre a parede sob um ambiente reativo,

temperaturas em excesso podem resultar em sinterização e fusão das partículas, assim, produzindo as crostas ou purga.

[0007] A Patente U.S. N° 4.532.311 descreve o uso de uma sonda estática para reator (a sonda de tensão) para obter uma indicação do grau de eletrificação do leito fluido. A Patente U.S. N° 4.855.370 combinou a sonda estática com adição de água ao reator (na quantidade de 1 a 10 ppm da alimentação de etileno) para controlar o nível de estática no reator. Esse processo provou ser eficaz para catalisadores de Ziegler-Natta, mas não foi eficaz para catalisadores de metaloceno.

[0008] Para sistemas de catalisador convencionais, tais como catalisadores de Ziegler-Natta convencionais ou catalisadores baseados em cromo, a formação de crostas usualmente ocorre na parte inferior do leito fluidizado. Formação de crostas no domo raramente ocorre com catalisadores de Ziegler-Natta. Por essa razão, as sondas estáticas ou indicadores de tensão têm sido, tradicionalmente, colocados na parte inferior do reator. Por exemplo, na Patente U.S. N° 5.391.657, o indicador de tensão foi colocado próximo da placa distribuidora do reator. Vide também Patente U.S. N° 4.855.370. Os indicadores foram também colocados próximo da parede do reator, normalmente menos de 2 cm a partir da parede.

[0009] A Patente U.S. N° 6.548.610 descreve um método de prevenção de formação de crostas no domo (ou "purga") por meio de medição da carga estática com um tambor de Faraday e alimentação de agentes de controle de estática ao reator, conforme requerido, para manter a carga medida dentro de uma faixa predeterminada. Sondas estáticas convencionais são descritas nas Patentes U.S. N°s 6.008.662, 5.648.581 e

4.532.311. Outras referências antecedentes incluem documentos WO 99/61485, WO 2005/068507, EP 0 811 638 A, EP 1 106 629 A e Publicações de Pedido de Patente U.S. N^{os} 2002/103072 e 2008/027185.

[0010] Como um resultado dos riscos associados a problemas de descontinuidade no reator quando do uso de catalisadores de metalloceno, várias técnicas foram desenvolvidas que são mencionadas como resultando em operabilidade aprimorada. Por exemplo, vários procedimentos de suporte ou métodos para produção de um sistema de catalisador de metalloceno com tendências reduzidas de incrustação e melhor operabilidade foram discutidos na Patente U.S. N^o 5.283.278, a qual descreve a pré-polimerização de um catalisador de metalloceno. Outros métodos de suporte são descritos nas Patentes U.S. N^{os} 5.332.706, 5.473.028, 5.427.991, 5.643.847, 5.492.975, 5.661.095 e Publicações PCT WO 97/06186, WO 97/15602 e WO 97/27224.

[0011] Outros discutiram diferentes modificações de processo para aprimorar a continuidade do reator com catalisadores de metalloceno e catalisadores de Ziegler-Natta convencionais. Vide Publicações PCT WO 96/08520, WO 97/14721 e Patentes U.S. N^{os} 5.627.243, 5.461.123, 5.066.736, 5.610.244, 5.126.414 e EP-A1 0 549 252. Há vários outros métodos conhecidos para aprimorar a operabilidade, incluindo revestimento do equipamento de polimerização, controle da taxa de polimerização, particularmente quando de inicialização e reconfiguração do design do reator e injeção de vários agentes no reator.

[0012] Com relação à injeção de vários agentes no reator, agentes antiestática e "aditivos de continuidade" de processo

têm sido o assunto de diversas publicações. Por exemplo, o documento EP 0 453 116 descreve a introdução de agentes antiestática ao reator para redução da quantidade de crostas e aglomerados. A Patente U.S. N° 4.012.574 descreve a adição de um composto superfície-ativo tendo um grupo perfluorocarboneto ao reator para reduzir a incrustação. O documento WO 96/11961 descreve um agente antiestática para redução de incrustação e formação de crostas em um processo de polimerização em reservatório de gás, pasta ou líquido como um componente de um sistema de catalisador suportado. As Patentes U.S. N°s 5.034.480 e 5.034.481 descrevem um produto da reação de um catalisador de Ziegler-Natta de titânio convencional com um agente antiestática para produzir polímeros de etileno de peso molecular ultra-alto. Por exemplo, o documento WO 97/46599 descreve o uso de catalisadores de metalloceno solúveis em um processo em fase gasosa utilizando catalisadores de metalloceno solúveis que são alimentados a uma zona magra em um reator de polimerização para produzir polímeros estéreo-regulares. O documento WO 97/46599 também descreve que a corrente de alimentação de catalisador pode conter agentes anti-incrustação ou antiestática, tal como ATMER 163 (comercialmente disponível da ICI Specialty Chemicals, Baltimore, Md.). Muitas dessas referências referem-se a agentes antiestática mas, na maioria dos casos, a estática nunca é totalmente eliminada. Em vez disso, ela é reduzida para um nível aceitável por meio de geração de uma carga oposta àquela a qual atualmente existe no sistema de polimerização. Nesse sentido, esses agentes "antiestática" são, na verdade, agentes "pró-estática" que geram uma carga

de defesa que reduz a carga estática líquida no reator. Aqui, esses compostos são referidos como agentes de controle de estática.

[0013] Várias das referências mencionadas acima descrevem o uso de agentes de controle de estática que, quando introduzidos em um reator de leito fluidizado, podem influenciar ou acionar a carga estática no leito fluidizado em uma direção desejada. Dependendo do agente de controle de estática usado, a carga estática resultante no leito fluidizado pode ser negativa, positiva ou uma carga neutra. Agentes de controle de estática, por exemplo, podem incluir espécies de geração de carga positiva, tais como MgO, ZnO, CuO, álcoois, oxigênio, óxido nítrico e espécies de geração de carga negativa, tais como V₂O₅, SiO₂, TiO₂, Fe₂O₃, água e cetonas. Outros agentes de controle de estática são também descritos no documento EP 0229368 e Patentes U.S. N^{os} 5.283.278, 4.803.251 e 4.555.370, dentre outros. Conforme descrito na Pub. de Pedido de Patente U.S. N^o 2008/027185, estearato de alumínio, diestearato de alumínio, aminas etoxiladas, OCTASTAT 2000, uma mistura de um copolímero de polissulfona, poliamina polimérica e ácido sulfônico solúvel em óleo, bem como misturas de sais de metal carboxilados com compostos contendo amina, tais como aqueles vendidos sob as marcas comerciais KEMAMINE e ATMER, também podem ser usados para controlar os níveis de estática em um reator. Outros agentes de controle de estática são descritos na Publicação de Pedido de Patente U.S. N^o 20050148742.

[0014] Agentes de controle de estática, incluindo vários daqueles descritos acima, podem resultar em produtividade reduzida do catalisador. A produtividade reduzida pode ser um

resultado de umidade residual no aditivo. Adicionalmente, produtividade reduzida pode resultar de interação do catalisador de polimerização com o agente de controle de estática, tal como reação ou formação de complexo com grupos hidroxila nos compostos do agente de controle de estática. Dependendo do agente de controle de estática usado e da quantidade requerida do agente de controle de estática, perdas na atividade do catalisador de 40% ou mais foram observadas.

[0015] Conseqüentemente, há uma necessidade por aditivos úteis, por exemplo, para o controle dos níveis de estática e, assim, formação de crostas, em um reator de leito fluidizado, especialmente para uso, por exemplo, com sistemas de catalisador de metaloceno.

SUMÁRIO DA INVENÇÃO

[0016] Em um aspecto, modalidades descritas aqui são dirigidas a um processo de polimerização, incluindo: polimerização de pelo menos uma olefina para formar um polímero baseado em olefina em um reator de polimerização; e alimentação de pelo menos um aditivo de etilenoimina ao reator de polimerização, em que o aditivo de etilenoimina compreende uma polietilenoimina, um copolímero de etilenoimina ou uma mistura dos mesmos.

[0017] Em outro aspecto, modalidades descritas aqui são dirigidas a um processo para a copolimerização de etileno e uma ou mais alfa olefinas em um reator de fase gasosa que utiliza um catalisador de metaloceno, ativador e suporte, incluindo: combinação de etileno e um ou mais de 1-buteno, 1-hexeno, 4-metilpent-1-eno ou 1-octeno na presença de um catalisador de metaloceno, um ativador e um suporte;

monitoramento da estática no referido reator através de pelo menos uma sonda estática na tubulação de reciclagem, pelo menos uma sonda estática no leito superior, pelo menos uma sonda estática no disco anular ou pelo menos uma sonda de estática na placa distribuidora; manutenção da estática em um nível desejado mediante o uso de pelo menos um aditivo de etilenoimina compreendendo uma polietilenoimina, um copolímero de etilenoimina ou uma mistura dos mesmos, o pelo menos um aditivo de etilenoimina presente no referido reator na faixa de cerca de 0,1 a cerca de 50 ppm, baseado no peso do polímero produzido pela referida combinação.

[0018] Em outro aspecto, modalidades descritas aqui são dirigidas a um método para tratamento de pelo menos uma superfície interior de um sistema de reator de polimerização de leito fluidizado, incluindo: contato de pelo menos um de uma parede do leito, uma placa distribuidora e uma tubulação de reciclagem de gás com um aditivo de etilenoimina compreendendo uma polietilenoimina, um copolímero de etilenoimina ou uma mistura dos mesmos para formar um revestimento compreendendo o aditivo de etilenoimina sobre o mesmo; realização de uma reação de polimerização no sistema de reator de polimerização de leito fluidizado compreendendo o revestimento.

[0019] Em outro aspecto, modalidades descritas aqui são dirigidas a um método para triagem de aditivos de continuidade para uso em um reator de polimerização, incluindo: combinação de pelo menos um aditivo de continuidade com um sistema de catalisador de polimerização; e medição de qualquer exoterma resultante da combinação.

[0020] Em outro aspecto, modalidades descritas aqui são

dirigidas a um sistema de catalisador incluindo: pelo menos um catalisador de polimerização; e um copolímero de etilenoimina ou polietilenoimina.

DESCRIÇÃO DETALHADA DA INVENÇÃO

[0021] Antes que os presentes compostos, componentes, composições e/ou métodos sejam divulgados e descritos, deve ser entendido que, a menos que de outro modo indicado, a presente invenção não está limitada a compostos, componentes, composições, reagentes, condições de reação, ligantes, estruturas de metaloceno ou similares, uma vez que os mesmos podem variar, a menos que de outro modo especificado. Deve também ser entendido que a terminologia usada aqui é para fins de descrição de modalidades particulares apenas e não se destina a ser limitativa.

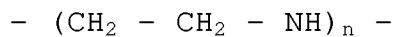
[0022] Deve também ser notado que, conforme usado na especificação e nas reivindicações em anexo, as formas no singular "um", "uma", "o" e "a" incluem as referências no plural, a menos que de outro modo especificado.

[0023] Modalidades descritas aqui se referem, de modo geral, ao uso de aditivos de etilenoimina em processos de polimerização, tais como aqueles para produção de polímeros baseados em etileno e baseados em propileno. Mais especificamente, modalidades descritas aqui se referem ao uso de aditivos de etilenoimina compreendendo polietilenoimina, copolímeros de etilenoimina ou uma mistura dos mesmos para controlar os níveis de estática em um reator de polimerização durante a produção de polímeros baseados em etileno ou baseados em propileno. Tais aditivos de etilenoimina podem ser úteis, por exemplo, onde a polimerização é catalisada com um catalisador de metaloceno. Os aditivos de etilenoimina

podem ser adicionados a um reator de polimerização para controlar os níveis de estática no reator, prevenindo, reduzindo ou revertendo a formação de crostas, purga e outros eventos de descontinuidade resultantes de níveis de estática excessivos.

Aditivos de Etilenoimina

[0024] Aditivos de etilenoimina úteis em modalidades descritas aqui podem incluir polietilenoiminas tendo a fórmula geral a seguir:



[0025] em que n pode ser de cerca de 10 a cerca de 10.000. As polietilenoiminas podem ser lineares, ramificadas ou hiper-ramificadas (isto é, formando estruturas poliméricas dendríticas ou arborescentes). Elas podem ser um homopolímero ou copolímero de etilenoimina ou misturas dos mesmos (referidas como polietilenoimina(s) aqui depois). Embora polímeros lineares representados pela fórmula química $--[\text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{NH}]--$ possam ser usados como a polietilenoimina, materiais tendo ramificações primárias, secundárias e terciárias podem também ser usados. Polietilenoiminas comerciais podem ser um composto tendo ramificações do polímero de etilenoimina.

[0026] Polietilenoiminas adequadas estão comercialmente disponíveis da BASF Corporation sob a marca comercial Lupasol. Esses compostos podem ser preparados como uma ampla faixa de pesos moleculares e atividades de produto. Exemplos de polietilenoiminas comerciais vendidas pela BASF adequadas para uso na presente invenção incluem, mas não estão limitadas a, Lupasol FG e Lupasol WF.

[0027] Polietilenoiminas descritas aqui podem ter um peso

molecular de até cerca de 500.000 Daltons. Em algumas modalidades, as polietilenoiminas podem ter um peso molecular numérico médio de menos de cerca de 50.000 Daltons; menos de cerca de 25,000 Daltons em outras modalidades, menos de cerca de 10.000 Daltons em outras modalidades; menos de 5000 Daltons em outras modalidades, menos de cerca de 2500 Daltons em outras modalidades; e menos de cerca de 1500 Daltons em ainda outras modalidades. Em algumas modalidades, polietilenoiminas úteis em modalidades descritas aqui podem ter um peso molecular numérico médio na faixa de cerca de 250 a cerca de 1500 Daltons; na faixa de cerca de 500 a cerca de 1000 Daltons em ainda outras modalidades. Tais polietilenoiminas podem também ter uma viscosidade na faixa de cerca de 100 a cerca de 200000 cps, conforme medido usando um viscosímetro de Brookfield a 20°C em algumas modalidades; de cerca de 2000 a cerca de 200.000 cps em outras modalidades; e de cerca de 2000 a cerca de 10.000 cps em outras modalidades.

[0028] Polietilenoiminas descritas aqui podem ter um ponto de derramamento de menos de 10 °C ou menos de 5 °C ou menos de 0 °C ou menos de 2 °C. Em algumas modalidades, a polietilenoimina tem um ponto de derramamento na faixa de -50 °C a 10 °C ou na faixa de -40°C a 5 °C ou na faixa de -30 °C a 0 °C. Em algumas modalidades, a polietilenoimina pode ter um ponto de derramamento na faixa de -15°C a 5 °C ou -10 °C a 0 °C ou -7 °C a -1 °C enquanto que, em outras modalidades, o ponto de derramamento pode estar na faixa de -40 °C a 0 °C ou -30 °C a -5 °C ou -20 °C a -10 °C. O ponto de derramamento pode ser determinado pela ASTM D97.

[0029] As polietilenoiminas descritas aqui podem ter uma densidade a 20 °C na faixa de 0,90 a 1,20 g/cm³ ou 1,00 a

1,15 g/cm³ ou 1,02 a 1,12 g/cm³.

[0030] Descobriu-se que polietilenoiminas, quando alimentadas a um reator de polimerização, são aditivos multifuncionais. Em virtude da estrutura das polietilenoiminas, incluindo um nitrogênio de amina e dois grupos carbono por bloco de construção, os aditivos de etilenoimina de acordo com modalidades descritas aqui podem ter uma alta densidade de carga catiônica por molécula. Assim, aditivos de polietilenoimina de acordo com modalidades descritas aqui podem funcionar similar a um agente de controle de estática.

[0031] Além das características de carga, descobriu-se que polietilenoiminas aderem a várias superfícies, tais como metais. Assim, quando adicionados a um reator de polimerização, aditivos de polietilenoimina de acordo com modalidades descritas aqui podem formar um filme fino que reveste as paredes do reator e outras porções do reator, tais como a superfície de tubulações de alimentação, tubulações de reciclagem e outras superfícies expostas no reator. Tais revestimentos podem impedir a formação de crostas de polímero sobre as referidas superfícies e, em algumas modalidades, podem reverter a formação de crostas que possa ter ocorrido previamente.

[0032] Descobriu-se também que aditivos de polietilenoimina de acordo com modalidades descritas aqui são reativos com vários oxigenatos. Assim, os aditivos de polietilenoimina podem, adicionalmente, funcionar como um removedor para compostos que podem contaminar os sítios de catalisador ativo. Assim, em contraste aos agentes de controle de estática tradicionais tendo grupos hidroxila que

podem contaminar os catalisadores, aditivos de polietilenoimina de acordo com modalidades descritas aqui podem, por exemplo, intensificar a atividade do catalisador realizando uma varredura dos contaminantes de catalisador, além das funções de controle de estática e revestimento do reator.

[0033] Os aditivos de polietilenoimina podem ser alimentados aos reatores de polimerização como uma solução ou como uma pasta, assim, proporcionando um meio de transporte eficaz. Por exemplo, os aditivos de polietilenoimina podem ser inicialmente misturados ou combinados com óleo mineral, formando uma pasta que pode ser alimentada ao reator de polimerização. A polietilenoimina é insolúvel em compostos alifáticos de modo que, quando misturada com óleo mineral, ela forma uma suspensão finamente dispersa da polietilenoimina. Surpreendentemente, essa dispersão é muito estável quando formada e leva um longo tempo para assentar do óleo mineral em qualquer grau apreciável uma vez formada, contanto que ela seja agitada. Em outras modalidades, aditivos de polietilenoimina podem ser misturados ou combinados com um solvente de hidrocarboneto aromático, tal como tolueno ou xileno, antes de serem alimentados ao reator. A polietilenoimina pode também ser adicionada ao reator em sua forma pura sem qualquer componente de mistura adicional.

[0034] Em algumas modalidades, os aditivos de polietilenoimina podem ser combinados misturados com um catalisador de polimerização antes de alimentação de ambos a um reator de polimerização. Em outras modalidades, o catalisador de polimerização e os aditivos de polietilenoimina podem ser alimentados ao reator de

polimerização separadamente. Quando de alimentação ao reator como uma alimentação combinada, tais combinações ou misturas de catalisador/aditivo de polietilenoimina podem ser formadas em um recipiente de alimentação ou misturadas dentro de tubulações de alimentação durante transporte ao reator. Descobriu-se que, comparado com outros aditivos de continuidade e agentes de controle de estática, polietilenoiminas têm um exoterma muito baixo quando em mistura com o catalisador. Esses baixos exotermas podem ser indicativos do impacto que tais aditivos têm sobre a produtividade do catalisador, onde o uso de polietilenoimina, tendo um baixo exoterma, não tem um impacto tão significativo sobre a produtividade do catalisador quanto outros aditivos de continuidade onde um maior exoterma pode ser experimentado. Modalidades descritas aqui, assim, podem proporcionar um método para triagem de aditivos de continuidade potenciais por meio de medição do calor gerado durante a mistura ou combinação de um aditivo de continuidade com um sistema de catalisador de polimerização.

[0035] A quantidade de polietilenoimina adicionada ao sistema de reator pode depender do sistema de catalisador usado, bem como pré-condicionamento do reator (tal como revestimentos para controlar o desenvolvimento de estática) e outros fatores conhecidos por aqueles versados na técnica. Em algumas modalidades, o aditivo de polietilenoimina pode ser adicionado ao reator em uma quantidade oscilando de 0,01 a 200 ppmw, baseada na taxa de produção de polímero. Em outras modalidades, o aditivo de polietilenoimina pode ser adicionado ao reator em uma quantidade oscilando de 0,02 a 100 ppmw; de 0,05 a 50 ppmw em outras modalidades; e de 1 a

40 ppmw em ainda outras modalidades. Em outras modalidades, o aditivo de polietilenoimina pode ser adicionado ao reator em uma quantidade de 2 ppmw ou maior, baseada na taxa de produção de polímero. Outras faixas adequadas para o aditivo de polietilenoimina, baseado no peso de produção de polímero, incluem limites mínimos de mais de ou igual a 0,01, 0,02, 0,05, 0,1, 0,5, 1, 2,3, 4, 5, 10, 12, 15 e limites máximos de menos de ou igual a 200, 150, 100, 75, 50, 40, 30, 25, 20, onde as faixas são relacionadas a quaisquer limites mínimo e máximo descritos acima.

[0036] Em algumas modalidades, aditivos de polietilenoimina podem ser usados como ou em um revestimento de reator colocado durante ou antes de condução de reações de polimerização dentro do reator. Vários métodos para uso de um aditivo de continuidade em revestimentos de reator ou durante produção de polímero são descritos, por exemplo, nos documentos WO 2008/108913, WO 2008/108931, WO 2004/029098, Patentes U.S. N^{os} 6.335.402, 4.532.311 e Publicação de Pedido de Patente U.S. N^o 2002/026018. Por exemplo, pelo menos um de uma parede de leito, uma placa distribuidora e uma tubulação de reciclagem de gás de um reator de polimerização pode ser contatado com um aditivo de polietilenoimina para formar um revestimento sobre os mesmos. Formação do revestimento incluindo uma polietilenoimina antes de condução de reações de polimerização dentro do reator pode reduzir ou prevenir a formação de crostas no sistema do reator durante subsequentes reações de polimerização. Ainda, tal revestimento pode ser suficiente para permitir que as reações de polimerização sejam conduzidas na ausência de qualquer aditivo de continuidade ou agentes de controle de estática adicionados

sem formação significativa de crostas dentro do reator. Aditivos de continuidade e agentes de controle de estática adicionais podem, naturalmente, ser alimentados ao reator revestido, se desejado. Conforme usado aqui, "a ausência de qualquer aditivo de continuidade ou agentes de controle de estática adicionados" significa que nenhum aditivo de continuidade ou agentes de controle de estática (outros que não os aditivos de polietilenoimina que possam funcionar como um aditivo de continuidade ou agente de controle de estática) foram intencionalmente adicionado ao reator e, se presentes em geral, estão presentes no reator em menos de 0,02 ppmw ou menos de 0,01 ppmw ou menos de 0,005 ppmw, baseado na taxa de produção de polímero.

[0037] Em outras modalidades, aditivos de polietilenoimina de acordo com modalidades descritas aqui podem interagir com as partículas e outros componentes no leito fluidizado, reduzindo ou neutralizando cargas estáticas relacionadas à interação por atrito do catalisador e partículas poliméricas, reagindo ou formando complexo com vários compostos contendo carga que possam estar presentes ou formados no reator, bem como reagindo ou formando complexo com oxigenatos e outros contaminantes de catalisador.

Aditivos de Continuidade Adicionais

[0038] Além dos aditivos de polietilenoimina descritos acima, pode também ser desejado usar, adicionalmente, um ou mais aditivos de continuidade adicionais para auxiliar na regulação dos níveis de estática no reator. "Aditivos de continuidade adicionais", conforme usado aqui, também inclui composições químicas comumente referidas na técnica como "agentes de controle de estática". Em virtude do desempenho

intensificado dos sistemas de reator e catalisadores que podem resultar via o uso de um aditivo de polietilenoimina, conforme descrito acima, os aditivos de continuidade adicionais podem ser usados em uma menor concentração em reatores de polimerização quando comparado ao uso dos aditivos de continuidade adicionais isoladamente. Assim, o impacto que os aditivos de continuidade adicionais têm sobre a produtividade do catalisador pode não ser substancial quando usado em conjunto com aditivos de continuidade de acordo com as modalidades descritas aqui.

[0039] Conforme usado aqui, um agente de controle de estática é uma composição química a qual, quando introduzida em um reator de leito fluidizado, pode influenciar ou acionar a carga estática (negativamente, positivamente ou para zero) no leito fluidizado. O agente de controle de estática específico usado pode depender da natureza da carga estática e a escolha do agente de controle de estática pode variar, dependendo do polímero que está sendo produzido e do catalisador que está sendo usado. Por exemplo, o uso de agentes de controle de estática é descrito na Patente Europeia N° 0229368 e Patente U.S. No. 5.283.278.

[0040] Por exemplo, se a carga estática é negativa, então, agentes de controle de estática, tais como compostos que geram carga positiva, podem ser usados. Compostos que geram carga positiva podem incluir MgO, ZnO, Al₂O₃ e CuO, por exemplo. Além disso, álcoois, oxigênio e óxido nítrico podem também ser usados para controlar cargas estáticas negativas. Vide Patentes U.S. N^{os} 4.803.251 e 4.555.370.

[0041] Para cargas estáticas positivas, compostos químicos inorgânicos que geram carga negativa, tais como V₂O₅, SiO₂,

TiO₂ e Fe₂O₃, podem ser usados. Além disso, água ou cetonas contendo até 7 átomos de carbono podem ser usadas para reduzir uma carga positiva.

[0042] Em algumas modalidades, quando catalisadores, tais como catalisadores de metaloceno, são usados em um reator de leito fluidizado em circulação, aditivos de continuidade adicionais, tal como estearato de alumínio, também podem ser empregados. O aditivo de continuidade adicional usado pode ser selecionado quanto à sua capacidade de receber a carga estática no leito fluidizado sem afetar adversamente a produtividade. Aditivos de continuidade adicionais adequados podem também incluir diestearato de alumínio, aminas etoxiladas e composições antiestáticas, tais como aquelas fornecidas pela Innospec Inc. sob a marca comercial OCTASTAT. Por exemplo, OCTASTAT 2000 é uma mistura de um copolímero de polissulfona, uma poliamina polimérica e ácido sulfônico solúvel em óleo.

[0043] Qualquer um dos aditivos de continuidade adicionais antes mencionados, bem como aqueles descritos, por exemplo, no documento WO 01/44322, listados sob o cabeçalho Sal de Metal de Carboxilato e incluindo aqueles compostos químicos e composições listados como agentes antiestáticos, pode ser empregado, seja isoladamente ou em combinação como um aditivo de continuidade adicional. Por exemplo, o sal de metal de carboxilato pode ser combinado com um agente de controle contendo amina (por exemplo, um sal de metal de carboxilato com qualquer membro da família pertencendo à família de produtos KEMAMINE (disponível da Crompton Corporation) ou ATMER (disponível da ICI Americas Inc.)).

[0044] Outros aditivos de continuidade adicionais úteis em

modalidades descritas aqui são bem conhecidos por aqueles versados na técnica. Apesar de quais aditivos de continuidade adicionais são usados, cuidado deverá ser tomado quando de seleção de um aditivo de continuidade adicional apropriado para evitar introdução de contaminantes no reator. Além disso, em modalidades selecionadas, a menor quantidade dos aditivos de continuidade adicionais necessária para manter a carga estática em alinhamento com a faixa desejada deverá ser usada.

[0045] Em algumas modalidades, aditivos de continuidade adicionais podem ser adicionados ao reator como uma combinação de dois ou mais dos aditivos de continuidade adicionais listados ou uma combinação de um aditivo de continuidade adicional e um aditivo de polietilenoimina de acordo com modalidades descritas aqui. Em outras modalidades, o(s) aditivo(s) de continuidade pode(m) ser adicionado(s) ao reator na forma de uma solução ou uma pasta e pode(m) ser adicionado(s) ao reator como uma corrente de alimentação individual ou pode(m) ser combinado(s) com outras alimentações antes de adição ao reator. Por exemplo, o aditivo de continuidade adicional pode ser combinado com o catalisador ou pasta de catalisador antes de alimentação da mistura de catalisador/agente de controle de estática combinada ao reator.

[0046] Em algumas modalidades, os aditivos de continuidade adicionais podem ser adicionados ao reator em uma quantidade oscilando de 0,05 a 200 ppmw ou de 2 a 100 ppmw ou de 2 a 50 ppmw. Em outras modalidades, os aditivos de continuidade adicionais podem ser adicionados ao reator em uma quantidade de 2 ppmw ou mais, baseada na taxa de produção de polímero.

Processo de Polimerização

[0047] Modalidades para produção de polímero de poliolefina descritas aqui podem empregar qualquer processo adequado para a polimerização de olefinas, incluindo qualquer processo em suspensão, solução, pasta ou fase gasosa, usando equipamento e condições de reação conhecidas e não estão limitadas a qualquer tipo específico de sistema de polimerização. Geralmente, temperaturas de polimerização de olefina podem oscilar de cerca de 0 a cerca de 300 °C em pressões atmosférica, subatmosféricas ou superatmosféricas. Em particular, sistemas de polimerização em pasta ou solução podem empregar pressões subatmosférica ou, alternativamente, superatmosférica e temperaturas na faixa de cerca de 40 a cerca de 300 °C.

[0048] Sistemas de polimerização em fase líquida, tais como aqueles descritos na Patente U.S. Nº 3.324.095, podem ser usados em algumas modalidades. Sistemas de polimerização em fase líquida geralmente compreendem um reator ao qual monômeros de olefina e composições de catalisador são adicionados. O reator contém um meio de reação líquido o qual pode dissolver ou suspender o produto de poliolefina. Esse meio de reação líquido pode compreender um hidrocarboneto líquido inerte o qual é não reativo sob as condições de polimerização empregadas, o monômero líquido a granel ou uma mistura dos mesmos. Embora tal hidrocarboneto líquido inerte possa não funcionar como um solvente para a composição de catalisador ou o polímero obtido pelo processo, ele usualmente serve como solvente para os monômeros usados na polimerização. Hidrocarbonetos líquidos inertes adequados para essa finalidade podem incluir isobutano, isopentano,

hexano, ciclo-hexano, iso-hexano, heptano, octano, benzeno, tolueno e misturas e isômeros dos mesmos. Contato reativo entre o monômero de olefina e a composição de catalisador pode ser mantido através de agitação constante. O meio de reação líquido o qual contém o produto polimérico de olefina e monômero de olefina não reagido é extraído do reator continuamente. O produto polimérico de olefina e o monômero de olefina não reagido e meio de reação líquido são, tipicamente, reciclados e realimentados ao reator.

[0049] Algumas modalidades da presente descrição podem ser especialmente úteis com sistemas de polimerização em fase gasosa, em pressões superatmosféricas na faixa de 0,07 a 68,9 bar (1 a 1000 psig) (7 a 6890 kPa), de 3,45 a 27,6 bar (50 a 400 psig) (345 a 276 kPa) em algumas modalidades, de 6,89 a 24,1 bar (100 a 350 psig) (689 a 241 kPa) em outras modalidades e temperaturas na faixa de 30 a 130°C ou de 65 a 110°C, de 75 a 120°C em outras modalidades ou de 80 a 120°C em outras modalidades. Em algumas modalidades, as temperaturas de operação podem ser menos de 112 °C. Sistemas de polimerização em fase gasosa em leito fluidizado ou agitado podem ser uso em modalidades.

[0050] Modalidades para produção do polímero de poliolefina descritas aqui podem também empregar um processo de polimerização em fase gasosa utilizando um reator de leito fluidizado. Esse tipo de reator e meios para operação do reator são bem conhecidos e são descritos, por exemplo, nas Patentes U.S. N^{os} 3.709.853; 4.003.712; 4.011.382; 4.302.566; 4.543.399; 4.882.400; 5.352.749; 5.541.270; EP-A-0 802 202 e Patente Belga N^o 839.380. Essas patentes descrevem processos de polimerização em fase gasosa em que o meio de

polimerização é mecanicamente agitado ou fluidizado pelo fluxo contínuo do monômero gasoso e diluente. Conforme descrito acima, o método e maneira para medição e controle dos níveis de estática podem depender do tipo de sistema de reator empregado.

[0051] Outros processos em fase gasosa considerados incluem processo de polimerização em série ou múltiplos estágios. Vide Patentes U.S. N^{os} 5.627.242, 5.665.818 e 5.677.375 e Publicações Europeias EP-A-0 794 200 EP-B1-0 649 992, EP-A-0 802 202 e EP-B-634 421.

[0052] Em geral, o processo de polimerização da presente invenção pode ser um processo em fase gasosa contínuo, tal como um processo em leito fluido. Um reator de leito fluido para uso no processo da presente invenção tem, tipicamente, uma zona de reação e uma assim denominada zona de redução de velocidade (zona de desencaixe). A zona de reação inclui um leito de partículas poliméricas em crescimento, partículas poliméricas formadas e uma quantidade mínima de partículas de catalisador fluidizadas pelo fluxo contínuo do monômero gasoso e diluente para remover calor de polimerização através da zona de reação. Opcionalmente, alguns dos gases recirculados podem ser esfriados e comprimidos para formar líquidos que aumentam a capacidade de remoção de calor da corrente de gás em circulação quando readmitidos na zona de reação. Uma taxa adequada de fluxo de gás pode ser prontamente determinada através de simples experimento. Composição de monômero gasoso à corrente de gás em circulação é em uma taxa igual à taxa na qual produto polimérico em partícula e monômero associado ao mesmo são retirados do reator e a composição do gás que passa através do reator é

ajustada para manter uma composição em estado gasoso essencialmente uniforme dentro da zona de reação. O gás que sai da zona de reação é passado para a zona de redução de velocidade, onde partículas encerradas são removidas. Partículas encerradas mais finas e pó podem ser removidos em um ciclone e/ou filtro fino. O gás é passado através de um permutador de calor em que o calor de polimerização é removido, comprimido em um compressor e, então, retornado para a zona de reação.

[0053] O processo descrito aqui é adequado para a produção de homopolímeros de olefinas, incluindo etileno e/ou copolímeros, terpolímeros e similares, de olefinas, incluindo polímeros compreendendo etileno e pelo menos uma ou mais de outras olefinas. As olefinas podem ser alfa-olefinas. As olefinas, por exemplo, podem conter de 2 a 16 átomos de carbono em uma modalidade. Em outras modalidades, etileno e um comonômero compreendendo de 3 a 12 átomos de carbono ou de 4 a 10 átomos de carbono ou de 4 a 8 átomos de carbono podem ser usados.

[0054] Em modalidades, polietilenos podem ser preparados através do processo da presente invenção. Tais polietilenos podem incluir homopolímeros de etileno e interpolímeros de etileno e pelo menos uma alfa-olefina, em que o teor de etileno é pelo menos cerca de 50% em peso dos monômeros totais envolvidos. Olefinas que podem ser usadas aqui incluem etileno, propileno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 1-hepteno, 1-octeno, 4-metilpent-1-eno, 1-deceno, 1-dodeceno, 1-hexadeceno e similares. Também utilizáveis são polienos, tais como 1,3-hexadieno, 1,4-hexadieno, ciclopentadieno, diciticlopentadieno, 4-vinilciclo-hex-1-eno, 1,5-ciclo-

octadieno, 5-vinilideno-2-norborneno e 5-vinil-2-norborneno e olefinas formadas *in situ* no meio de polimerização. Quando olefinas são formadas *in situ* no meio de polimerização, a formação de poliolefinas contendo ramificação de cadeia longa pode ocorrer.

[0055] Outros monômeros úteis no processo descrito aqui incluem monômeros etilenicamente insaturados, diolefinas tendo 4 a 18 átomos de carbono, dienos conjugados ou não conjugados, polienos, monômeros de vinila e olefinas cíclicas. Monômeros não limitativos úteis na invenção podem incluir norborneno, norbornadieno, isobutileno, isopreno, vinilbenzociclobutano, estirenos, estireno alquila substituído, etilideno norborneno, dicitlopentadieno e ciclopenteno. Em outra modalidade do processo descrito aqui, etileno ou propileno pode ser polimerizado com pelo menos dois comonômeros diferentes, opcionalmente um dos quais pode ser um dieno, para formar um terpolímero.

[0056] Em uma modalidade, o teor da alfa-olefina incorporado no copolímero pode não ser maior do que 30 % em mol no total; de 3 a 20 % em mol em outras modalidades. O termo "polietileno", quando usado aqui, é usado geralmente para referir-se a qualquer ou todos os polímeros compreendendo etileno descritos-acima.

[0057] Em outras modalidades, polímeros baseados em propileno podem ser preparados por meio dos processos descritos aqui. Tais polímeros baseados em propileno podem incluir homopolímeros de propileno e interpolímeros de propileno e pelo menos uma alfa-olefina, em que o teor de propileno é cerca de 50% em peso dos monômeros totais envolvidos. Comonômeros que podem ser usados podem incluir

etileno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 1-hepteno, 1-octeno, 4-metilpenteno-1,1-deceno, 1-dodeceno, 1-hexadeceno e similares. Também utilizáveis são polienos, tais como 1,3-hexadieno, 1,4-hexadieno, ciclopentadieno, dicitlopentadieno, 4-vinilciclo-hexeno-1,1,5-ciclo-octadieno, 5-vinilideno-2-norborneno e 5-vinil-2-norborneno e olefinas formadas *in situ* no meio de polimerização. Quando olefinas são formadas *in situ* no meio de polimerização, a formação de poliolefinas contendo ramificação de cadeia longa pode ocorrer. Em uma modalidade, o teor do comonômero de alfa-olefina incorporado em um polímero baseado em propileno pode ser não mais do que 49 % em mol no total; de 3 a 35 % em mol em outras modalidades.

[0058] Gás hidrogênio é, frequentemente, usado em polimerização de olefina para controlar as propriedades finais da poliolefina. Uso de aumento da concentração (pressão parcial) de hidrogênio pode aumentar o índice de fluxo de fundido (MFI) e/ou índice de fusão (MI) da poliolefina gerada. O MFI ou MI pode, assim, ser influenciado pela concentração de hidrogênio. A quantidade de hidrogênio na polimerização pode ser expressa como uma proporção molar com relação ao monômero polimerizável total, por exemplo, etileno ou uma mistura de etileno e hexeno ou propileno. A quantidade de hidrogênio usada nos processos de polimerização da presente invenção é uma quantidade necessária para obter o MFI ou MI desejado da resina de poliolefina final. A taxa de fluxo de fundido para o polipropileno pode ser medida de acordo com a ASTM D 1238 (230°C com peso de 2,16 kg); o índice de fusão (I_2) para o polietileno pode ser medido de acordo com a ASTM D 1238 (190°C com peso de 2,16 kg), por

exemplo.

[0059] Ainda, um reator em estágios que emprega dois ou mais reatores em série pode ser usado, em que um reator pode produzir, por exemplo, um componente de alto peso molecular e o outro reator pode produzir um componente de baixo peso molecular. Em uma modalidade da invenção, a poliolefina é produzida usando um reator de fase gasosa em estágios. Tais sistemas de polimerização comerciais são descritos, por exemplo, em 2 METALLOCENE-BASED POLYOLEFINS 366-378 (John Scheirs & W. Kaminsky, eds. John Wiley & Sons, Ltda. 2000); Patente U.S. N° 5.665.818, Patente U.S. N° 5.677.375 e documento EP-A-0 794 200.

[0060] Em uma modalidade, o um ou mais reatores em um processo de polimerização em fase gasosa ou leito fluidizado podem ter uma pressão oscilando de cerca de 0,7 a cerca de 70 bar (cerca de 10 to 1000 psia) (70 a 7000 kPa) ou de cerca de 14 a cerca de 42 bar (cerca de 200 a cerca de 600 psia) (1400 a 4200 kPa). Em uma modalidade, o um ou mais reatores podem ter uma temperatura oscilando de cerca de 10°C a cerca de 150°C ou de cerca de 40°C a cerca de 125°C. Em uma modalidade, a temperatura do reator pode ser operada na maior temperatura viável levando-se em conta a temperatura de sinterização do polímero dentro do reator. Em uma modalidade, a velocidade superficial do gás no um ou mais reatores pode oscilar de cerca de 0,2 a 1,1 metro/segundo (0,7 a 3,5 pés/segundo) ou de cerca de 0,3 a 0,8 metros/segundo (1,0 a 2,7 pés/segundo).

[0061] Em uma modalidade, o processo de polimerização é um processo em fase gasosa contínua que inclui as etapas de: (a) introdução de uma corrente de reciclagem (incluindo etileno e

monômeros de alfa olefina) no reator; (b) introdução do sistema de catalisador suportado; (c) retirada da corrente de reciclagem do reator; (d) resfriamento da corrente de reciclagem; (e) introdução, no reator, de monômero(s) adicional(is) para repor o(s) monômero(s) polimerizado(s); (f) re-introdução da corrente de reciclagem ou uma parte da mesma no reator; e (g) retirada de um produto polimérico do reator.

[0062] Em modalidades, uma ou mais olefinas, C₂ a C₃₀ olefinas ou alfa-olefinas, incluindo etileno ou propileno ou combinações dos mesmos, podem ser pré-polimerizadas na presença dos sistemas de catalisador de metalloceno descritos acima antes da polimerização principal. A pré-polimerização pode ser realizada descontínua ou continuamente em fase gasosa, solução ou pasta, incluindo em pressões elevadas. A pré-polimerização pode ocorrer com qualquer monômero ou combinação de olefina e/ou na presença de qualquer agente de controle de peso molecular, tal como hidrogênio. Para exemplos de procedimentos de pré-polimerização vide Patentes U.S. N^{os} 4.748.221, 4.789.359, 4.923.833, 4.921.825, 5.283.278 e 5.705.578 e Publicação Europeia EP-B-0279 863 e documento WO 97/44371.

[0063] A presente invenção não está limitada a qualquer tipo específico de reação de polimerização em fase gasosa ou fluidizada e pode ser realizada em um único reator ou múltiplos reatores, tal como dois ou mais reatores em série. Em modalidades, a presente invenção pode ser realizada em polimerizações de leito fluidizado (que podem ser mecanicamente agitados e/ou fluidizados por gás) ou com aquelas que utilizam uma fase gasosa, similar àquela descrita

acima. Além dos processos de polimerização em fase gasosa convencionais, está dentro do escopo da presente invenção que operação no "modo de condensação", incluindo o "modo de condensação induzida" e "monômero líquido" de uma polimerização em fase gasosa pode ser usada.

[0064] Modalidades podem empregar uma polimerização no modo de condensação, tal como aquela descrita nas Patentes U.S. N^{os} 4.543.399; 4.588.790; 4.994.534; 5.352.749; 5.462.999; e 6.489.408. Processos no modo de condensação podem ser usados para obter maiores capacidades de resfriamento e, conseqüentemente, maior produtividade do reator. Além de fluidos condensáveis do processo de polimerização em si, outros fluidos condensáveis inertes à polimerização podem ser introduzidos para induzir a uma operação no modo de condensação, tal como através do processo descrito na Patente U.S. N^o 5.436.304.

[0065] Outras modalidades podem também usar um modo de polimerização de monômero líquido, tal como aquele descrito na Patente U.S. N^o 5.453.471; U.S. N^o Ser. 08/510.375; PCT 95/09826 (US) e PCT 95/09827 (US). Quando em operação no modo com monômero líquido, o líquido pode estar presente por todo o leito polimérico, contanto que o monômero líquido presente no leito seja adsorvido sobre ou na matéria sólida em partícula presente no leito, tal como o polímero que está sendo produzido ou material em partícula inerte (por exemplo, negro de carvão, sílica, argila, talco e misturas dos mesmos), contanto que não haja quantidade substancial de monômero líquido livre presente. Operação em um modo com monômero líquido também pode tornar possível produzir polímeros em um reator de fase gasosa usando monômeros tendo

temperaturas de condensação muito maiores do que as temperaturas nas quais as poliolefinas convencionais são produzidas.

[0066] Qualquer tipo de catalisador de polimerização pode ser usado, incluindo catalisadores na forma líquida, catalisadores sólidos e catalisadores heterogêneos ou suportados, dentre outros e podem ser alimentados ao reator como um líquido, pasta (mistura de líquido/sólido) ou como um sólido (tipicamente transportado em gás). Catalisadores na forma líquida úteis em modalidades descritas aqui deverão ser estáveis e pulverizáveis ou passíveis de atomização. Esses catalisadores podem ser usados isoladamente ou em várias combinações ou misturas. Por exemplo, um ou mais catalisadores líquidos, um ou mais catalisadores sólidos, um ou mais catalisadores suportados ou uma mistura de um catalisador líquido e/ou um catalisador sólido ou suportado ou uma mistura de catalisadores sólidos e suportados podem ser usados. Esses catalisadores podem ser usados com cocatalisadores, ativadores e/ou promotores bem conhecidos na técnica. Exemplos de catalisadores adequados incluem:

A. Catalisadores de Ziegler-Natta, incluindo catalisadores baseados em titânio, tais como aqueles descritos nas Patentes U.S. N^{os} 4.376.062 e 4.379.758. Catalisadores de Ziegler-Natta são bem conhecidos na técnica e são, tipicamente, complexos de magnésio/titânio/doadores de elétrons usados em conjunto com um cocatalisador de organo-alumínio.

B. Catalisadores baseados em cromo, tais como aqueles descritos nas Patentes U.S. N^{os} 3.709.853; 3.709.954; e 4.077.904.

C. Catalisadores baseados em vanádio, tais como oxicloreto

de vanádio e acetilacetonato de vanádio, tal como descrito na Patente U.S. N° 5.317.036.

D. Catalisadores de metaloceno, tais como aqueles descritos nas Patentes U.S. N°s 6.933.258 e 6.894.131.

E. Formas catiônicas de haletos de metal, tais como tri-haletos de alumínio.

F. Catalisadores de cobalto e misturas dos mesmos, tais como aqueles descritos nas Patentes U.S. N°s 4.472.559 e 4.182.814.

G. Catalisadores de níquel e misturas dos mesmos, tais como aqueles descritos nas Patentes U.S. N°s 4.155.880 e 4.102.817.

H. Catalisadores de metal de terras raras, isto é, aqueles contendo um metal tendo um número atômico, na Tabela Periódica, de 57 a 103, tal como compostos de cério, lantânio, praseodímio, gadolínio e neodímio. Especialmente úteis são carboxilatos, alcoolatos, acetilacetonatos, haletos (incluindo éter e complexos de álcool de tricloreto de neodímio) e derivados de alquila de tais metais. Em várias modalidades, compostos de neodímio, particularmente neodecanoato, octanoato e versatato de neodímio, são catalisadores de metal de terras raras particularmente úteis. Catalisadores de terras raras podem ser usados, por exemplo, para polimerizar butadieno ou isopreno.

I. Qualquer Combinação de um ou mais dos catalisadores acima.

[0067] Os compostos catalisadores, ativadores e/ou sistemas de catalisador descritos, conforme observado acima, também podem ser combinados com um ou mais materiais de suporte ou veículos. Por exemplo, em algumas modalidades, o

ativador é contatado com um suporte para formar um ativador suportado em que o ativador é depositado sobre, contatado com, vaporizado com, ligado a ou incorporado dentro, adsorvido ou absorvido em ou sobre um suporte ou veículo.

[0068] Materiais de suporte podem incluir materiais de suporte inorgânicos ou orgânicos, tal como um material de suporte poroso. Exemplos não limitativos de materiais de suporte inorgânicos incluem óxidos inorgânicos e cloretos inorgânicos. Outros veículos incluem materiais de suporte resinosos, tais como poliestireno, suportes orgânicos funcionalizados ou reticulados, tais como poliestireno divinil benzeno, poliolefinas ou compostos poliméricos ou qualquer outro material de suporte orgânico ou inorgânico e similares ou misturas dos mesmos.

[0069] Os materiais de suporte podem incluir óxidos inorgânicos, incluindo óxidos de metal do grupo 2, 3, 4, 5, 13 ou 14, tais como sílica, sílica fumegada, alumina, sílica-alumina e misturas das mesmas. Outros suportes úteis incluem magnésia, titânia, zircônia, cloreto de magnésio, montmorilonita, filo-silicato, zeólitos, talco, argilas e similares. Também, combinações desses materiais de suporte podem ser usadas, por exemplo, sílica-cromo, sílica-alumina, sílica-titânia e similares. Materiais de suporte adicionais podem incluir aqueles polímeros acrílicos porosos descritos no documento EP 0 767 184. Outros materiais de suporte incluem nanocompósitos, conforme descrito no documento PCT WO 99/47598, aerogéis, conforme descrito no documento WO 99/48605, esferulitas, conforme descrito na Patente U.S. N° 5.972.510 e contas poliméricas, conforme descrito no documento WO 99/50311.

[0070] Material de suporte, tais como óxidos inorgânicos, podem ter uma área de superfície na faixa de cerca de 10 a cerca de 700 m²/g, um volume de poro na faixa de cerca de 0,1 a cerca de 4 cc/g e um tamanho médio de partícula na faixa de cerca de 0,1 a cerca de 1000 µm. Em outras modalidades, a área de superfície do suporte pode estar na faixa de cerca de 50 a cerca de 500 m²/g, o volume de poro é de cerca de 0,5 a cerca de 3,5 cc/g e o tamanho médio de partícula é de cerca de 1 a cerca de 500 µm. Em ainda outras modalidades, a área de superfície do suporte está na faixa de cerca de 100 a cerca de 1000 m²/g, o volume de poro é de cerca de 0,8 a cerca de 5,0 cc/g e o tamanho médio de partícula é de cerca de 1 a cerca de 100 µm ou de cerca de 1 a cerca de 60 µm. O tamanho médio de poro do material de suporte pode estar na faixa de 10 a 1000 Å; ou de cerca de 50 a cerca de 500 Å; ou de cerca de 75 a cerca de 450 Å.

[0071] Existem vários métodos conhecidos na técnica para a produção de um ativador suportado ou combinação de um ativador com um material de suporte. Em uma modalidade, o material de suporte é quimicamente tratado e/ou desidratado antes de combinação com o composto catalisador, ativador e/ou sistema de catalisador. Em uma família de modalidades, o material de suporte pode ter vários níveis de desidratação, tal como pode ser obtido através de secagem do material de suporte em temperaturas na faixa de cerca de 100 °C a cerca de 1000 °C.

[0072] Em algumas modalidades, sílica desidratada pode ser contatada com um composto de organo-alumínio ou alumoxano. Especificamente na modalidade em que um composto de organo-alumínio é usado, o ativador é formado *in situ* no material de

suporte como um resultado da reação, por exemplo, de trimetilalumínio e água.

[0073] Em ainda outras modalidades, substratos de suporte contendo base de Lewis reagirão com um ativador ácido de Lewis para formar um composto ácido de Lewis ligado a um suporte. Os grupos hidroxila da base de Lewis de sílica são exemplificativos de óxidos de metal/metaloide onde esse método de ligação a um suporte ocorre. Essas modalidades são descritas, por exemplo, na Patente U.S. N° 6.147.173.

[0074] Outras modalidades de suporte de um ativador são descritas na Patente U.S. N° 5.427.991, onde ânions de não coordenação suportados derivados de trisperfluorofenil boro são descritos; a Patente U.S. N° 5.643.847, discute a reação de compostos de ácido de Lewis do Grupo 12 com óxidos de metal, tal como sílica, e ilustra a reação de trisperfluorofenil boro com grupos silanol (os grupos hidroxila de silício), resultando em ânions ligados capazes de protonação de compostos catalisadores organometálicos de metal de transição para formar cátions cataliticamente ativos contraequilibrados pelos ânions ligados; catalisadores de ácido de Lewis do Grupo IIIA imobilizados adequados para polimerizações carbocatiônicas são descritos na Patente U.S. N° 5.288.677; e James C. W. Chien, Jour. Poly. Sci.: Pt A: Poly. Chem, Vol. 29, 1603-1607 (1991), descreve a utilidade do metilalumoxano (MAO) para a polimerização de olefina reagido com sílica (SiO_2) e metalocenos e descreve uma ligação covalente do átomo de alumínio à sílica através de um átomo de oxigênio nos grupos hidroxila superficiais da sílica.

[0075] Em algumas modalidades, o ativador suportado é

formado mediante preparo, em um recipiente agitado, com temperatura e pressão controladas, de uma solução do ativador e um solvente adequado, então, adição do material de suporte em temperaturas de 0 °C a 100 °C, contato do suporte com a solução de ativador, então, uso de uma combinação de calor e pressão para remover o solvente a fim de produzir um pó de fluxo livre. As temperaturas podem oscilar de 40 a 120 °C e pressões de 5 psia a 20 psia (34,5 a 138 kPa). Uma varredura de gás inerte pode também ser usada para auxiliar na remoção do solvente. Ordens alternativas de adição, tal como transformação do material de suporte em pasta em um solvente apropriado, então, adição do ativador, podem ser usadas.

[0076] Em uma modalidade, o percentual em peso do ativador para o material de suporte está na faixa de cerca de 10 por cento em peso a cerca de 70 por cento em peso ou na faixa de cerca de 15 por cento em peso a cerca de 60 por cento em peso ou na faixa de cerca de 20 por cento em peso a cerca de 50 por cento em peso ou na faixa de cerca de 20 por cento em peso a cerca de 40 por cento em peso.

[0077] Sistemas de catalisador suportados convencionais úteis em modalidades descritas aqui incluem aqueles sistemas de catalisador suportados que são formados por meio de contato de um material de suporte, um ativador e um composto catalisador de várias formas sob uma variedade de condições fora de um aparelho alimentador de catalisador. Exemplos de métodos convencionais de suporte de sistemas de catalisador de metaloceno são descritos nas Patentes U.S. N^{os} 4.701.432, 4.808.561, 4.912.075, 4.925.821, 4.937.217, 5.008.228, 5.238.892, 5.240.894, 5.332.706, 5.346.925, 5.422.325, 5.466.649, 5.466.766, 5.468.702, 5.529.965, 5.554.704,

5.629.253, 5.639.835, 5.625.015, 5.643.847, 5.665.665,
5.698.487, 5.714.424, 5.723.400, 5.723.402, 5.731.261,
5.759.940, 5.767.032, 5.770.664, 5.846.895, 5.939.348,
5.546.872, 6.090.740 e Publicações PCT WO 95/32995, WO
95/14044, WO 96/06187 e WO 97/02297 e EP-B1-0 685 494.

[0078] Os componentes catalisadores, por exemplo, um composto catalisador, ativador e suporte, podem ser alimentados ao reator de polimerização como uma pasta em óleo mineral. Concentrações de sólidos em óleo podem oscilar de cerca de 1 a cerca de 50 por cento em peso ou de cerca de 10 a cerca de 25 por cento em peso.

[0079] Os compostos catalisadores, ativadores ou suportes opcionais usados aqui podem também ser secos por pulverização separação ou juntos antes de serem injetados no reator. O catalisador seco por pulverização pode ser usado como um pó ou sólido ou pode ser colocado em um diluente e transformado em pasta no reator. Em outras modalidades, os compostos catalisadores e ativadores usados aqui não são suportados.

[0080] Catalisadores úteis em várias modalidades descritas aqui podem incluir catalisadores de Ziegler-Natta convencionais e catalisadores de cromo. Compostos catalisadores de Ziegler-Natta ilustrativos são descritos em ZIEGLER CATALYSTS 363-386 (G. Fink, R. Mulhaupt e H. H. Brintzinger, eds., Springer-Verlag 1995); ou nos documentos EP 103 120; EP 102 503; EP 0 231 102; EP 0 703 246; RE 33,683; Pats. U.S. N^{os} 4.302.565; 5.518.973; 5.525.678; 5.288.933; 5.290.745; 5.093.415 e 6.562.905. Exemplos de tais catalisadores incluem aqueles tendo óxidos, alcóxidos e haletos de metais de transição dos grupos 4, 5 ou 6 ou compostos de óxidos, alcóxidos e haletos de titânio, zircônio

ou vanádio; opcionalmente em combinação com um composto de magnésio, doadores de elétrons internos e/ou externos (álcoois, éteres, siloxanos, etc.), alumínio ou alquil boro e haletos de alquila e suportes de óxido inorgânico.

[0081] Em uma ou mais modalidades, catalisadores de metal de transição do tipo convencional podem ser usados. Catalisadores de metal de transição do tipo convencional incluem catalisadores de Ziegler-Natta tradicionais nas Pats. U.S. N^{os} 4.115.639, 4.077.904, 4.482.687, 4.564.605, 4.721.763, 4.879.359 e 4.960.741. Catalisadores de metal de transição do tipo convencional podem ser representados pela fórmula: MR_x , em que M é um metal dos grupos 3 a 17 ou um metal dos Grupos 4 a 6 ou um metal do grupo 4 ou titânio; R é um halogênio ou um grupo hidroxycarbilóxi; e x é a valência do metal M. Exemplos de R incluem alcóxi, fenóxi, brometo, cloreto e fluoreto. Compostos catalisadores de metal de transição do tipo convencional preferidos incluem compostos de metal de transição dos grupos 3 a 17 ou grupos 4 a 12 ou grupos 4 a 6.

[0082] Compostos catalisadores de metal de transição do tipo convencional baseados em complexos doadores de elétrons de magnésio/titânio são descritos, por exemplo, nas Pats. U.S. N^{os} 4.302.565 e 4.302.566. Catalisadores derivados de Mg/Ti/Cl/THF também são considerados, os quais são bem conhecidos por aqueles versados na técnica.

[0083] Catalisadores de cromo adequados incluem cromatos dissustituídos, tais como $CrO_2(OR)_2$; em que R é trifenilsilano ou uma alquila polialicíclica terciária. O sistema catalisador de cromo pode ainda incluir CrO_3 , cromoceno, cromato de silila, cloreto de cromila (CrO_2Cl_2), cromo-2-

etil-hexanoato, acetilacetato de cromo ($\text{Cr}(\text{AcAc})_3$) e similares. Catalisadores de cromo ilustrativos são ainda descritos nas Pats. U.S. N^{os} 3.709.853; 3.709.954; 3.231.550; 3.242.099; e 4.077.904.

[0084] Metalocenos são, em geral, descritos totalmente, por exemplo, em 1 & 2 METALLOCENE-BASED POLYOLEFINS (John Scheirs & W. Kaminsky eds., John Wiley & Sons, Ltda. 2000); G. G. Hlatky em 181 COORDINATION CHEM. REV. 243-296 (1999) e, em particular, para uso na síntese de polietileno, em 1 METALLOCENE-BASED POLYOLEFINS 261-377 (2000). Os compostos catalisadores de metaloceno podem incluir compostos em "meio sanduíche" e "sanduíche inteiro" tendo um ou mais ligantes Cp (ligantes de ciclopentadienila e isolobais à ciclopentadienila) ligados a pelo menos um átomo de metal do grupo 3 ao grupo 12 e um ou mais grupos de condução ligados ao pelo menos um átomo de metal. Aqui depois, esses compostos serão referidos como "metalocenos" ou "componentes catalisadores de metaloceno".

[0085] Os ligantes Cp são um ou mais anéis ou sistema(s) de anel, pelo menos uma parte do qual inclui sistemas p.-ligados, tais como ligantes de cicloalcadienila e análogos heterocíclicos. O(s) anel(eis) ou sistema(s) de anel incluem, tipicamente, átomos selecionados de átomos dos grupos 13 a 16 ou os átomos que compõem os ligantes Cp podem ser selecionados de carbono, nitrogênio, oxigênio, silício, enxofre, fósforo, germânio, boro e alumínio e combinações dos mesmos, em que o carbono compõe pelo menos 50% dos elementos no anel. Ou o(s) ligante(s) Cp pode(m) ser selecionado(s) de ligantes de ciclopentadienila substituídos e não substituídos e ligantes isolobais à ciclopentadienila, exemplos não

limitativos dos quais incluindo ciclopentadienila, indenila, fluorenila e outras estruturas. Outros exemplos não limitativos de tais ligantes incluem ciclopentadienila, ciclopentafenantrenila, indenila, benzindenila, fluorenila, octa-hidrofluorenila, ciclo-octatetraenila, ciclopentaciclododeceno, fenantrindenila, 3,4-benzofluorenila, 9-fenilfluorenila, 8-H-ciclopent[a]acenaftilenila, 7H-dibenzofluorenila, indeno[1,2-9]antreno, tiofenoindenila, tiofenofluorenila, versões hidrogenadas dos mesmos (por exemplo, 4,5,6,7-tetra-hidroindenila ou "H₄Ind"), versões substituídas dos mesmos e versões heterocíclicas dos mesmos.

[0086] Em uma ou mais modalidades, um sistema de catalisador "misturado" ou sistema "multicatalisador" pode ser usado. O sistema de catalisador misturado pode ser descrito como uma composição de catalisador bimetálica ou uma composição multicatalisador. Conforme usado aqui, os termos "composição de catalisador bimetálico" e "catalisador bimetálico" incluem qualquer composição, mistura ou sistema que inclui dois ou mais componentes catalisadores diferentes, cada um tendo o mesmo ou um grupo metálico diferente, mas tendo pelo menos um componente catalisador diferente, por exemplo, um ligante ou estrutura de catalisador geral diferente. Exemplos de catalisadores bimetálicos úteis podem ser encontrados nas Patentes U.S. N^{os} 6.271.325, 6.300.438 e 6.417.304. Os termos "composição multicatalisador" e "multicatalisador" incluem qualquer composição, mistura ou sistema que inclui dois ou mais componentes catalisadores diferentes, a despeito dos metais. Portanto, os termos "composição de catalisador bimetálico", "catalisador

bimetálico", "composição multicatalisador" e "multicatalisador" serão coletivamente referidos aqui como um "sistema de catalisador misturado", a menos que especificamente observado de outro modo. Qualquer um ou mais dos diferentes componentes catalisadores podem ser suportados ou não suportados.

[0087] Os processos descritos aqui podem, opcionalmente, usar materiais em partícula inertes como auxiliares de fluidização. Esses materiais em partícula inertes podem incluir negro de carvão, sílica, talco e argilas, bem como materiais poliméricos inertes. Negro de carvão, por exemplo, tem um tamanho de partícula primário de cerca de 10 a cerca de 100 nanômetros, um tamanho médio de agregado de cerca de 0,1 a cerca de 30 microns e uma área de superfície específica de cerca de 30 a cerca de 1500 m²/g. Sílica tem um tamanho de partícula primário de cerca de 5 a cerca de 50 nanômetros, um tamanho médio de agregado de cerca de 0,1 a cerca de 30 microns e uma área de superfície específica de cerca de 50 a cerca de 500 m²/g. Argila, talco e materiais poliméricos têm um tamanho médio de partícula de cerca de 0,01 a cerca de 10 microns e uma área de superfície específica de cerca de 3 to 30 m²/g. Esses materiais em partícula inertes podem ser usados em quantidades oscilando de cerca de 0,3 a cerca de 80% ou de cerca de 5 a cerca de 50%, baseado no peso do produto final. Eles são especificamente úteis para a polimerização de polímeros viscosos, conforme descrito nas Patentes U.S. N^{os} 4.994.534 e 5.304.588.

[0088] Agentes de transferência de cadeia, promotores, agentes de varredura e outros aditivos podem e frequentemente são usados nos processos de polimerização descritos aqui.

Agentes de transferência de cadeia são, frequentemente, usados para controlar o peso molecular do polímero. Exemplos desses compostos são hidrogênio e alquilas metálicas da fórmula geral M^xR_y , em que M é um metal do grupo 3-12, x é o estado de oxidação do metal, tipicamente 1, 2, 3, 4, 5 ou 6, cada R é, independentemente, uma alquila ou arila e y é 0, 1, 2, 3, 4, 5 ou 6. Em algumas modalidades, uma alquila de zinco é usada, tal como dietil zinco. Promotores típicos podem incluir hidrocarbonetos halogenados, tais como $CHCl_3$, $CFCl_3$, CH_3-CCl_3 , $CF_2Cl-CCl_3$ e tricloroacetato de etila. Tais promotores são bem conhecidos por aqueles versados na técnica e são descritos, por exemplo, na Patente U.S. Nº 4.988.783. Outros compostos organometálicos, tais como agentes de varredura para contaminantes, também podem ser usados para aumentar a atividade do catalisador. Exemplos desses compostos incluem alquilas metálicas, tais como alquilas de alumínio, tri-isobutil alumínio. Alguns compostos podem ser usados para neutralizar a estática no reator de leito fluidizado, outros conhecidos como "acionadores" em vez de agentes antiestáticos podem, consistentemente, forçar a estática de positiva para negativa ou de negativa para positiva. O uso desses aditivos está bem dentro da capacidade aqueles versados na técnica. Esses aditivos podem ser adicionados aos "loops" de circulação, elevador e/ou abaixador separada ou independentemente do catalisador líquido se eles são sólidos ou como parte do catalisador, contanto que eles não interfiram com a atomização desejada. Para ser parte da solução de catalisador, os aditivos deverão ser líquidos ou capazes de serem dissolvidos na solução de catalisador.

[0089] Em uma modalidade do processo da invenção, o processo em fase gasosa pode ser operado na presença de um sistema de catalisador do tipo metaloceno e na ausência de ou essencialmente isento de quaisquer removedores, tais como trietil alumínio, trimetil alumínio, tri-isobutil alumínio e tri-n-hexil alumínio e cloreto de dietil alumínio, dibutil zinco e similares. Por "essencialmente isento" entenda-se que esses compostos não são deliberadamente adicionados ao reator ou quaisquer componentes do reator e, se presentes, estão presentes no reator a menos de 1 ppm.

[0090] Em algumas modalidades, uma ou mais olefinas, incluindo etileno ou propileno ou combinações dos mesmos, podem ser pré-polimerizadas na presença dos sistemas de catalisador descritos acima antes da polimerização principal dentro dos reatores descritos aqui. A pré-polimerização pode ser realizada descontínua ou continuamente em fase gasosa, solução ou pasta, incluindo em pressões elevadas, a pré-polimerização pode ocorrer com qualquer monômero ou combinação de olefina e/ou na presença de qualquer agente de controle de peso molecular, tal como hidrogênio. Para exemplos de procedimentos de pré-polimerização vide Patentes U.S. N^{os} 4.748.221, 4.789.359, 4.923.833, 4.921.825, 5.283.278 e 5.705.578 e Publicação Europeia EP-B-0279 863 e documento WO 97/44371.

[0091] Em uma família de modalidades, os reatores descritos aqui são capazes de produzir mais de 500 libras de polímero por hora (227 Kg/hora) a cerca de 300.000 libras/hora (136.000 kg/hora) ou mais de polímero, de preferência mais de 1000 libras/hora (455 kg/hora), mais preferivelmente mais de 10.000 libras/hora (4540 kg/hora),

ainda mais preferivelmente mais de 25.000 libras/hora (11.300 kg/hora), mais preferivelmente mais de 35.000 libras/hora (15.900 kg/hora), ainda mais preferivelmente mais de 50.000 libras/hora (22.700 Kg/hora) e, ainda mais preferivelmente, mais de 65.000 libras/hora (29.000 kg/hora) a mais de 150.000 libras/hora (68.100 kg/hora).

[0092] Os polímeros produzidos através dos processos descritos aqui podem ser usados em uma ampla variedade de produtos e aplicações de uso final. Os polímeros produzidos podem incluir polietileno linear de baixa densidade, elastômeros, plastômeros, polietilenos de alta densidade, polietilenos de média densidade, polietilenos de baixa densidade, homopolímeros de polipropileno e copolímeros de polipropileno, incluindo copolímeros aleatórios e copolímeros de impacto.

[0093] Os polímeros, tipicamente polímeros baseados em etileno, têm uma densidade na faixa de 0,86 g/cc a 0,97 g/cc, de preferência na faixa de 0,88 g/cc a 0,965 g/cc e, mais preferivelmente, na faixa de 0,900 g/cc a 0,96 g/cc. A densidade é medida de acordo com a ASTM-D-1238.

[0094] Em ainda outra modalidade, polímeros baseados em propileno são produzidos. Esses polímeros incluem polipropileno, polipropileno isotático, polipropileno hemi-isotático e sindiotático. Outros polímeros de propileno incluem copolímeros de propileno em bloco, aleatórios ou de impacto. Polímeros de propileno desses tipos são bem conhecidos na técnica; vide, por exemplo, Patentes U.S. N^{os} 4.794.096, 3.248.455, 4.376.851, 5.036.034 e 5.459.117.

[0095] Os polímeros podem ser misturados e/ou coextrudados com qualquer outro polímero. Exemplos não limitativos de

outros polímeros incluem polietilenos lineares de baixa densidade produzidos via catálise com metaloceno de Ziegler-Natta e/ou volumoso, elastômeros, plastômeros, polietileno de baixa densidade e alta pressão, polietilenos de alta densidade, polipropilenos e similares.

[0096] Polímeros produzidos através dos processos descritos aqui e misturas dos mesmos são úteis em operações de formação tais como extrusão e coextrusão de filme, folha e fibra, bem como moldagem a sopro, moldagem por injeção e moldagem giratória. Filmes incluem filmes soprados ou fundidos através de coextrusão ou através de laminação úteis como filme de retração, filme de estiramento, filmes de vedação, filmes orientados, embalagem para salgadinhos, sacos para trabalho pesado, sacos para mercado, embalagem para alimentos congelados e assados, embalagem médica, revestimentos industriais, membranas, etc. em aplicações em contato com alimento ou sem contato com alimento.

Modo de Operação Condensado

[0097] Modalidades dos processos descritos aqui também podem ser operadas em um modo de condensação similar àquele descrito nas Patentes U.S. N^{os} 4.543.399, 4.588.790, 4.994.534, 5.352.749, 5.462.999 e 6.489.408 e Publicação de Pedido de Patente U.S. N^o 20050137364. Processos em modo de condensação podem ser usados para obter maiores capacidades de resfriamento e, conseqüentemente, maior produtividade do reator. Além de fluidos condensáveis do processo de polimerização em si, incluindo monômero(s) e comonômero(s), outros fluidos condensáveis inertes à polimerização podem ser introduzidos para induzir a uma operação no modo de condensação, tal como por meio dos processos descritos na

Patente U.S. N° 5.436.304.

[0098] O modo de condensação de operação em reatores de polimerização pode aumentar significativamente a taxa de produção ou rendimento por tempo espacial ao conferir capacidade de remoção de calor extra através da evaporação de condensados no gás de ciclo. Condensação adicional é, frequentemente, promovida para prolongar a utilidade de operação no modo condensado mediante a adição de um agente de condensação induzido ("ICA") no reator.

[0099] A quantidade de condensação de líquido nos componentes em circulação pode ser mantida em até cerca de 90 por cento em peso, por exemplo. Esse grau de condensação é obtido mantendo-se a temperatura de saída do permutador de calor de modo a obter um grau requerido de resfriamento abaixo do ponto de orvalho da mistura.

[0100] Em geral, seria desejável ter uma alta proporção do agente de condensação induzido na corrente gasosa para intensificar a remoção de calor do reator. Dentro das partículas poliméricas, há ICA dissolvido, comonômero(s), outro(s) hidrocarboneto(s) e mesmo monômero(s), com as quantidades dependendo dos tipos dessas espécies e da composição do gás. Usualmente, a quantidade de ICA na corrente em circulação é um dos fatores mais importantes que afetam a quantidade global das espécies dissolvidas no polímero. Em determinados níveis de ICA, uma quantidade em excesso de ICA é dissolvida nas partículas poliméricas, tornando o polímero viscoso. Portanto, a quantidade do ICA que pode ser introduzida no reator deve ser mantida abaixo do "limite de aderência" além do qual o material em circulação se torna muito viscoso para descarregar ou manter o estado de

fluidização desejado. Cada ICA tem uma solubilidade diferente em cada produto polimérico específico e, em geral, é desejável utilizar um ICA tendo solubilidade relativamente baixa no polímero produzido, de modo que mais do ICA pode ser utilizado na corrente gasosa antes de atingir o limite de aderência. Para determinados produtos poliméricos e determinados ICAs, tal "limite de aderência" pode não existir em geral.

[0101] ICAs adequados são materiais tendo um ponto de ebulição normal baixo e/ou uma baixa solubilidade em polímeros. Por exemplo, ICAs adequados podem ter um ponto de ebulição normal de menos de 25°C; ou menos de 20°C; ou menos de 15°C; ou menos de 10° C; ou menos de 0°C em algumas modalidades.

[0102] ICAs adequados incluem aqueles tendo uma "solubilidade típica" de menos de 1,5 kg de ICA por 100 kg de polietileno em um reator. Em algumas modalidades, ICAs adequados incluem aqueles tendo uma solubilidade típica de menos de 1,25 kg de ICA por 100 kg de polietileno; ou menos de 1,0 kg de ICA por 100 kg de polietileno; ou menos de 0,8 kg de ICA por 100 kg de polietileno; ou menos de 0,5 kg de ICA por 100 kg de polietileno; ou menos de 0,3 kg ICA por 100 kg de polietileno em outras modalidades. "Solubilidade típica" é determinada sob uma temperatura do reator de 90°C e pressão parcial do ICA de $1,72 \times 10^5$ Pa (25 psi), para polietileno com um índice de fusão (I_2) = 1,0 dg/min e densidade de resina = 918 kg/m³. Nessas modalidades, o índice de fusão é determinado usando a ASTM D1238.

[0103] Em algumas modalidades, ICAs adequados incluem ciclobutano, neopentano, n-butano, isobutano, ciclopropano,

propano e misturas dos mesmos. É reconhecido, dentro do escopo de modalidades descritas aqui, que solventes relativamente voláteis, tais como propano, butano, isobutano ou mesmo isopentano, podem ser combinados com um solvente mais pesado ou agente de condensação, tal como isopentano, hexano, hexeno ou heptano, de modo que a volatilidade do solvente não seja apreciavelmente diminuída nos loops de circulação. Inversamente, solventes mais pesados podem também ser usados para aumentar a aglomeração de resina ou controlar o tamanho de partícula da resina.

Medição e Controle de Estática

[0104] A zona de contenção é definida como qualquer área em um sistema de reator acima ou abaixo da zona de fase densa do sistema de reator. Recipientes de fluidização com um leito de borbulhamento compreendem duas zonas, uma fase de borbulhamento densa com uma superfície superior que a será de uma fase magra ou dispersa. A porção do recipiente entre a superfície (superior) do leito denso e a corrente gasosa que sai (para o sistema de reciclagem) é denominada "borda livre". Portanto, a zona de contenção compreende a "borda livre", o sistema de gás de ciclo (reciclagem) (incluindo tubulação e compressores/resfriadores) e a parte inferior do reator até a parte superior da placa distribuidora. A atividade eletrostática medida em qualquer parte na zona de contenção é denominada aqui "estática remanescente" e, como tal, é diferenciada da atividade eletrostática medida por uma sonda ou sondas de estática convencionais no leito fluido.

[0105] A atividade eletrostática (estática remanescente ou retida) medida acima do nível "em ou próximo de zero" (conforme definido aqui) sobre as partículas remanescentes na

zona de contenção pode se correlacionar com a formação de crostas, formação de fragmentos ou o início dos mesmos em um sistema de reação polimérico e pode ser um indicador mais confiável de formação de crostas ou um evento de descontinuidade do que a atividade eletrostática medida por uma ou mais sondas de estática "convencionais". Além disso, monitoramento de atividade eletrostática das partículas remanescentes na zona de contenção pode proporcionar parâmetros do reator pelos quais a quantidade de aditivo de polietilenoimina e aditivo de continuidade adicional, se usado, pode ser dinamicamente ajustada e um nível ótimo obtido para reduzir ou eliminar o evento de descontinuidade.

[0106] Se o nível de atividade eletrostática na zona de contenção aumenta de magnitude durante o curso da reação, a quantidade de aditivo de polietilenoimina no sistema de reator será ajustada conseqüentemente, conforme ainda descrito aqui.

Sondas Estáticas

[0107] As sondas estáticas descritas aqui como estando na zona de contenção incluem uma ou mais de: pelo menos uma sonda na tubulação de reciclagem; pelo menos uma sonda no disco anular; pelo menos uma sonda de estática na placa distribuidora; ou pelo menos uma sonda de estática na parte superior do reator, essa depois estar foram ou acima de 1/4 a 3/4 da altura do diâmetro do reator acima da placa distribuidora da sonda ou sondas convencionais. Essas sondas podem ser usadas para determinar estática retida, quer individualmente ou com uma ou mais sondas adicionais para cada grupo mencionado acima. O tipo e localização das sondas de estática podem ser, por exemplo, conforme descrito na

Publicação de Pedido de Patente U.S. N° 20050148742.

[0108] Níveis de corrente típicos medidos com as sondas de reator convencionais oscilam de $\pm 0,1-10$ ou $\pm 0,1-8$ ou $\pm 0,1-6$ ou $\pm 0,1-4$ ou $\pm 0,1-2$ nanoamps/cm². Conforme com todas as medições de corrente discutidas aqui, esses valores geralmente serão as médias sobre os períodos de tempo; também, esses podem representar valores de raiz quadrada média (RMS), caso no qual eles serão todos valores positivos. Contudo, mais frequentemente, em reatores utilizando catalisadores de metalloceno, as sondas de reator convencionais registrarão em ou próximo de zero durante o início ou meio de uma formação de crostas incidente. Por em ou próximo de zero entenda-se que, para a sonda de estática de reator convencional, bem como as sondas na zona de contenção, haverá um valor de $\leq \pm 0,5$ ou $\leq \pm 0,3$ ou $\leq \pm 0,1$ ou $\leq \pm 0,05$ ou $\leq \pm 0,03$ ou $\leq \pm 0,01$ ou $\leq \pm 0,001$ ou 0 nanoamps/cm². Por exemplo, um valor medido de $-0,4$ seria "menos de" " $\pm 0,5$," assim como um valor medido de $+0,4$. Quando a estática é medida com uma sonda de tensão, níveis de tensão típicos podem oscilar de $\pm 0,1-15.000$ ou $\pm 0,1-10.000$ volts. Uso de aditivos de polietilenoimina de acordo com as modalidades descritas aqui pode resultar em valores de tensão medidos de $\leq \pm 500$ ou $\leq \pm 200$ ou $\leq \pm 150$ ou $\leq \pm 100$ ou $\leq \pm 50$ ou $\leq \pm 25$ volts.

[0109] A sonda estática convencional pode registrar estática ou corrente em ou próximo de zero (conforme definido aqui), enquanto pelo menos uma outra sonda estática em pelo menos um local na zona de contenção pode registrar atividade estática ou corrente maior do que aquela medida pela sonda estática convencional (essa depois pode, mais frequentemente, estar em ou próximo de zero com catalisador de metalloceno).

Nesse caso, onde a diferença entre a corrente medida pela sonda estática convencional e a corrente medida por uma ou mais de outras sondas (sondas de estática não convencionais) é $\geq \pm 0,1$ ou $\geq \pm 0,3$ ou $\geq \pm 0,5$ nanoamps/cm² ou maior, ação deverá ser tomada para reduzir ou eliminar a carga estática que está sendo detectada em uma ou mais das sondas na zona de contenção. Tal ação pode ser a adição de pelo menos um aditivo de polietilenoimina de acordo com modalidades descritas aqui (ou um aumento líquido na presença, no reator, de pelo menos um aditivo de polietilenoimina de acordo com as modalidades descritas aqui) ou uma redução na taxa de alimentação de catalisador ou uma redução na velocidade espacial do gás ou combinações dos mesmos. Essas ações constituem meios para manutenção, redução ou eliminação de estática remanescente ou estática no reator em ou próximo de zero.

[0110] Quando uma ou mais das sondas estáticas discutidas acima começam a registrar atividade estática acima ou abaixo de zero (definida como estando, respectivamente, acima ou abaixo de "em ou próximo de zero"), medidas deverão ser tomadas para manter o nível baixo ou retornar o nível de atividade estática para em ou próximo de zero, o que mostrou que impede, reduz ou elimina eventos de descontinuidade no reator. As medidas consideradas incluem adição de um ou mais aditivos de polietilenoimina. Tal adição pode ter o efeito de elevação do nível de aditivo de polietilenoimina no reator se um determinado nível já está presente.

[0111] A quantidade total de aditivo ou aditivos de polietilenoimina e quaisquer aditivos de continuidade ou agentes de controle de estática adicionais, se usados,

presente no reator geralmente não excederá 250 ou 200 ou 150 ou 125 ou 100 ou 90 ou 80 ou 70 ou 60 ou 50 ou 40 ou 30 ou 20 ou 10 ppm (partes por milhão em peso de polímero que está sendo produzido). A quantidade total de aditivo de polietilenoimina e quaisquer aditivos de continuidade ou agentes de controle de estática adicionais, se usados, serão maiores de 0,01 ou 1 ou 3 ou 5 ou 7 ou 10 ou 12 ou 14 ou 15 ou 17 ou 20 ppm, baseado no peso do polímero que está sendo produzido (usualmente expressa como libras ou quilogramas por unidade de tempo). Qualquer um desses limites mínimos é combinável com qualquer limite máximo fornecido acima. O aditivo de polietilenoimina pode ser adicionado diretamente ao reator através de uma tubulação de alimentação dedicada e/ou adicionado à qualquer corrente de alimentação conveniente, incluindo a corrente de alimentação de etileno, a corrente de alimentação de comonômero, a tubulação de alimentação de catalisador ou a tubulação de reciclagem. Se mais de um aditivo de polietilenoimina e aditivo de continuidade ou agente de controle de estática adicional é usado cada um pode ser adicionado ao reator como uma corrente de alimentação distinta ou como qualquer combinação de correntes de alimentação ou misturas distintas. A maneira pela qual os aditivos de polietilenoimina são adicionados ao reator não é importante, contanto que o(s) aditivo(s) seja(m) bem disperso(s) dentro do leito fluidizado e que sua(s) taxa(s) de alimentação (ou concentrações) seja(m) regulada(s) de maneira a proporcionar níveis mínimos de estática remanescente.

[0112] A quantidade total de aditivo discutida imediatamente acima pode incluir aditivo de polietilenoimina

de qualquer fonte, tal como aquela adicionada com o catalisador, adicionada em uma tubulação de aditivo de continuidade dedicada, contida em qualquer material de reciclagem ou combinações dos mesmos. Em uma modalidade, uma parte do(s) aditivo(s) de polietilenoimina será adicionada ao reator como uma medida preventiva antes de qualquer atividade eletrostática mensurável, em tal caso, quando uma ou mais sondas de estática registram atividade estática acima do nível "em ou próximo de zero", o aditivo de polietilenoimina será aumentado para retornar a uma ou mais sondas que registram a atividade estática de volta para em ou próximo de zero.

[0113] Está também dentro do escopo de modalidades da presente invenção introduzir pelo menos um aditivo de polietilenoimina na mistura de catalisador, injetar a mistura de catalisador (contendo pelo menos um aditivo de polietilenoimina) no sistema de reator e, adicional ou alternativamente, introduzir pelo menos um aditivo de polietilenoimina no sistema de reator via uma tubulação de alimentação de aditivo dedicada independente da mistura de catalisador, de modo que uma concentração suficiente do pelo menos um aditivo de polietilenoimina seja introduzida no reator para prevenir ou eliminar um evento de descontinuidade do reator. Qualquer um desses esquemas de alimentação ou ambos juntos podem ser empregados. O aditivo de polietilenoimina na mistura de catalisador/aditivo de polietilenoimina e o aditivo de polietilenoimina adicionado via a tubulação de alimentação de aditivo distinta podem ser os mesmos ou diferentes.

[0114] Em outra modalidade, aditivos de polietilenoimina

de acordo com as modalidades descritas aqui podem ser adicionados a um componente antissolvente ou não solúvel para formar uma suspensão de gotículas finamente dispersas. Essas gotículas são muito pequenas, na faixa de 10 microns ou menos, são muito estáveis e podem ser mantidas nesse estado através de agitação. Quando adicionadas ao reator, as gotículas são, desse modo, bem dispersas em um estado de alta área de superfície e são capazes de revestir as paredes do recipiente e partículas poliméricas mais eficazmente. Acredita-se também que as partículas são mais altamente carregadas nesse estado e mais eficazes como um removedor de estática.

[0115] Determinação da taxa de alimentação ótima de aditivo de polietilenoimina ao sistema de reator é evidenciada por um valor da estática remanescente em ou próximo de zero, conforme definido aqui. Por exemplo, após estabilização da leitura de estática remanescente no reator, se níveis adicionais (isto é, maiores) de aditivo de polietilenoimina são adicionados e se uma ou mais sondas de estática na zona de contenção do reator mostram um aumento na magnitude de leitura de estática, essa é uma indicação qualitativa de que o nível ótimo de continuidade foi excedido. Nesse caso, os níveis de aditivo de polietilenoimina deverão ser diminuídos até que estabilidade da atividade estática (conforme indicado por leituras relativamente constantes de atividade estática em uma ou mais sondas de estática) seja novamente obtida ou a atividade estática seja diminuída para próximo de zero ou atinja novamente zero. Assim, ajuste dinâmico da quantidade de aditivo de polietilenoimina para atingir uma faixa de

concentração ótima é desejável e está dentro da prática de modalidades da presente invenção. Por concentração ótima entenda-se aqui uma quantidade eficaz. Portanto, uma quantidade eficaz de pelo menos um aditivo de polietilenoimina é aquela quantidade que reduz, elimina ou obtém estabilidade na carga eletrostática, conforme medido por uma ou mais sondas estáticas. Assim, conforme notado aqui, se muito aditivo de polietilenoimina é adicionado, a carga eletrostática aparecerá novamente; tal quantidade de aditivo de polietilenoimina será definida como fora de uma quantidade eficaz.

EXEMPLOS

[0116] Deve ser entendido que, embora a invenção tenha sido descrita em conjunto com as modalidades específicas da mesma, a descrição precedente se destina a ilustrar e não limitar o escopo da invenção. Outros aspectos, vantagens e modificações serão evidentes para aqueles versados na técnica ao qual a invenção pertence.

[0117] Portanto, os exemplos a seguir são apresentados para fornecer àqueles versados na técnica uma descrição e descrição completa e não se destinam a limitar o escopo daquilo que os inventores consideram como sua invenção.

[0118] Os aditivos usados nos exemplos a seguir incluem:

[0119] Diestearato de alumínio: uma mistura de diestearato de alumínio e um composto de amina do tipo etoxilado (IRGASTAT AS-990, disponível da Huntsman (formalmente Ciba Specialty Chemicals)), mencionado por todos os exemplos como uma mistura de aditivo de continuidade ou CA-mistura.

[0120] LUPASOL FG, um copolímero de etilenoimina de baixo peso molecular (800 Daltons) disponível da BASF.

[0121] LUPASOL WF, um copolímero de etilenoimina com um peso molecular médio (25000 Daltons) disponível da BASF.

[0122] Os catalisadores usados nos exemplos a seguir são como segue:

- catalisador de metalloceno XCAT® EZ 100: um catalisador de metalloceno disponível da Univation Technologies LLC, Houston, Texas.

- Catalisador PRODIGY® BMC-200: um catalisador disponível da Univation Technologies LLC, Houston, Texas.

- Catalisador PRODIGY® BMC-300: um catalisador disponível da Univation Technologies LLC, Houston, Texas.

[0123] As reações de polimerização descritas nos exemplos a seguir foram conduzidas em um reator de leito fluidizado de fase gasosa em escala-piloto contínuo com diâmetro interno de 0,35 metros e altura do leito de 2,3 metros. O leito fluidizado era composto de grânulos poliméricos. As correntes de alimentação gasosas de etileno e hidrogênio junto com comonômero líquido foram introduzidas abaixo do leito do reator na tubulação de gás de reciclagem. Hexeno foi usado como comonômero. As taxas de fluxo individuais de etileno, hidrogênio e comonômero foram controladas para manter composições-alvo fixas. A concentração de etileno foi controlada para manter uma pressão parcial de etileno constante. O hidrogênio foi controlado para manter uma proporção molar de hidrogênio para etileno constante. As concentrações de todos os gases foram medidas por um cromatógrafo gasoso on-line para assegurar uma composição relativamente constante na corrente de gás de reciclagem.

[0124] O catalisador de metalloceno sólido XCAT EZ 100 foi injetado diretamente no leito fluidizado usando nitrogênio

purificado como um veículo. Sua taxa foi ajustada para manter uma taxa de produção constante. No caso dos catalisadores PRODIGY BMC-200 e BMC-300, o catalisador foi injetado diretamente no reator como uma pasta em óleo mineral purificado e a taxa de alimentação de catalisador em pasta foi ajustada para manter uma taxa de produção constante de polímero. O leito de reação de partículas poliméricas em crescimento foi mantido em um estado fluidizado pelo fluxo contínuo da alimentação composição e gás de reciclagem através da zona de reação. Uma velocidade superficial do gás de 0,6-0,9 metros/s foi usada para obter isso. O reator foi operado em uma pressão total de 2240 kPa. O reator foi operado em uma temperatura de reação constante de 85°C ou 100°C, dependendo do produto desejado.

[0125] O leito fluidizado foi mantido em uma altura constante retirando uma parte do leito em uma taxa igual à taxa de formação do produto em partícula. A taxa de formação de produto (a taxa de produção de polímero) estava na faixa de 15-25 kg/hora. O produto foi removido semicontinuamente via uma série de válvulas em uma câmara de volume fixo. Esse produto foi purgado para remover os hidrocarbonetos encerrados e tratado com um pequeno vapor de nitrogênio umidificado para desativar quaisquer quantidades residuais de catalisador residual.

Exemplo 1

[0126] Um teste foi realizado no reator de polimerização mencionado acima para avaliar o efeito de LUPASOL FG sobre o desempenho do reator, quando comparado à operação sem um aditivo de continuidade e operação com diestearato de alumínio. O reator foi operado para produzir um produto de

filme com um índice de fusão de cerca de 1,4 a 1,8 e uma densidade de $0,925 \text{ g/cm}^3$ nas seguintes condições de reação usando catalisador de metaloceno (catalisador de metaloceno XCAT EZ 100): temperatura de reação de 85°C , proporção molar de hexeno para etileno de 0,009 e concentração de H_2 de 830 ppm. A pasta de aditivo de continuidade em óleo mineral foi medida ao reator em uma taxa baseado na taxa de produção de polímero. Inicialmente, diestearato de alumínio, como um aditivo de continuidade, foi usado. A concentração de aditivo de continuidade no polímero era, em média, cerca de 17 ppmw, baseado na taxa de produção de polímero. O reator foi, então, trocado para operação em estado contínuo sem o uso de aditivo de continuidade adicionado, seguido por operação com LUPASOL FG como um aditivo de continuidade.

[0127] Para operação com LUPASOL FG, o LUPASOL FG foi transformado em óleo mineral (7% em peso de LUPASOL FG em óleo mineral). Inicialmente, a pasta de LUPASOL FG em óleo mineral foi alimentada ao reator em uma concentração de 3 ppmw baseado na taxa de produção. Um estreitamento na banda de nível de estática foi observado, seguido por uma queda no nível de estática encerrada. O nível do LUPASOL FG foi diminuído para 1,5 ppm após observação de excursões mínimas no termoacoplador na parte externa. O reator funcionou uniformemente até o final da operação (cerca de quatro ciclos de leito (BTOs)).

[0128] Surpreendentemente, foi observada maior produtividade do catalisador com o uso de LUPASOL FG quando comparado ao uso de diestearato de alumínio e sem nenhum aditivo de continuidade, conforme mostrado na tabela 1 abaixo. Não houve alteração discernível no tamanho médio de

partícula (APS) ou nível de finos com LUPASOL FG.

Tabela 1

Efeito de LUPASOL FG sobre a produtividade de catalisador

Aditivo de continuidade (CA)	Diestearato de alumínio	Nenhum	LUPASOL FG
Nível de CA, ppmw	17,23	0,00	1,51
Produtividade do catalisador (equilíbrio de material), gm/gm	7404	7841	8318

Exemplo 2

[0129] Um teste foi realizado para avaliar o LUPASOL FG diluído em tolueno (2% em peso) e alimentado ao reator como uma solução. O teste foi realizado enquanto se operava sob o catalisador de metalloceno XCAT EZ 100. Inicialmente, o reator foi revestido usando diestearato de alumínio como um aditivo de continuidade em uma taxa de alimentação de aproximadamente 20 ppmw baseado na taxa de produção. Uma troca foi, então, feita para alimentação de LUPASOL FG em baixo nível de cerca de 4 ppmw e foi gradualmente aumentada para 50 ppmw.

[0130] Um aumento de 20% na produtividade do catalisador foi observado comparado com operação com diestearato de alumínio, conforme mostrado na tabela 2. Durante operação com LUPASOL FG, a atividade dos termoacopladores na parte externa era calma comparada a alguma ligeira "banding cold" com diestearato de alumínio. Um sinal de densidade volumétrica mais estável foi também observado.

Tabela 2

Efeito de Lupasol sobre a atividade do catalisador de metalloceno XCAT EZ

Parte de operação	Aditivo de continuidade	Nível de CA (ppmw)	Taxa de produção (quilograma / hora (libra/hora))	Produtividade do catalisador			Observações de operação
				Equilíbrio de material (gm/gm)	Zr ICPES	Al ICPES	
1	Diestearato de alumínio	20	31,75 (70)	4192	3629	3731	Leve revestimento sobre o domo
2	LUPASOL FG	4,4	37,65 (83)	4994	4387	4577	Alguns fragmentos
3	LUPASOL FG	9,1	37,19 (82)	4958			Leve revestimento sobre o domo
4	LUPASOL FG	53	38,56 (85)	5127			

Exemplo 3

[0131] Um teste foi realizado onde LUPASOL FG transformado em pasta em óleo mineral foi avaliado com o sistema de catalisador PRODIGY BMC-300. O reator foi inicialmente operado em estado contínuo sem alimentação de qualquer aditivo de continuidade para produzir um produto do tipo moldagem a sopro bimodal com 35,8 FI e uma densidade de 0,957 gm/cc nas seguintes condições de reação: temperatura de reação de 85°C, pressão parcial de etileno de 1,52 MPa (220 psia), proporção molar de hexeno para etileno de 0,0015 e proporção molar de H₂ para etileno de 0,0015. O reator foi, então, mudado para alimentação da pasta de LUPASOL FG ao reator em uma taxa de 1,9 ppmw, baseado na taxa de produção de polímero durante 6 horas. A segunda parte do teste foi realizada em um maior nível de LUPASOL FG, 14,2 ppmw durante 12 horas. Em ambos os casos, operação uniforme do reator foi obtida, com efeito, negligenciável sobre as atividades do termoacoplador na parte exterior ou estática. Houve também um efeito negligenciável sobre a produtividade do catalisador, conforme mostrado na tabela 3 abaixo.

Tabela 3

Efeito de LUPASOL FG sobre atividade do catalisador PRODIGY BMC-300 em pasta

	Controle	LUPASOL FG	LUPASOL FG
Nível de aditivo de continuidade, ppmw	0	1,9	14,2
Produtividade do catalisador (equilíbrio de material), gm/gm	15271	15656	14763
Produtividade do catalisador corrigida (base Zr XRF) (gm/gm)	13697	13843	13222

[0132] A produtividade do catalisador PRODIGY BMC-200,

conforme medido usando Zr XRF, está correlacionada à soma da quantidade total de espécies de catalisador presentes no catalisador, não apenas àqueles contendo Zr.

Exemplo 4

[0133] Um teste foi realizado onde LUPASOL FG transformado em pasta em óleo mineral foi avaliado com o sistema de catalisador PRODIGY BMC-200. Nesse teste, LUPASOL FG foi alimentado como uma mistura a 2% em peso em óleo mineral ao reator. O reator foi operado em estado contínuo enquanto se alimentava a pasta de LUPASOL FG como um aditivo de continuidade para produzir um produto do tipo bimodal com 6 a 7 FI e uma densidade de 0,949 gm/cc nas seguintes condições de reação: temperatura de reação de 100°C, pressão parcial de etileno de 220 psia, proporção molar de hexano para etileno de 0,0055 e proporção molar de H₂ para etileno de 0,002. LUPASOL FG foi alimentado ao reator em nominalmente dois níveis de concentração de 2 ppmw e 10 ppmw, baseado na taxa de produção. Nenhuma atividade no termoacoplador na parte externa foi observada e na sonda estática superior com base na taxa de produção. Nenhuma atividade no termoacoplador na parte externa foi observada e na sonda estática superior e o sinal da sonda remanescente era similar às condições de linha de base (nenhum aditivo, conforme mostrado no exemplo 5 abaixo). LUPASOL FG parece ter um efeito negligenciável sobre a atividade do catalisador nos níveis testados, conforme mostrado na tabela 4.

Exemplo Comparativo 5

[0134] Uma transição direta de alimentação de LUPASOL FG como um aditivo de continuidade (exemplo 4) para uma mistura de aditivo de continuidade (CA-mistura) incluindo diestearato

de alumínio e um composto de amina do tipo etoxilado (IRGASTAT AS-990, disponível da Huntsman (formalmente Ciba Specialty Chemicals)) foi realizada onde a coalimentação de CA-mistura foi estabelecida em uma concentração nominal de 36 ppmw, com base na taxa de produção. As condições de reação foram similares às aquelas mencionadas no exemplo 4 acima. Um sinal do termoacoplador na parte exterior sobre a seção expandida do reator mostrou algum "cold banding" após início da alimentação de CA-mistura. Outros termoacopladores na parte exterior localizados na parte inferior do leito não mostraram atividade. À medida que a operação progredia com a operação com CA-mistura, as sondas de estática superior e inferior começaram a tender negativamente para aproximadamente -200V. A produtividade do catalisador durante a coalimentação de CA-mistura caiu para cerca de 349,27 kilogramas / hora (7700 libras/hora), com base no equilíbrio em massa e 7800 kilogramas / kilogramas (7800 libras/libra), com base no Zr XRF, conforme mostrado na tabela 4. Ambas as estática no leito e a contida também foram negativamente afetadas pela CA-mistura em comparação com LUPASOL FG.

Tabela 4

Efeito de LUPASOL sobre a atividade do catalisador PRODIGY

BMC-200

	Sem aditivo	CA-mistura	LUPASOL	
Nível de aditivo de continuidade, ppmw	0	36	2	10
Produtividade do catalisador (equilíbrio de material), gm/gm	10518	7700	9778	10690

Exemplo 6

[0135] Outro teste foi realizado em um reator UNIPOL® PE

similar mencionado acima, onde LUPASOL FG em pasta em óleo mineral foi avaliado com o sistema de catalisador PRODIGY BMC-200 quando comparado à operação sem qualquer aditivo de continuidade e operação com uma mistura de aditivo de continuidade (CA-mistura) incluindo diestearato de alumínio e um composto do tipo amina etoxilada (IRGASTAT AS-990, disponível da Huntsman (formalmente Ciba Specialty Chemicals)). Nesse teste, o catalisador PRODIGY BMC-200 (seco por pulverização) foi alimentado ao reator como um catalisador seco usando nitrogênio purificado como um veículo. A taxa de alimentação de catalisador seco foi ajustada para manter uma taxa de produção constante nesse teste.

[0136] O reator foi inicialmente operado em um estado contínuo, enquanto se alimentava a CA-mistura (mencionada acima) como um aditivo de continuidade para produzir um produto do tipo bimodal com 0,9 a 1,5 FI e uma densidade de 0,944-0,946 gm/cc nas seguintes condições de reação: temperatura de reação de 85°C, pressão parcial de etileno de 1,45 MPa (210 psia), proporção molar de hexano para etileno de 0,003 e proporção molar de H₂ para etileno de 0,0019. A taxa de alimentação de CA-mistura foi de aproximadamente 26,6 ppmw, com base na taxa de produção. O reator foi depois operado sem qualquer aditivo de continuidade antes que o reator fosse trocado para operação com LUPASOL FG como um aditivo de continuidade. A alimentação de LUPASOL FG em óleo mineral foi iniciada em uma taxa de 3 ppmw, baseado na taxa de produção. Operação continuou a ser uniforme, sem nenhuma alteração discernível nas atividades do termoacoplador na parte exterior.

[0137] O efeito sobre a produtividade do catalisador, quando comparado a sem aditivo e CA-mistura, é mostrado na tabela 5. LUPASOL FG pareceu mostrar um efeito negligenciável sobre a produtividade do catalisador quando comparado a nenhum aditivo. Não houve alteração discernível no tamanho médio de partícula com LUPASOL FG; contudo, houve uma ligeira redução no nível de finos de cerca de 14% sem aditivo para cerca de 11,6% com a coalimentação de LUPASOL FG.

Tabela 5

Efeito de LUPASOL FG sobre a atividade do catalisador PRODIGY BMC-200 vs. CA-mistura

Aditivo de continuidade	CA-mistura	Nenhum	LUPASOL FG
Nível de CA (ppmw)	26,65	0	2,6
FI (g/10 min)	1,455	1,085	0,937
Densidade (g/cc)	0,946	0,945	0,944
Nível de finos (% em peso)	9,69	14,33	11,55
Produtividade do catalisador (base Al ICPES) (gm/gm)	5250	6097	6097
Produtividade do catalisador (base Zr ICPES) (gm/gm)	5349	5897	5974

Exemplo 7

[0138] Os testes a seguir foram realizados em um reator de fábrica piloto contínuo em escala maior com diâmetro de 0,57 metro e altura de leito de 3,8 metros, com uma taxa de produção de 45,36-68,04 kilogramas/hora (100-150 libras/hora).

[0139] Um teste foi realizado no reator de polimerização mencionado acima para avaliar o efeito de LUPASOL WF sobre o desempenho do reator quando comparado à operação com Lupasol FG e operação com diestearato de alumínio. LUPASOL WF é da mesma família de compostos que o LUPASOL FG (isto é, polietilenoimina), exceto que LUPASOL WF tem um MW e

viscosidade muito maiores. LUPASOL WF tem um MW médio de cerca de 25000 e uma viscosidade de cerca de 200.000 cps. O reator foi operado para produzir um produto de filme com um índice de fusão de cerca de 1,0 e densidade de 0,921 nas condições de reação a seguir usando catalisador de metaloceno (catalisador de metaloceno XCAT EZ 100): temperatura de reação de 85°C, proporção molar de hexeno para etileno de 0,0045 e concentração de H₂ de 826 ppm em uma pressão parcial de etileno de 1,32 MPa (191 psia). Uma solução de aditivo de continuidade em iso-hexano foi medida no reator em uma taxa baseado na taxa de produção de polímero. Inicialmente, diestearato de alumínio, como um aditivo de continuidade, foi usado. A concentração de aditivo de continuidade no polímero era, em média, cerca de 5,6 ppmw, com base na taxa de produção de polímero. O reator foi, então, mudado para operação em estado contínuo com LUPASOL WF como um aditivo de continuidade.

[0140] Para operação com LUPASOL WF, o LUPASOL WF foi primeiro preparado como uma mistura mestre em óleo mineral como uma suspensão a 7% para fazer uma mistura de menor viscosidade que pudesse ser adicionada ao tanque de mistura de pasta. Essa foi, então, adicionada junto com 1362 g de óleo mineral no tanque de mistura de pasta para fazer uma suspensão final em óleo mineral (1,4% em peso de LUPASOL WF em óleo mineral). O LUPASOL WF na pasta de óleo mineral foi alimentado ao reator em uma concentração de 1,5 ppmw, baseada na taxa de produção. Um estreitamento na largura de banda do nível de estática e uma queda no nível de estática encerrada foram observados. A banda no termoacoplador na parte exterior também foi diminuída, indicando menos adesão de polímero às

paredes do reator. O reator funcionou uniformemente até o final da operação (cerca de cinco ciclos de leito (BTOs)).

[0141] A produtividade do catalisador foi observada como sendo 26% maior com o uso de LUPASOL WF quando comparado com o uso de diestearato de alumínio, conforme mostrado na tabela 6 abaixo. Não houve alteração discernível na morfologia de partícula, conforme medido pela densidade volumétrica granular, tamanho médio de partícula (APS) ou nível de finos com LUPASOL WF.

Tabela 6

Efeito de LUPASOL WF sobre a atividade do Catalisador de Metaloceno XCAT EZ

Aditivo de continuidade	Diestearato de alumínio	Lupasol WF
Nível de CA, ppmw	5,6	1,5
Produtividade do catalisador, (equilíbrio de material) (gm/gm)	6790	8550

Exemplo 8

[0142] Um teste foi realizado conforme no exemplo 7, usando o mesmo catalisador e reator. Contudo, nenhum aditivo Lupasol foi usado. O reator operou bem durante várias horas nas mesmas condições do reator até que excursões de temperatura foram observadas sobre vários termoacopladores montados nas seções expandidas e de domo do reator. Observações visuais através de um vidro visor na parte superior do reator indicaram a formação de uma crosta no domo. O reator foi paralisado e aberto. Uma grande crosta no domo foi encontrada rigidamente aderida à seção superior do domo. Vários dias foram necessários para remover a crosta do domo através de jateamento com água sob alta pressão. Esse exemplo mostra a vantagem de continuidade do Lupasol WF.

Avaliação Comercial de LUPASOL FG

[0143] Os testes a seguir foram realizados em um reator de fase gasosa semicomercial com diâmetro de 2,4 metros com uma taxa de produção de - 4535,92 - 5443,11 kilogramas/hora (10.000-12.000 libras/hora).

Exemplo 9

[0144] Um teste foi realizado no reator semicomercial enquanto se operava sob o catalisador PRODIGY BMC-200 para produzir um produto biomodal para aplicações em tubulação. Inicialmente, o reator foi operado usando a CA-mistura como um aditivo de continuidade em uma concentração de 46 ppmw, baseada na taxa de produção. O reator foi pausado cessando a alimentação de catalisador e coalimentação de CA-mistura e permitindo que a reação declinasse. Essa etapa foi feita para dar aos técnicos, tempo de esvaziar o alimentador de aditivo de continuidade de CA-mistura e reenchê-lo com LUPASOL FG e pasta de óleo mineral. A concentração de LUPASOL FG no óleo mineral era de aproximadamente 2 por cento em peso.

[0145] O reator mencionado acima foi inicialmente operado em estado constante enquanto se alimentava a CA-mistura (mencionada acima) como um aditivo de continuidade usando Catalisador PRODIGY BMC-200 alimentado ao reator como uma pasta para produzir um produto do tipo bimodal com 6,5 a 8 FI e uma densidade de 0,9495 gm/cc nas seguintes condições de reação: temperatura de reação de 105°C, pressão parcial de etileno de 1,52 MPa (220 psia), proporção molar de hexeno para etileno de 0,0042 e proporção molar de H₂-para-etileno de 0,0019. A taxa de alimentação de CA-mixtura foi de aproximadamente 50 ppmw, baseada na taxa de alimentação de etileno. O reator foi depois levado à operação com LUPASOL FG

como um aditivo de continuidade cessando a alimentação de catalisador PRODIGY BMC-200, bem como a coalimentação de CA-mistura ao reator. Após a reação terminar, o leito restante foi pré-tratado com 10 ppmw de LUPASOL FG baseado no peso do leito. As excursões de baixa temperatura nos termoacopladores na parte exterior (conhecidas como "cold banding") começam a melhorar enquanto o leito está sendo pré-tratado com a pasta de LUPASOL FG. Após restabelecimento da alimentação de catalisador PRODIGY BMC-200, a reação se torna uniforme. A alimentação de LUPASOL FG foi também estabelecida em uma taxa de alimentação de aproximadamente 10 ppmw baseada na taxa de alimentação de etileno. As excursões de baixa temperatura no termoacoplador na parte externa ("cold banding") que ocorreram durante transição desapareceram e o reator operou uniformemente em um baixo nível de coalimentação de LUPASOL FG de cerca de 3 ppmw, baseado na taxa de alimentação de etileno, até o final da operação sem nenhuma formação de crosta ou fragmentos. Conforme mostrado na tabela 7, a produtividade do catalisador mostrou um aprimoramento de aproximadamente 18 por cento com LUPASOL FG quando comparado com CA-mistura.

Tabela 7

Efeito de LUPASOL FG sobre a atividade do catalisador PRODIGY BMC-200 vs. CA-mistura

Aditivo de continuidade	CA-mistura	LUPASOL FG
Nível de CA (ppmw)	50	3
Produtividade do catalisador (equilíbrio de massa) (gm/gm)	6840	7900
Produtividade do catalisador (Base Zr XRF) (gm/gm)	6695	7900

[0146] A produtividade do catalisador PRODIGY BMC-200, conforme medido usando Zr XRF, é corrigida levando-se em

conta a quantidade total de espécies de catalisador presentes no catalisador, não apenas aquelas contendo Zr.

[0147] Conforme descrito acima, modalidades descritas aqui podem proporcionar aditivos de continuidade compreendendo polietilenoiminas, para uso em reatores de polimerização, tal como um reator de fase gasosa, para a produção de poliolefinas. Uso de aditivos de continuidade de acordo com as modalidades descritas aqui pode, vantajosamente, conferir a prevenção, redução ou reversão de formação de crostas ou outros eventos de descontinuidade. Aditivos de continuidade de acordo com as modalidades descritas aqui podem também conferir uma dissipação ou neutralização de carga sem um efeito negativo sobre a atividade do catalisador de polimerização, conforme é comumente encontrado com agentes de controle de estática convencionais. Adicionalmente, aditivos de continuidade de acordo com as modalidades descritas aqui podem, vantajosamente, atuar como um removedor, além de conferir propriedades de controle de estática.

[0148] Apenas determinadas faixas são explicitamente descritas aqui. Contudo, faixas de qualquer limite inferior podem ser combinadas com qualquer limite máximo para mencionar uma faixa não explicitamente mencionada, bem como faixas de qualquer limite mínimo podem ser combinadas com outro limite máximo para mencionar uma faixa não explicitamente mencionada.

[0149] Todos os documentos citados aqui são totalmente incorporados por referência para todas as jurisdições nas quais tal incorporação é permitida e até o mesmo ponto em que tal descrição é consistente com a descrição da presente invenção.

[0150] Embora a invenção tenha sido descrita com relação a uma série de modalidades e exemplos, aqueles versados na técnica, tendo o benefício da presente descrição, apreciarão que outras modalidades podem ser projetadas as quais não se desviam do escopo e espírito da invenção, conforme descrito aqui.

REIVINDICAÇÕES

1. Processo de polimerização de poliolefina, caracterizado pelo fato de compreender:

- fornecer um reator de polimerização compreendendo um reator de leito fluidizado, uma zona de contenção, uma alimentação de catalisador para introdução de um sistema de catalisador capaz de produção de um polímero baseado em olefina, pelo menos uma alimentação de aditivo de etilenoimina para a alimentação de pelo menos um aditivo de etilenoimina independentemente da mistura de catalisador;

(a) contatar pelo menos uma olefina com o sistema de catalisador sob condições de polimerização no reator de leito fluidizado;

(b) introduzir pelo menos um aditivo de etilenoimina no sistema de reator a qualquer momento antes, durante ou após início da reação de polimerização, em que o aditivo de etilenoimina compreende uma polietilenoimina, um copolímero de etilenoimina ou uma mistura dos mesmos;

(c) monitorar o nível de atividade eletrostática na zona de contenção; e

(d) ajustar a quantidade do pelo menos um aditivo de etilenoimina introduzido no sistema de reator para controlar os níveis de atividade eletrostática no reator.

2. Processo de polimerização, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de o aditivo de etilenoimina ser alimentado ao reator em uma quantidade oscilando de 0,01 a 200 ppmw, baseada na taxa de produção de polímero.

3. Processo de polimerização, de acordo com a reivindicação 1 ou 2, caracterizado pelo fato de o aditivo de polietilenoimina ser alimentado ao reator em uma quantidade

oscilando de 0,05 a 50 ppmw, baseada na taxa de produção de polímero.

4. Processo de polimerização, de acordo com qualquer uma das reivindicações de 1 a 3, caracterizado pelo fato de o aditivo de etilenoimina ter um peso molecular numérico médio de menos de 100000 Daltons.

5. Processo de polimerização, de acordo com qualquer uma das reivindicações de 1 a 4, caracterizado pelo fato de o aditivo de etilenoimina ter um peso molecular numérico médio na faixa de 500 a 25.000 Daltons.

6. Processo de polimerização, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de o aditivo de etilenoimina ter uma viscosidade na faixa de 2000 a 200000 cps, conforme medido usando um viscosímetro de Brookfield a 20°C.

7. Processo de polimerização, de acordo com qualquer uma das reivindicações de 1 a 6, caracterizado pelo fato de compreender adicionalmente a combinação do aditivo de etilenoimina com um óleo mineral ou um hidrocarboneto aromático para formar pelo menos uma porção do aditivo de etilenoimina usado na alimentação.

8. Processo de polimerização, de acordo com a reivindicação 7, caracterizado pelo fato de o aditivo de etilenoimina ser alimentado ao reator como pelo menos um de uma suspensão ou uma solução.

9. Processo de polimerização, de acordo com qualquer uma das reivindicações de 1 a 8, caracterizado pelo fato de a polimerização compreender a alimentação de um catalisador de metalloceno, um catalisador de Ziegler-Natta, um catalisador baseado em cromo ou um sistema de catalisador misturado ao reator de polimerização.

10. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações de 1 a 9, caracterizado pelo fato de o sistema de catalisador compreender pelo menos um catalisador de metaloceno.

11. Processo de polimerização, de acordo com a reivindicação 10, caracterizado pelo fato de o sistema de catalisador misturado é um sistema de catalisador bimetálico.

12. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações de 1 a 11, caracterizado pelo fato de o reator de polimerização compreender um reator de fase gasosa.

13. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações de 1 a 12, caracterizado pelo fato de pelo menos uma olefina compreender pelo menos um de etileno e propileno.

14. Processo, de acordo com a reivindicação 13, caracterizado pelo fato de pelo menos uma olefina compreender ainda pelo menos uma alfa-olefina C₄ a C₈.

15. Processo para copolimerização de etileno, e uma ou mais alfa olefinas em um reator de fase gasosa utilizando um catalisador de metaloceno, ativador e suporte, caracterizado pelo fato de compreender:

- combinar etileno e um ou mais de 1-buteno, 1-hexeno, 4-metilpent-1-eno ou 1-octeno na presença de um catalisador de metaloceno, um ativador e um suporte;

- monitorar a estática no referido reator através de pelo menos uma sonda de estática na tubulação de reciclagem, pelo menos uma sonda de estática no leito superior, pelo menos uma sonda de estática no disco anular ou pelo menos uma sonda de estática na placa distribuidora;

- manter a estática em um nível desejado por meio do uso de pelo menos um aditivo de etilenoimina compreendendo uma polietilenoimina, um copolímero de etilenoimina ou uma

mistura dos mesmos, o pelo menos um aditivo de etilenoimina presente no referido reator na faixa de 0,1 a 50 ppm, baseada no peso do polímero produzido pela referida combinação.