

---

(11) Número de Publicação: **PT 1660231 E**

(51) Classificação Internacional:

**B01J 19/00** (2006.01) **B01J 19/18** (2006.01)  
**B01J 19/24** (2006.01) **C08F 10/00** (2006.01)

---

**(12) FASCÍCULO DE PATENTE DE INVENÇÃO**

---

(22) Data de pedido: **2005.02.14**

(30) Prioridade(s): **2004.02.13 EP 04100570**  
**2004.02.13 EP 04100597**

(43) Data de publicação do pedido: **2006.05.31**

(45) Data e BPI da concessão: **2007.04.18**  
**013/2007**

(73) Titular(es):

**TOTAL PETROCHEMICALS RESEARCH FELUY  
ZONE INDUSTRIELLE C 7181 SENEFFE (FELUY)**  
**BE**

(72) Inventor(es):

**LOUIS FOUARGE** **BE**

(74) Mandatário:

**MARIA SILVINA VIEIRA PEREIRA FERREIRA  
RUA CASTILHO, N.º 50, 5º - ANDAR 1269-163 LISBOA** **PT**

(54) Epígrafe: **MÉTODO E APARELHO PARA PREPARAR E FORNECER SUSPENSÃO CATALÍTICA  
A UM REACTOR DE POLIMERIZAÇÃO.**

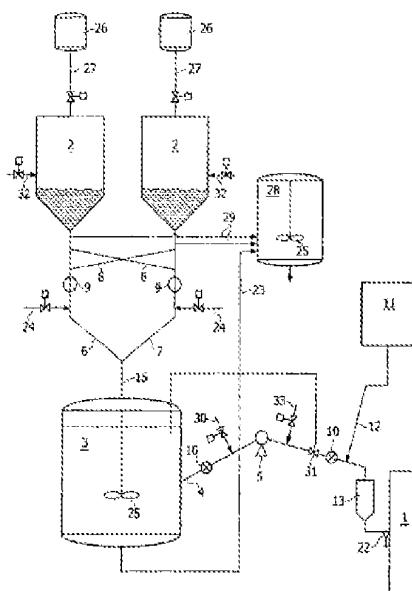
(57) Resumo:

MÉTODO E APARELHO PARA PREPARAR E FORNECER SUSPENSÃO CATALÍTICA A UM  
REACTOR DE POLIMERIZAÇÃO.

## RESUMO

### "MÉTODO E APARELHO PARA PREPARAR E FORNECER SUSPENSÃO CATALÍTICA A UM REACTOR DE POLIMERIZAÇÃO"

A presente invenção relaciona-se com um aparelho para prepara e fornecer catalisador a um reactor de polimerização do tipo "loop" de suspensão de etileno e com um aparelho para controlar a injecção de suspensão de catalisado num reactor de polimerização, em que é preparado o polietileno. A presente invenção também se refere a um método para optimizar o fornecimento de catalisador a um reactor de polimerização. O catalisador diluído é transferido ao reactor (1) utilizando uma bomba de membranas (5) controlável em função da concentração de um reagente no referido reactor (1).



## **DESCRIÇÃO**

### **"MÉTODO E APARELHO PARA PREPARAR E FORNECER SUSPENSÃO CATALÍTICA A UM REACTOR DE POLIMERIZAÇÃO"**

#### **Campo da Invenção**

Esta invenção relaciona-se com reacções catalíticas.

Num primeiro aspecto, a invenção relaciona-se com um aparelho para preparar e fornecer uma suspensão de catalisador a um reactor de polimerização. A invenção também se relaciona com um aparelho para controlar a alimentação do catalizador a um reactor de polimerização. Num outro aspecto, a invenção relaciona-se com um método para optimizar o fornecimento de catalisador a um reactor de polimerização. Em ainda outro aspecto, a invenção relaciona-se com um método para controlar a alimentação de catalisador a um reactor de polimerização.

#### **Antecedentes**

O polietileno (PE) é sintetizado por meio da polimerização do monómero de etileno ( $\text{CH}_2=\text{CH}_2$ ) e, opcionalmente, um comonómero superior de 1-olefina, tal como 1-buteno, 1-hexeno, 1-octeno ou 1-deceno. Devido ao facto do PE ser económico, seguro, estável à maioria dos ambientes e fácil de ser processado, os polímeros de polietileno são úteis em muitas aplicações. De acordo com os métodos de síntese, o PE pode ser classificado, de um modo geral, em vários tipos, tais como LDPE (Polietileno de Baixa Densidade), LLDPE (Polietileno de Baixa Densidade Linear) e HDPE (Polietileno de Alta Densidade). Cada tipo de polietileno tem propriedades e características diferentes.

Sabe-se que a polimerização de olefinas, por exemplo, o etileno, especialmente por um processo de polimerização de fase gasosa, envolve a polimerização de monómeros de olefina com o auxílio de um catalisador e, opcionalmente, se necessário, dependendo do catalisador utilizado, de um co-catalisador. Os catalisadores adequados para utilização na produção de poliolefinas, e, em particular, para a preparação de polietileno, compreende os catalisadores do tipo crómio, catalizadores Ziegler-Natta e catalisadores de metalloceno.

É bem conhecido que a reacção de polimerização é bastante sensível à quantidade de catalisador utilizada. É importante controlar o fluxo do catalisador para um reactor uma vez que a injecção inesperada ou não controlada de catalisador num reactor poderia conduzir a reacções descontroladas. No entanto, um dos maior problemas na injecção de suspensão de catalisador a um reactor nos métodos do estado da técnica anterior é que é difícil controlar as quantidades de catalisador e o caudal do catalisador injectado.

De acordo com os sistemas de fornecimento de catalisador do estado da técnica anterior, o catalisador pode ser proporcionado a uma reacção de polimerização tanto na forma concentrada, por exemplo, directamente dum pote de lama ou na forma diluída.

A alimentação directa de suspensão de catalisador de um recipiente de armazenamento para um reactor tem a desvantagem de que a taxa de alimentação do catalisador para o reactor não pode ser controlada de forma adequada. Além disso, nos casos que envolvem o fornecimento directo

de um catalizador (concentrado) para um reactor, o catalisador pode ser completamente inundado no reactor, quando ocorre um problema durante a preparação dos catalisadores. Tal fornecimento de catalisador não controlado pode induzir a reacções descontroladas no reactor.

Além disso, no caso de ser proporcionado um catalisador em suspensão de óleo directamente a um reactor, as bombas utilizadas, geralmente bombas de cavidade progressiva, não são capazes de dosar o fluxo do catalisador e a quantidade de catalisador injectada no reactor. Além disso, tais sistemas requerem a troca do sistema de injecção de catalisador, todas as vezes que um novo lote de catalisador necessita ser ligado ao reactor para ser fornecido ao mesmo. Deste modo, tais sistemas de injecção não proporcionam um controlo óptimo e fiável do caudal do catalisador.

Foram descritos vários sistemas que envolvem a preparação e o fornecimento de suspensão diluída de catalisador a uma reacção de polimerização. De um modo geral, para preparar uma suspensão de catalisador, uma mistura de catalisador seco, sólido em partículas e diluente são divididas em porções num recipiente de armazenamento de catalisador para uma mistura completa. Em seguida, tal suspensão de catalisador é, tipicamente, transferida directamente a um recipiente de reacção de polimerização para contacto com os reagentes monoméricos, geralmente sob condições de alta pressão.

O documento GB 838.395 relaciona-se com um processo e aparelho para produzir uma suspensão de um catalisador

sólido em diluente hidrocarboneto para utilização numa reacção química. O processo compreende preparar uma suspensão concentrada de catalisador num diluente hidrocarboneto e misturar a suspensão concentrada com diluente adicional e introduzir a referida mistura a uma zona de reacção. De acordo com o processo, a capacidade indutiva específica da suspensão é determinada continuamente antes da introdução da mesma à referida zona de reacção, sendo a capacidade indutiva da suspensão dependente da concentração do catalisador na suspensão.

O documento US 3.726.845 descreve um sistema em que a suspensão de catalisador é preparada num recipiente depois do que a mesma é bombeada para o reactor de polimerização por meio de uma conduta equipada com uma bomba. A suspensão de catalisador formada no recipiente e o diluente são alimentados, alternadamente, através da referida conduta para o reactor de polimerização fazendo fluir o catalisador por um número seleccionado de segundos e, depois, de diluente por um número seleccionado de segundos por meio da conduta para o reactor de polimerização.

O documento WO 2004/0264455 descreve um sistema de alimentação de suspensão de catalisador em que a suspensão diluída de catalisador é formada num tanque de mistura e transferida para um tanque de armazenamento, onde é mantida na forma diluída antes de ser fornecida a um reactor de polimerização. A suspensão de catalisador é fornecida do tanque de mistura para o tanque de armazenamento por meio de uma conduta equipada com uma válvula. O tanque de mistura pode estar numa elevação mais alta do que o tanque de armazenamento, de modo que a suspensão de catalisador flua do tanque de mistura para o tanque de armazenagem pelo

menos parcialmente devido à força da gravidade, evitando, deste modo a necessidade de uma bomba entre o tanque de mistura e o tanque de armazenamento. Alternativamente, a suspensão de catalisador pode ser transportada entre os tanques sem uma bomba ou uma diferença em elevação mantendo um diferencial de pressão entre o tanque de mistura e o tanque de armazenamento.

O documento US 5.098.667 descreve um sistema de fornecimento de catalisador que envolve a transferência de catalisador concentrado dum pote de lama para um recipiente de diluição através de uma conduta que inclui um sistema de válvulas para regular a transferência. A suspensão diluída de catalisador é fornecida continuamente para o reactor de polimerização por meio de uma conduta. No método descrito, o caudal da suspensão diluída é manipulado de modo a proporcionar um caudal desejado de partículas sólidas contidas na suspensão diluída. O fluxo contínuo de catalisador é mantido a uma taxa desejada em resposta a um valor computado do caudal de massa das partículas sólidas de catalisador contidas na suspensão diluída. A taxa computada do caudal de massa de partículas catalisadoras é baseada nas medições "on line" da densidade e caudal da corrente de suspensão diluída de catalisador que flui para o reactor e nas densidades predeterminadas das partículas sólidas de catalisador e o diluente líquido que constitui a suspensão.

No entanto, embora os métodos acima descritos para preparar o catalisador diluído proporcionem uma melhoria sobre o controlo do fluxo de catalisador, os mesmos têm a desvantagem de que o caudal de catalisador não pode ser

prontamente ajustado em função das condições de reacção no reactor de polimerização.

Outro problema associado com os sistemas disponíveis para preparar o catalisador diluído é que estes sistemas são relativamente volumosos e desajeitados e algumas vezes envolvem vários tanques para armazenar a suspensão diluída de catalisador. Além disso, a utilização de grandes recipientes e grandes quantidades de diluente para preparar a suspensão diluída de catalisador implica em várias desvantagens consideráveis. A utilização de grandes volumes de catalisadores diluídos implica na utilização de grandes volumes de diluente (isto é, isobutano). No entanto, o isobutano é um químico explosivo e pode representar problemas de segurança.

Além disso, na troca de tipo de catalisador num processo de polimerização, grandes quantidades de material catalisador pode permanecer não utilizado e pode necessitar ser descartado, o que não só é muito dispendioso, como também envolve regulações ambientais severas. Além disso, os custos para limpar os sistemas de preparação de catalisadores volumosos depois da remoção do catalisador são elevados.

Deste modo, permanece uma necessidade na técnica de proporcionar um método melhorado para controlar a alimentação de catalisador a um reactor de polimerização. Mais em particular, permanece uma grande necessidade na técnica de um sistema que, de forma contínua e fiável, forneça suspensão diluída de catalisador a um reactor do tipo loop.

Além disso, os catalisadores de metalloceno e Ziegler-Natta são utilizados, de um modo geral, com um co-catalisador, para a polimerização de olefina, o que pode intensificar, de forma significativa, as eficiências de polimerização para além de um milhão de unidades de polímero por unidade de catalisador. Têm sido propostas inúmeras técnicas para a introdução do co-catalisador para um reactor de polimerização. Por exemplo, algumas técnicas consistem em introduzir o co-catalisador directamente dentro do reactor de polimerização. No entanto, tal técnica não permite pôr o co-catalisador em contacto com o catalisador antes de entrar no reactor, embora tal pré-contacto seja particularmente desejável, a fim de proporcionar misturas efectivas de catalisador-co-catalisador. Outra técnica consiste em pôr o catalisador e o co-catalisar em contacto antes da sua introdução no meio de polimerização. Neste último caso, no entanto, tendo em consideração o facto de que os sistemas de catalisadores utilizados, de um modo geral, têm actividade máxima no começo da polimerização, pode ser difícil evitar reacções descontroladas passíveis de envolver a formação de pontos quentes e de aglomerados de polímero fundido.

Tendo em vista o acima mencionado, pode-se concluir que permanece também uma necessidade na técnica de proporcionar um método melhorado para controlar a alimentação de catalisador, em pré-contacto com um co-catalisador, para um reactor de polimerização.

Assim sendo, é um objectivo geral desta invenção proporcionar um método e aparelho melhorados para optimizar a introdução de catalisador num reactor de polimerização. É um objecto específico da presente invenção optimizar o

fornecimento de um catalisador, proporcionado comercialmente numa suspensão de óleo ou numa solução de hidrocarboneto, para um reactor de polimerização, em que é preparado o polietileno. Mais em particular, a presente invenção também tem como objectivo proporcionar um aparelho e método que permitam controlar, de forma eficaz, o caudal de um catalisador para um reactor de polimerização em que é preparado o polietileno.

É um objectivo adicional da presente invenção proporcionar um aparelho e método para a alimentação de catalisador, estando em pré-contacto com um co-catalisador, para um reactor de polimerização, em que é preparado o polietileno.

Além disso, a presente invenção pretende proporcionar um método e um aparelho para o controlo melhorado da reacção de polimerização de etileno num reactor.

### **Sumário da Invenção**

De acordo com a presente invenção, são proporcionados um aparelho e um método para preparar e fornecer uma suspensão de catalisador a um reactor de polimerização e para controlar a injecção da suspensão de catalisador num reactor de polimerização, em que é preparado o polietileno. A referida suspensão de catalisador consiste em catalisador sólido num diluente hidrocarboneto.

Num primeiro aspecto, a invenção relaciona-se com um aparelho para preparar e fornecer a suspensão de catalisador a um reactor de polimerização, em que é preparado o polietileno, compreendendo

- um ou mais recipientes de armazenamento para conter a suspensão concentrada de catalisador consistindo em partículas sólidas de catalisador suspensas num diluente hidrocarboneto ou num óleo mineral,
- um recipiente de mistura para conter a suspensão diluída de catalisador de uma concentração adequada para utilização numa reacção de polimerização, sendo ligado aos referidos recipientes de armazenamento por meio de uma ou mais condutas para transferir a referida suspensão de catalisador dos referidos recipientes de armazenamento para o referido recipiente de mistura, e sendo proporcionado com uma ou mais condutas para transferir a suspensão diluída de catalisador do referido recipiente de mistura para o referido reactor, e
- uma ou mais condutas, que ligam o referido recipiente de mistura a um reactor de polimerização para transferir a referida suspensão diluída de catalisador do referido recipiente de mistura para o referido reactor, de modo que cada conduta é equipada com uma bomba de membrana para bombear a referida suspensão para o referido reactor, que pode ser controlado em função da concentração de um reagente no referido reactor.

A presente invenção proporciona um aparelho que permite preparar a suspensão de catalisador tendo uma concentração adequada para utilização numa reacção de

polimerização, a começar do catalisador, o qual é, de um modo geral, fornecido comercialmente num óleo mineral, suspensão de heptano ou hexano. Algumas vezes é fornecido na forma seca.

De acordo com a presente invenção, o catalisador não é introduzido directamente a partir dos recipiente de armazenamento (também aqui referidos como um recipiente de transporte de catalisador) para o reactor. O aparelho comprehende ainda um recipiente de mistura, que actua como um "tampão" entre os recipientes de armazenamento e o reactor. Conforme utilizado neste contexto, os termos "recipiente de mistura" e "recipiente tampão" são utilizados como sinónimos. O recipiente de mistura é operado a uma pressão inferior à pressão do reactor, eliminando, deste modo, o risco de injecção não controlada de alto catalisador ao reactor sob alta pressão. Além disso, tal recipiente de mistura permite amortecer as flutuações descontínuas de alimentação de catalisador ao reactor. Outra vantagem de fornecer um recipiente de mistura é que a suspensão de catalisador pode ser mais diluída a uma concentração adequada para utilização no reactor de polimerização e que pode ser preparada uma suspensão tendo uma concentração desejada, substancialmente constante. Além disso, uma concentração de catalisador adequada, relativamente baixa, preferencialmente compreendida entre 0,1 e 10% em peso, mais preferencialmente entre 0,1 e 4%, ainda mais preferencialmente entre 0,1 e 1% e, mais preferencialmente, 0,5% em peso, permitirá a utilização de bombas de membrana para injectar a suspensão de catalisador no reactor. A utilização de suspensão diluída de catalisador tem a

vantagem de ser mais fácil de controlar a quantidade e o fluxo do catalisador injectado.

A utilização de bombas de membrana no presente aparelho permite transferir a suspensão de catalisador para o referido reactor a um caudal de catalisador controlável. Além disso, as bombas de membrana são particularmente adequadas para ajustar o caudal de catalisador para um valor adequado que esteja de acordo com a reacção de polimerização a ter lugar no reactor, uma vez que estas bombas são controláveis em função da concentração de um reagente no referido reactor.

Numa outra forma de realização, a invenção relaciona-se com um aparelho em que uma ou mais condutas para transferir a suspensão de catalisador do referido recipiente de armazenamento para o referido recipiente de mistura compreendem um meio de injeção de diluente. Estes meios de injeção são particularmente adequados para permitir a diluição de suspensão de catalisador *in line* antes de serem injectados no reactor e, em particular, para diluir a suspensão de catalisador enquanto a suspensão de catalisador é transferida do recipiente de armazenamento para o recipiente de mistura.

Em ainda outra forma de realização, a invenção relaciona-se com um aparelho que compreende ainda um meio de medir o fluxo para medir o caudal do catalisador proporcionado na referida conduta para transferir a suspensão diluída de catalisador do referido recipiente de mistura para o referido reactor.

Um outro problema que se relaciona com o campo do fornecimento de catalisador a um reactor consiste em fornecer um co-catalisador durante uma reacção de polimerização. Inúmeras técnicas para a introdução do co-catalisador já foram propostas, por exemplo, por meio da introdução do co-catalisador directamente no reactor de polimerização. No entanto, tais métodos não permitem pôr o co-catalisador em contacto com o catalisador antes de entrar no reactor, embora tal pré-contacto possa ser particularmente desejável a fim de proporcionar misturas eficaz de catalisador-co-catalisador. Outra técnica consiste em pôr o catalisador e o co-catalisador em contacto antes da sua introdução no meio de polimerização. Neste último caso, no entanto, é difícil controlar o tempo de pré-contacto do catalisador com o co-catalisador.

Deste modo, numa outra forma de realização, o presente aparelho é ainda proporcionado com um sistema de distribuição de co-catalisador (aqui também referido como um sistema de alimentação de co-catalisador), para pôr uma quantidade adequada de co-catalisador em contacto com a suspensão de catalisador durante um período de tempo adequado antes de fornecer a referida suspensão de catalisador ao referido reactor. Numa forma de realização preferida o referido sistema compreende um recipiente de armazenamento de co-catalisador e uma conduta ligada ao mesmo para transferir o referido co-catalisador. Noutra forma de realização preferida, a referida conduta é proporcionada com um recipiente de contacto para aumentar o tempo de contacto do referido co-catalisador com a referida suspensão de catalisador na referida conduta.

Num outro aspecto, a invenção relaciona-se com um método para optimizar o fornecimento de uma suspensão de catalisador a um reactor de polimerização em que é preparado o polietileno, compreendendo os passos de:

- proporcionar a suspensão de catalisador concentrada consistindo em partículas sólidas de catalisador num diluente hidrocarboneto ou num óleo mineral num ou mais recipientes de armazenamento,
- diluir a referida suspensão de catalisador concentrada para obter uma concentração adequada para utilização numa reacção de polimerização, de modo que a referida suspensão de catalisador é diluída enquanto está a ser transferida do referido recipiente de armazenamento para um recipiente de mistura, onde é mantida a referida suspensão diluída de catalisador tendo uma concentração de sólidos catalisadores entre 0,1 e 10% em peso,
- opcionalmente, diluir, adicionalmente, a referida suspensão de catalisador no referido recipiente de armazenamento, e
- bombear a referida suspensão diluída de catalisador a um caudal controlado desde o recipiente de mistura para o referido reactor de polimerização através de uma ou mais condutas, por meio de bombas de membrana proporcionadas em cada uma das referidas condutas.

Os presentes métodos proporcionam a injecção melhorada de catalisador, que é fornecido comercialmente como partículas sólidas, a um caudal adequado, controlado e limitado num reactor de polimerização. Deste modo, os métodos envolvem amplamente, a transferência da suspensão concentrada de catalisador para um recipiente tampão onde o catalisador é diluído e mantido a uma concentração adequada, antes de ser injectado no reactor. O método não envolve a injecção directa do catalisador de um recipiente de armazenamento para um reactor. O presente método é ainda, em particular, caracterizado por a suspensão de catalisador ser diluída *in line* antes de ser injectada no reactor e, em particular, é diluída enquanto está a ser transferida do referido recipiente de armazenamento para um recipiente de mistura, onde o referido catalisador pode, opcionalmente, ser diluído adicionalmente.

Em particular, a presente invenção proporciona um método que permite fornecer uma suspensão de catalisador a um reactor a um caudal perfeitamente controlável de fornecimento de catalisador. O presente método compreende controlar o caudal adequado da referida suspensão de catalisador para o referido reactor determinando a concentração de um reagente no referido reactor. De forma vantajosa, o presente método permite afinar o fornecimento de catalisador a um reactor em função da reacção de polimerização no reactor. A taxa de produção de polimerização no reactor pode ser controlada, por meio do controlo da taxa de alimentação de catalisador para o reactor. De acordo com este aspecto, o reactor é alimentado com uma concentração adequada e óptima de suspensão de catalisador a uma taxa de alimentação adequada e, como consequência, a produtividade no reactor de polimerização e

a consistência do produto de polimerização são consideravelmente melhoradas. As flutuações nas propriedades e na qualidade do produto de polimerização resultantes da reacção de polimerização são substancialmente evitadas. Praticamente, é permitido o afinamento do fornecimento de catalisador a um reactor em função da reacção de polimerização, proporcionando a conduta que liga o recipiente tampão ao reactor com bombas de membrana, que são controláveis e ajustáveis em função de uma concentração de reagente no reactor.

Mais em particular, as bombas de membrana são proporcionadas em cada conduta para transferir a suspensão de catalisador do recipiente de mistura para o reactor de polimerização. Estas bombas asseguram a transferência da suspensão de catalisador para o referido reactor a um caudal controlável. Além disso, as bombas de membrana são capazes de serem reguladas para ajustar o fluxo de catalisador para o referido reactor em função da reacção de polimerização no referido reactor, uma vez que estas bombas são controláveis e ajustáveis em função de uma concentração de reagente no reactor.

De acordo com a invenção o presente aparelho e método permitem alimentar 3 reactores com uma concentração óptima de suspensão de catalisador a um caudal de catalisador adequado e, como consequência disto, permite melhorar, de uma forma considerável, a produtividade na reacção de polimerização no reactor.

Deste modo, a presente invenção proporciona um aparelho e método para optimizar a reacção de polimerização num reactor optimizando o processo de fornecimento de

catalisador ao referido reactor e proporcionando um aparelho para o fazer, o qual é simples em concepção, robusto em construção e económico para ser produzido. O termo "optimizar a reacção de polimerização" refere-se à melhoria da eficiência da reacção de polimerização e/ou à melhoria da qualidade do produto de polimerização obtido.

O método e o aparelho de acordo com a invenção são particularmente úteis no processo de polimerização de etileno e, preferencialmente, num processo para preparar o polietileno bimodal.

Os vários aspectos que caracterizam a invenção estão indicados em pormenores nas reivindicações anexas que fazem parte desta descrição. Para uma melhor compreensão da invenção, as suas vantagens operacionais e objectivos específicos alcançados por meio das suas utilizações, é feita referência aos desenhos associados e conteúdo descritivo em que as formas de realização preferidas da invenção estão ilustradas.

#### **Descrição Pormenorizada dos Desenhos**

A Figura 1 é uma representação esquemática de uma forma de realização preferida de um aparelho de acordo com a invenção para controlar a injecção de catalisador num reactor de polimerização.

A Figura 2 é uma representação pormenorizada de uma forma de realização preferida de uma válvula doseadora, utilizada no aparelho de acordo com a presente invenção para controlar a transferência de suspensão de catalisador de um recipiente de armazenamento para um recipiente de mistura.

A Figura 3 é uma representação esquemática de outra forma de realização preferida da invenção para preparar e fornecer o catalisador a um reactor de polimerização.

A Figura 4 é uma representação esquemática de um reactor de polimerização do tipo loop único.

A Figura 5 é uma representação esquemática de um reactor de polimerização do tipo loop duplo.

#### **Descrição Pormenorizada da Invenção**

Esta invenção é especialmente aplicável a um processo para fornecer um catalisador a um reactor de polimerização. A invenção é descrita, em particular, com referência ao fornecimento de catalisador a um reactor de polimerização do tipo loop de suspensão onde é polimerizado o etileno. O processo de polimerização do etileno pode ser levado a cabo, por exemplo, em reactores do tipo loop. A "polimerização de etileno" adequada inclui, mas não se limita à homo- polimerização do etileno, à co-polimerização do etileno e um comonómero superior de 1-olefina tal como buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 1-octeno ou 1-deceno. A polimerização do etileno compreende alimentar os reagentes a um reactor incluindo o monómero de etileno, um diluente hidrocarboneto leve, um catalisador e, opcionalmente, um comonómero e hidrogénio. Numa forma de realização da presente invenção, o referido monómero é o hexano e o referido diluente é o isobutano.

Numa forma de realização particularmente preferida, a invenção relaciona-se com um processo para fornecer um

catalisador a um reactor de polimerização, onde é preparado o polietileno bimodal. "PE Bimodal" refere-se ao PE que é produzido utilizando dois reactores, os quais são ligados um ao outro em série. No entanto, o presente método para melhorar e optimizar o fornecimento de catalisador a um reactor de polimerização deve ser entendido como sendo aplicável a reactores em que também ocorrem outros tipos de reacção de polimerização.

De acordo com a presente invenção o termo "catalisador" é aqui definido como uma substância que provoca uma alteração na velocidade da reacção de polimerização sem ser ela própria consumida na reacção. Pode ser utilizado qualquer catalisador que permite que o etileno seja polimerizado. A título de exemplo de tais catalisadores, deve-se fazer menção aos catalisadores do tipo Ziegler-Natta, os catalisadores com base em vanádio ou crómio, e os catalisadores de metalloceno. De acordo com uma forma de realização preferida o referido catalisador é um catalisador de metalloceno ou crómio. De acordo com outra forma de realização, o referido catalisador também pode ser um catalisador Ziegler-Natta. Numa outra forma de realização particularmente preferida, o referido catalisador pode compreender qualquer catalisador que proporcionado num suporte de Si.

A suspensão de catalisador pode ser preparada de maneiras diferentes. Uma delas pode consistir em preparar a suspensão de catalisador a partir de partículas sólidas de catalisador, que são suspensas num diluente adequado, por exemplo, um hidrocarboneto. De um modo geral, tal suspensão de catalisador pode ser transferida directamente para um

recipiente de reacção de polimerização para entrar em contacto com os reagentes monoméricos.

A suspensão de catalisador também pode ser obtida comercialmente na forma de partículas sólidas de catalisador que são suspensas num óleo mineral. A injecção directa de tal suspensão de catalisador no reactor pode ser realizada ligando o recipiente comercial que contém o catalisador na suspensão de óleo com o reactor por meio de condutas que são proporcionadas com bombas adequadas. Tais bombas, tipicamente, são adequadas para bombear líquidos com quantidades significativas de sólidos, por exemplo, partículas de sólido em petróleo bruto.

Exemplos de bombas deste tipo são vulgarmente conhecidas como bombas Moineau ou bombas de cavidade progressiva e estão disponíveis comercialmente.

No estado da técnica anterior foram descritos vários métodos para fornecer o catalisador a um reactor de polimerização. Por exemplo, o documento US 3.846.394 descreve um processo para a introdução da suspensão de catalisador Ziegler-Natta num reactor. O processo compreende a preparação da suspensão de catalisador Ziegler-Natta, a transferência da suspensão por meio de uma conduta de alimentação de uma zona de armazenamento para uma zona de medição e a introdução da suspensão dentro do reactor. A fim de evitar o fluxo reverso do monómero e outros conteúdos do reactor para dentro das condutas de catalisador Ziegler-Natta o processo proporciona a conduta de alimentação do catalisador a ser inundada com um diluente inerte para o catalisador Ziegler-Natta, sendo o

referido diluente introduzido na referida conduta a jusante da zona de medição.

Os sistemas de catalisadores para a polimerização e co-polimerização de olefinas conhecidos como sistemas Ziegler-Natta consistem, por um lado, como catalisadores, em compostos de metal de transição que pertencem aos Grupos IV a VII da tabela periódica de elementos e, por outro lado, como co-catalisadores, em compostos organometálicos de metais dos Grupos I a III desta Tabela. Os catalisadores utilizados mais frequentemente são os derivados halogenados de titânio e vanádio, preferencialmente associados com compostos de magnésio. Além disso, os co-catalisadores utilizados mais frequentemente são os compostos organoalumínio ou organozinco. Uma característica dos catalisadores Ziegler-Natta é que todos eles produzem polímeros de cadeia linear.

O catalisador Ziegler-Natta é, preferencialmente, de fórmula geral  $MX_n$ , em que M é um composto de metal de transição seleccionado do grupo IV a VII, em que X é um halogéneo, e em que n é a valência do metal. Preferencialmente, M é um metal do grupo IV, grupo V ou grupo VI, mais preferencialmente titânio, crómio ou vanádio e, mais preferencialmente, titânio. Preferencialmente, R é cloro ou bromo e, mais preferencialmente, cloro. Os exemplos ilustrativos dos compostos de metal de transição compreendem, mas não se limitam a  $TiCl_3$ ,  $TiCl_4$ . Numa forma de realização particularmente preferida da invenção o referido catalisador é um catalisador de tetracloreto de titânio ( $TiCl_4$ ).

De um modo geral, os catalisadores Ziegler-Natta são proporcionados sobre um suporte, isto é, depositados sobre um suporte sólido. O suporte deve ser um sólido inerte, que é quimicamente não reactivo com qualquer um dos componentes do catalisador Ziegler-Natta convencional. O suporte é, de preferência, um composto de sílica ou magnésio. Os exemplos dos compostos de magnésio que são utilizados para proporcionar uma fonte de suporte para o componente catalisador são haletos de magnésio, dialcoximagnésios, haletos de alcoximagnésio, oxi-haletos de magnésio, dialquilmagnésios, óxido de magnésio, hidróxido de magnésio e carboxilatos de magnésio.

O termo "catalisador de metalloceno" é utilizado para descrever quaisquer complexos de metal de transição consistindo em átomos de metal colocados entre um ou dois ligandos. Numa forma de realização preferida, o catalisador de metalloceno tem uma fórmula geral  $MX$ , em que  $M$  é um composto de metal de transição seleccionado do grupo IV e, em que  $X$  é um ligando composto de um ou dois grupos de ciclopentadienilo ( $Cp$ ), indenilo, fluorenilo ou os seus derivados. Os exemplos ilustrativos de catalisadores de metalloceno compreendem, mas não se limitam a  $Cp_2ZrCl_2$ ,  $Cp_2TiCl_2$  ou  $Cp_2HfCl_2$ .

Os catalisadores de metalloceno, de um modo geral, são proporcionados sobre um suporte sólido. O suporte deve ser um sólido inerte, que é quimicamente não reactivo com qualquer um dos componentes do catalisador de metalloceno convencional. O suporte é, de preferência, um composto de sílica.

De um modo geral, a utilização de catalisadores de metalloceno na produção de poliolefinas, e, em particular, de polietileno, é conhecida na técnica. Os catalisadores de metalloceno são compostos de metais de transição do Grupo IV da Tabela Periódica, tais como titânio, zircónio, háfnio, etc., e têm uma estrutura coordenada com um composto de metal e ligandos compostos de um ou dois grupos de ciclopentadienilo, indenilo, fluorenilo ou os seus derivados. A utilização de catalisadores de metalloceno na polimerização de olefinas tem várias vantagens. Os catalisadores de metalloceno têm altas actividades e são capazes de preparar polímeros com propriedades físicas acentuadas em comparação com os polímeros preparados utilizando os catalisadores Ziegler-Natta. Os catalisadores de metalloceno são utilizados, de um modo geral, com um co-catalisador, tal como um composto organometálico ou uma mistura de ácido Lewis e alquilalumínio não coordenados, conforme é bem conhecido na técnica. A base dos metallocenos é a estrutura do complexo. A estrutura e a geometria do metalloceno pode variar para adaptar-se à necessidade específica do produtor, dependendo do polímero desejado. Os metallocenos compreendem um sítio de metal único, que permite um maior controlo da ramificação e da distribuição do peso molecular do polímero. Os monómeros são inseridos entre o metal e a cadeia em crescimento do polímero.

Os catalisadores do tipo crómio referem-se a catalisadores obtidos por meio da deposição de óxido de crómio sobre um suporte, por exemplo, um suporte de silica ou de alumínio. Os exemplos ilustrativos de catalisadores de crómio compreendem, mas não se limitam a  $\text{CrSiO}_2$  ou  $\text{CrAl}_2\text{O}_3$ .

De um modo geral, os co-catalisadores são utilizados para melhorar a actividade de um catalisador Ziegler-Natta ou um catalisador de metalloceno. O termo "co-catalisador", conforme utilizado neste contexto, é definido como um catalisador que pode ser utilizado em conjunto com outro catalisador, a fim de melhorar a actividade e a disponibilidade do outro catalisador numa reacção de polimerização. Numa forma de realização preferida, o referido co-catalisador é um catalisador adequado para ser utilizado em conjunto com um catalisador Ziegler-Natta ou um catalisador de metalloceno. O co-catalisador é utilizado para promover a actividade de polimerização do catalisador Ziegler-Natta ou do catalisador de metalloceno. No sentido lato, os compostos organometálicos dos grupos periódicos I a III podem ser utilizados como co-catalisadores de acordo com a presente invenção. Os catalisadores adequados para serem utilizados em conjunto com um catalisador de metalloceno podem incluir compostos organometálicos, ou uma mistura de ácidos Lewis e alquilalumínios não coordenados.

Numa forma de realização particularmente preferida, o referido co-catalisador é um catalisador capaz de ser utilizado em conjunto com um catalisador Ziegler-Natta ou um catalisador de metalloceno e é um composto organoalumínio, sendo opcionalmente halogenado, tendo a fórmula geral  $AlR_3$  ou  $AlR_2Y$ , em que R é um alquilo tendo 1-16 átomos de carbono e R pode ser o mesmo ou diferente e, em que Y é hidrogénio ou um halogéneo. Os exemplos de co-catalisadores compreendem, mas não se limitam a trimetil alumínio, trietil alumínio, hidreto de di-isobutil alumínio, tri-isobutil alumínio, tri-hexil alumínio, cloreto de dietil alumínio ou etóxido de dietil alumínio.

Um co-catalisador particularmente preferido para utilização na presente invenção é o tri-isobutil alumínio (TIBAL).

Conforme utilizado nestes contexto, o termo "suspensão de catalisador" refere-se a uma composição que compreende partículas sólidas de catalisador que estão em suspensão. O termo "suspensão concentrada de catalisador" refere-se a uma composição que compreende partículas sólidas de catalisador que estão em suspensão, de modo que a concentração de catalisador é, pelo menos, superior a 10% em peso. O termo "suspensão diluída de catalisador" refere-se a uma composição que compreende partículas sólidas de catalisador que estão em suspensão, de modo que a concentração de catalisador é, pelo menos, inferior ou igual a 10% em peso.

As formas de realização aqui adiante descritas de um aparelho de acordo com a presente invenção correspondem ao equipamento necessário para a preparação e injecção de um catalisador. Se um ou mais catalisadores (diferentes) necessitam ser alimentados a um reactor, podem ser fornecidos dois ou mais aparelhos de acordo com a invenção ou pode ser preparada e fornecida uma mistura de catalisadores utilizando um aparelho de acordo com a presente invenção.

Numa primeira forma de realização, a invenção relaciona-se com um aparelho para controlar a injecção de suspensão de catalisador num reactor de polimerização compreendendo

- um ou mais recipientes de armazenamento para conter a suspensão de catalisador consistindo em

catalisador sólido num diluente hidrocarboneto de modo que cada recipiente é proporcionado com um meio para transferir a referida suspensão de catalisador dos referidos recipientes de armazenamento para um recipiente de mistura,

- um recipiente de mistura sendo ligado aos referidos recipientes de armazenamento por meio dos referidos meios de transferência, para diluir o referida suspensão de catalisador a uma concentração adequada para utilização numa reacção de polimerização, e
- uma ou mais condutas, que ligam o referido recipiente de mistura a um reactor de polimerização para transferir a referida suspensão diluída de catalisador do referido recipiente de mistura para o referido reactor, de modo que cada conduta é proporcionada com uma bomba de membrana para bombear a referida suspensão para o referido reactor.

Esta forma de realização do aparelho é adequada, em particular, para controlar a injecção de suspensão de catalisador de metalloceno ou suspensão de catalisador de crómio num reactor de polimerização, em que é preparado o polietileno.

Numa forma de realização preferida, as referidas uma ou mais condutas para transferir a suspensão de catalisador dos referidos recipientes de armazenamento para o referido recipiente de mistura compreendem uma primeira conduta para transferir a referida suspensão de catalisador de um

primeiro recipiente de armazenamento para um recipiente de mistura que é intermutável com uma segunda conduta para transferir a referida suspensão de catalisador de um segundo recipiente de armazenamento para um recipiente de mistura através de linhas que ligam o referido primeiro meio com o referido segundo meio.

Numa outra forma de realização preferida, as referidas condutas para transferir a referida suspensão de catalisador de um recipiente de armazenamento para um recipiente de mistura, são proporcionadas, cada uma delas, com uma válvula doseadora proporcionada a jusante das linhas de ligação.

Esta forma de realização da invenção será descrita aqui adiante com referência ao controlo da alimentação de um catalisador de metalloceno suportado sobre sílica impregnada por metilaluminoxano (MAO), para um reactor de polimerização, em que o etileno é polimerizado. Numa forma de realização preferida, o isobutano é utilizado como diluente para o catalisador de metalloceno. Como co-catalisador para o catalisador de metalloceno, faz-se referência a um co-catalisador de tri-isobutil alumínio, aqui referido como TIBAL. No entanto, deve ser entendido que o presente dispositivo é aplicável a outros tipos de catalisadores, tais como, por exemplo, a catalisadores de crómio e também a outros tipos de co-catalisadores.

Com referência agora à FIG. 1, está ilustrado um aparelho de acordo com a presente invenção. O aparelho comprehende um ou mais recipientes de armazenamento de catalisador, ou o chamado tanque ou pote de lama 2 que contém a suspensão sólida-líquida de catalisador de

metalloceno e diluente isobutano. A suspensão é alimentada a partir do pote de lama 2 através da combinação da conduta 6, 7 e conduta 15 para um recipiente de mistura 3, em que a suspensão é diluída para uma concentração adequada. Além disso, o aparelho compreende ainda uma ou mais condutas 4 que ligam o recipiente de mistura 3 a um reactor de polimerização 1 e por meio do qual a suspensão diluída de catalisador é bombeada do referido recipiente de mistura 3 para o reactor 1, por meio da bomba de membrana 5 proporcionada nestas condutas 4.

Os catalisadores de metalloceno podem ser proporcionados sob uma forma seca em tambores ou caixas 26 para armazenagem disponíveis comercialmente. De um modo geral, tais tambores contendo o pó de catalisador seco são excelentes para lidar com altas pressões. Por exemplo, a pressão em tais tambores podem compreender, aproximadamente, entre 1,1 e 1,5 bar e, preferencialmente, 1,3 bar. Dependendo do diluente utilizado, pode ser necessário colocar o catalisador sob condições de pressão mais altas no recipiente de armazenamento 2. Pela utilização de sistemas apropriados, o catalisador é, deste modo, preferencialmente, transferido de tais tambores para um recipiente de armazenamento 2 que é adequado para lidar com pressões mais altas, se isto for requerido pelo diluente. Isto é o caso, por exemplo, quando se utiliza o isobutano, uma vez que este diluente só é líquido a níveis de pressão mais altos. No caso em que é utilizado como diluente, por exemplo, o hexano, o recipiente de armazenamento 2 não é necessário, uma vez que este diluente é líquido a baixas pressões. De acordo com uma forma de realização preferida, o catalisador de metalloceno é levado dos tambores 26 para um recipiente de armazenamento 2

através de uma conduta 27, preferencialmente por meio de uma transferência pneumática de azoto ou por meio de gravidade. No entanto, é claro que outros tipos de catalisadores que alimentam o recipiente de armazenamento são também adequados e enquadram-se no âmbito da presente invenção. Numa forma de realização alternativa, o catalisador de metalloceno também pode ser proporcionado num recipiente comercial que é adequado para lidar com pressão mais alta compreendida entre 7 e 16 bar. Neste caso, tal recipiente comercial é considerado como um recipiente de armazenamento 2 e o catalisador pode ser alimentado directamente a partir deste recipiente comercial para um recipiente de mistura 3. O diluente isobutano é levado para dentro do recipiente de armazenamento 2 por meio de uma válvula de controlo.

No recipiente de armazenamento, o catalisador de metalloceno é armazenado sob uma pressão de isobutano livre de olefina líquida, de preferência, compreendida entre 7 e 16 bar. A pressão no recipiente de armazenamento é, de preferência, inferior à pressão no reactor, a fim de evitar fuga de catalisador do recipiente de armazenamento para o reactor. O catalisador decanta no recipiente de armazenamento 2, uma vez que meios de agitação não são proporcionados neste recipiente.

O catalisador é subsequentemente transferido através do meio de transferência a partir dos recipientes de armazenamento 2 para um recipiente de mistura 3 em que o referido catalisador é diluído para que seja obtida uma concentração adequada para utilização numa reacção de polimerização. Preferencialmente, as misturas de catalisador no recipiente de armazenamento 2 que contém,

proporcionalmente, grandes quantidades de sólidos são alimentados ao recipiente de mistura 3 através das condutas 6, 7. Conforme representado, dois recipientes de armazenamento são ligados com duas condutas diferentes 6, 7 a um recipiente de mistura comum 3. Neste caso, as misturas de catalisador 6, 7, são, preferencialmente, descarregadas numa conduta comum 15, antes de serem alimentadas ao recipiente de mistura 3. No entanto, de acordo com a invenção, também pode ser proporcionado apenas um recipiente de armazenamento 2. A fim de evitar que permaneça catalisador no recipiente de armazenamento 2, o recipiente é inundado com isobutano, de tal modo que o catalisador restante é transferido para o recipiente de mistura 3.

Numa forma de realização particularmente preferida, as condutas 6, 7 são interligadas por meio das linhas de ligação 8. Tais linhas 8 permitem que recipientes de armazenamento 2 diferentes possam ser utilizados de acordo com todas as condutas proporcionadas 6, 7. Por exemplo, conforme representado na FIG. 1, no caso de serem fornecidos dois recipientes de armazenamento 2, cada um tendo uma conduta 6 ou 7, a conduta 6 para transferir o referido catalisador de um primeiro recipiente de armazenamento 2 para um recipiente de mistura 3 é intermutável com uma segunda conduta 7 para transferir o referido catalisador de um segundo recipiente de armazenamento 2 para um recipiente de mistura 3 através das linhas 8 que ligam a referida primeira conduta 6 com a referida segunda conduta 7. Tal interligação permite, no caso de interrupção de transferência de catalisador através de uma conduta 6, descarregar o catalisador para o recipiente de mistura 13 através de uma segunda conduta 7.

Preferencialmente, cada conduta 6, 7 é equipada com válvulas doseadoras 9 que permitem a alimentação de um caudal controlado de catalisador para o recipiente de mistura 3. Estas válvulas são, preferencialmente, proporcionadas a jusante das linhas de ligação 8. A diferença de pressão entre o recipiente de armazenamento 2 e o recipiente de mistura 3 fornece a força motriz para alimentar o catalisador ao recipiente de mistura.

As válvulas doseadoras 9 permitem a transferência de um volume predeterminado de catalisador para o recipiente de mistura 3. Deste modo, cada uma das condutas 6, 7 são proporcionadas, preferencialmente, com uma porta 24, que pode ser ligada para ser inundada com diluente. Preferencialmente, a referida porta é proporcionada a jusante das válvulas 9.

Numa forma de realização preferida, as válvulas doseadoras 9 são válvulas de retenção de esfera ou "shot feeder". A FIG. 2 ilustra uma montagem de válvula de retenção de esfera adequada para utilização no presente aparelho. No entanto, é claro que também podem ser utilizados outros tipos de válvulas de acordo com a presente invenção. Com referência à Fig. 2, está representada uma forma de realização preferida de um válvula que inclui um corpo 16, tendo uma entrada 17 e uma saída 18, um membro 19, contendo uma câmara doseadora 20, que é rotativa dentro do corpo 16 para comunicação com a entrada 17 e saída 18 em, pelo menos, duas posições, um êmbolo em forma de bola 21, que se move com um movimento alternativo dentro da câmara 20 à medida que o membro 20 é girado. O mecanismo de funcionamento de tal válvula envolve

uma sequência de carregamento, accionamento da válvula e descarga de um volume específico de suspensão de catalisador de um recipiente de armazenamento 2 para um recipiente de mistura 3. Durante o funcionamento, quando a válvula toma uma primeira posição, uma quantidade fixa de suspensão concentrada flui pela entrada 17 e enche a câmara 20 no interior da válvula 9. A referida quantidade é libertada para o recipiente de mistura 3 quando a válvula é accionada para uma segunda posição. Deste modo, a válvula 9 dispensa um volume fixo de suspensão concentrada proveniente do recipiente de armazenamento 2.

Em mais pormenor, o mecanismo de acção desta válvula de retenção de esfera 9 especial é o seguinte. A válvula 9 é carregada ou cheia com um volume predeterminado de uma mistura de catalisador e diluente quando numa primeira posição. Periodicamente, esta válvula de retenção de esfera é accionada para uma segunda posição e este volume da mistura é descarregado da válvula para dentro do recipiente de mistura 3. A válvula de retenção de esfera 9 é, então, recarregada ou cheia novamente com o volume predeterminado da mistura em preparação para o accionamento de volta à primeira posição onde o segundo volume de mistura é descarregado da válvula 9 para dentro do recipiente de mistura 3. O fluxo da suspensão concentrada do recipiente de armazenamento 2 para o recipiente de mistura 3 é, deste modo, conseguido pelo funcionamento cíclico da válvula de doseamento 9. O tempo do ciclo das válvulas determina o caudal de catalisador para o recipiente de mistura 3. Por exemplo, quando o tempo deste ciclo é aumentado, o caudal de catalisador diminui.

Devido ao alto grau de diluição e à utilização de bombas de membrana, o sistema de alimentação de catalisador do recipiente de armazenamento 2 para o recipiente de mistura 3 permite, de forma vantajosa, fornecer o catalisador a um caudal controlado para o recipiente de mistura 3. Além disso, o sistema de alimentação permite manter a concentração da suspensão de catalisador no recipiente de mistura 3 a um nível substancialmente constante, uma vez que o fluxo de catalisador regulado pela válvula 9 para o recipiente de mistura 3 é dependente da quantidade doseada (concentração) de catalisador e diluente no recipiente de mistura. Numa forma de realização preferida da invenção, a concentração de suspensão de catalisador no recipiente de mistura é mantida a um nível substancialmente constante. De acordo com a invenção, a proporção entre o diluente e o catalisador é controlada de forma adequada. Isto é permitido por meio do controlo adequado da alimentação de catalisador a partir do recipiente de armazenamento por meio do sistema de alimentação de catalisador e válvulas doseadoras 9, e por meio da libertação de uma quantidade adequada de isobutano no recipiente de mistura.

Os resíduos de catalisador podem ser enviados para um ou mais recipientes de descarga 28, que, preferencialmente, são proporcionados com os meios de agitação 25 e contêm óleo mineral para a neutralização e a eliminação dos resíduos. Preferencialmente, os recipientes de descarga são ligados por meio de condutas 29 às condutas de alimentação de catalisador 6 ou 7, a montante das válvulas doseadoras 9. Preferencialmente, o recipiente de descarga 28 está também ligado ao recipiente de mistura 3, para transferir resíduos de catalisador por meio de uma conduta 23. A

descarga é proporcionada com um recipiente aquecido, por exemplo, um invólucro de vapor, onde o isobutano é evaporado e enviado para destilação ou para a chama. A fim de evitar a transferência de fragmentos de catalisador ao transferir o isobutano evaporado, são proporcionados filtros de protecção com os recipientes de descarga 28. Os recipientes de descarga 28 são também proporcionados com um meio de controlo de pressão para controlar a pressão nos referidos recipientes. O resíduo de catalisador restante depois da evaporação do diluente é removido dos recipientes 28, de preferência por meio de um sistema de drenagem, proporcionado no fundo do recipiente 28 e o resíduo removido é descarregado em tambores e destruídos posteriormente.

De acordo com a presente invenção, o catalisador de metalloceno é transferido dos recipientes de armazenamento 2 para um recipiente de mistura 3. Uma corrente de isobutano é proporcionada para o recipiente de mistura 3 através de uma válvula que fica localizada, de forma operativa, nas condutas 6 e 7. Uma função adicional desta corrente é diluir a suspensão concentrada. O recipiente de mistura 3 pode ser operado seja quando cheio de líquido, ou não. De preferência, o recipiente de mistura 3 é operado cheio de líquido, uma vez que se houver uma interfase com azoto a suspensão de catalisador pode decantar ou colar nas paredes do recipiente.

Preferencialmente, a suspensão de catalisador de metalloceno é diluída num diluente hidrocarboneto no recipiente de mistura 3 a uma concentração entre 0,1 e 10% em peso. Mais preferencialmente, a suspensão é diluída num diluente hidrocarboneto a uma concentração compreendida

entre 0,1% e 4% em peso, mais preferida entre 0,1 e 1% e, ainda mais preferida, de 0,5% em peso. A preparação desta suspensão diluída tendo estas concentrações permite, de uma forma vantajosa, a utilização adicional das bombas de membrana 5 para injectar a suspensão no reactor 1, conforme descrito em mais pormenor adiante. O recipiente de mistura 3 é também proporcionado com um agitador 25 para manter a homogeneidade da suspensão.

A suspensão diluída de catalisador é removida do recipiente de mistura 3 através de uma ou mais condutas 4 e alimentada por estas condutas para um reactor de polimerização 1. Cada conduta 4 é proporcionada com uma bomba de membrana 5, que controla a transferência e a injecção da suspensão de catalisador de metalloceno para dentro dos reactores 1. Numa forma de realização particularmente preferida, os referidos meios de bombeamento são bombas de membrana. As condutas 4, preferencialmente, saem do recipiente de mistura 3 na direcção ascendente sob um ângulo, preferencialmente, superior a 10° e, mais preferencialmente, superior a 30°. Além disso, a conduta proporcionada a jusante dos meios de bombeamento 5 conduz a suspensão de catalisador na direcção descendente, sob um ângulo, preferencialmente, superior a 10°. Tal configuração melhora a acção dos meios de bombeamento 5 e também permite que se evite o entupimento dos meios de bombeamento 5, uma vez que, sob esta configuração, a suspensão tende a decantar distante das bombas 5, no caso das bombas 5 serem interrompidas ou paradas. No entanto, deve ser entendido que as condutas que se estendem na direcção descendente não são necessárias se puder ser conseguida uma suficiente inundação da conduta 4.

As condutas 4 são ainda proporcionadas com meios de inundaçāo de isobutano, seja na entrada 30, na saída 33 ou em ambos os lados das bombas de membrana 5, conforme ilustrado na FIG.1. Os meios de inundaçāo de isobutano 30, 33 permitem inundar isobutano através da conduta 4 e manter as condutas 4 e os meios de bombeamento 5 desentupidos. Preferencialmente, há uma inundaçāo contínua da conduta 4 a jusante da bomba de membrana 5 para o reactor 1 através do meio de inundaçāo de isobutano 33. A conduta 4 a montante da bomba 5 pode ser inundada de forma descontínua, através do meio de inundaçāo 30 com isobutano. Quando são proporcionadas condutas 4 diferentes para ligar o recipiente de mistura 3 ao reactor 1, de um modo geral, uma conduta tendo um meio de bombeamento 5 activo ficará operativa, enquanto as outras condutas 4 e os meios de bombeamento 5 não estarão operativos mas ficarão no modo de espera. Neste último caso, a conduta 4 a jusante da bomba 5, preferencialmente, será inundada com uma corrente adequada de diluente. A conduta 4 a montante da bomba 5 pode ser inundada de forma descontínua. Além disso, podem ser instaladas válvulas bidireccionais 31 nas condutas 4, com a finalidade de nunca interromper os meios de bombeamento 5.

É importante controlar, de forma correcta, o caudal do catalisador de metalloceno para o reactor e bombear a suspensão de catalisador para dentro do reactor a um caudal controlado e limitado. Um caudal inesperado para o reactor poderia conduzir a uma reacção descontrolada. Um fluxo flutuante para o reactor poderia conduzir a uma eficiência reduzida e flutuações na qualidade do produto. Deste modo, numa forma de realização particularmente preferida, os caudais da bomba de injecção 5 são controlados pela

actividade do reactor 1. Preferencialmente, o referido reagente é a concentração de monómero, isto é, etileno, no reactor. No entanto, deve ficar claro que as bombas de membrana são também controláveis em função da concentração de outros reagentes, tais como, por exemplo, as concentrações de comonómero ou hidrogénio no reactor. Por meio da utilização das bombas de membrana 5 a invenção proporciona um bom controlo de fluxo de catalisador. Em particular, o caudal de catalisador de metaloceno para os reactores é controlado ajustando o curso e/ou a frequência das bombas de membrana. Além disso, os caudais da bomba são controlados pela concentração de etileno no reactor. No caso da concentração de etileno ser alta no reactor, mais catalisador será adicionado ao reactor e vice-versa. Deste modo, são levadas em consideração as variações na taxa de polimerização do etileno e a taxa de produção real e as propriedades do produto não flutuam, de forma significativa. São levadas em consideração as variações na taxa de polimerização do etileno e podem ser obtidas reacções de polimerização sob condições óptimas de alimentação de catalisador.

No início do funcionamento da forma de realização acima descrita de um aparelho de acordo com a invenção, são realizados os seguintes passos subsequentes. Em primeiro lugar, o recipiente de mistura 3 e as condutas proporcionadas sob as válvulas 9 são cheias com o diluente isobutano. Em seguida, os recipientes de armazenamento e as condutas 6 e as linhas de ligação 8, proporcionadas a montante das válvulas 9 são fornecidas com isobutano. Subsequentemente, as válvulas 9 são logo postas em funcionamento, quando depois da inundação para o reactor 1

é aberto e o catalisador é injectado através das condutas 4 no reactor.

Numa outra forma de realização, a invenção relaciona-se com um aparelho para preparar e fornecer catalisador a um reactor de polimerização compreendendo

um recipiente (de armazenamento) adequado para conter a suspensão concentrada de catalisador compreendendo partículas sólidas de catalisador suspensas num óleo mineral,

um recipiente tampão para diluir a referida suspensão de catalisador a uma concentração adequada para utilização numa reacção de polimerização, o referido recipiente tampão estando em ligação com o referido recipiente (de armazenamento) por meio de uma ou mais condutas para transferir a suspensão concentrada de catalisador do referido recipiente (de armazenamento) para o recipiente tampão e sendo proporcionado com uma ou mais condutas adequadas para transferir a suspensão diluída de catalisador do referido recipiente tampão para o referido reactor,

uma bomba proporcionada em cada uma das condutas para transferir a suspensão de catalisador do referido recipiente para o referido recipiente tampão e uma bomba de membrana proporcionada em cada uma das referidas condutas para transferir a suspensão diluída de catalisador do referido recipiente tampão para o referido reactor.

A forma de realização acima referida de um aparelho de acordo com a presente invenção é particularmente adequada para ser utilizada para tipos diferentes de catalisadores, por exemplo, os catalisadores do tipo crómio, metaloceno, bem como os catalisadores Ziegler-Natta e, em particular, para o catalisador que é proporcionado como partículas sólidas suspensas num óleo mineral.

A presente forma de realização de um aparelho de acordo com a invenção permite transferir a suspensão concentrada de catalisador do recipiente de armazenamento para o recipiente tampão antes de alimentar a suspensão ao reactor. Deste modo, noutra forma de realização preferida, é proporcionado um aparelho de acordo com a invenção, em que uma bomba é proporcionada na conduta para transferir a suspensão concentrada de catalisador do recipiente de armazenamento para o recipiente tampão que, preferencialmente, comprehende uma bomba de cavidade progressiva. Tal tipo de bomba é particularmente adequado para bombear quantidades significativas de sólidos, por exemplo, as partículas sólidas de catalisador em óleo mineral.

Além disso, a presente invenção proporciona um aparelho que permite ajustar o fluxo do catalisador para o referido reactor em função da reacção de polimerização no referido reactor. Deste modo, noutra forma de realização preferida, a bomba proporcionada na conduta para transferir a suspensão diluída de catalisador do referido recipiente tampão para o referido reactor comprehende uma bomba de membrana. Tais bombas têm a vantagem de que as mesmas permitem o controlo do caudal de catalisador. Além disso, tais bombas podem, em particular, ser reguladas em função

da concentração de um reagente no referido reactor. Por meio de um mecanismo de retorno, as bombas de membrana são capazes de serem ajustadas e de afinarem o caudal de catalisador para o reactor em função da concentração de um reagente no referido reactor.

Além disso, o presente aparelho tem a vantagem de poder ser utilizado para lotes diferentes de catalisador. O aparelho não necessita ser substituído todas as vezes que um novo recipiente comercial compreendendo o catalisador é conectado ao sistema.

Conforme mencionado acima, a presente forma de realização de um aparelho de acordo com a invenção é particularmente adequada para ser utilizada para tipos diferentes de catalisadores, por exemplo, os catalisadores do tipo crómio, metalloceno, bem como Ziegler-Natta. Esta forma de realização da invenção será descrita, no entanto, aqui adiante, com referência a um método e aparelho para fornecer um catalisador Ziegler-Natta, em particular um catalisador de tetracloreto de titânio ( $TiCl_4$ ) para um reactor de polimerização, em que é polimerizado o etileno. Como co-catalisador para o catalisador Ziegler-Natta, é feita referência a um catalisador de tri-isobutil alumínio. No entanto, deve ficar claro que o presente aparelho também pode ser aplicado a outros tipos de catalisadores e co-catalisadores, conforme indicado acima.

Com referência à FIG. 3, está ilustrada uma forma de realização preferida de um aparelho de acordo com a presente invenção. De um modo geral, o aparelho de acordo com a invenção compreende um recipiente 2 para receber o catalisador em suspensão em óleo e um recipiente tampão 3

para preparar e armazenar a suspensão diluída de catalisador a uma concentração adequada para utilização numa reacção de polimerização. A suspensão concentrada de catalisador é transferida do recipiente 2 para o recipiente tampão 3 através de uma ou mais condutas 40 por meio das bombas 50, enquanto a suspensão diluída de catalisador é continuamente transferida do recipiente tampão 3 para o reactor através de uma ou mais condutas 4 por meio das bombas 5. Os pormenores de construção de válvulas, bombas, etc., foram omitidos nos desenhos a título de clareza, estando na especialidade da técnica fornecer os mesmos.

De acordo com a presente invenção, o catalisador Ziegler-Natta  $TiCl_4$  é proporcionado como uma suspensão de partículas sólidas num óleo mineral ou hexano, ou heptano num tambor disponível comercialmente. Pode também ser fornecido na forma seca. O catalisador pode ser transferido para um recipiente 2 a partir deste tambor comercial. De acordo com uma forma de realização, o catalisador pode ser proporcionado de tais tambores comerciais para o recipiente 2 por meio de transferência pneumática de azoto ou por meio da gravidade. A concentração de catalisador no recipiente 2 pode ser ajustada por meio da adição de óleo mineral; alternativamente, podem ser utilizados outros hidrocarbonetos.

De um modo geral, a pressão no recipiente 2 pode compreender, aproximadamente, entre 7 e 16 bar. A suspensão no recipiente 2 é referida como sendo uma suspensão "concentrada" ou "pesada", uma vez que contém uma quantidade proporcionalmente alta de sólidos do catalisador em partículas. Tal concentração, preferencialmente, varia

de 10 a 50% em peso e, ainda mais preferido, de 20 a 40% em peso.

De acordo com uma forma de realização preferida, o catalisador Ziegler-Natta concentrado é transferido do recipiente 2 para o recipiente tampão 3, em que o catalisador é diluído a uma concentração adequada para utilização no reactor de polimerização. Deste modo, o recipiente tampão 3 é proporcionado com meios 34 para fornecer um diluente adequado ao referido recipiente tampão 3. O catalisador concentrado fornecido ao recipiente tampão 3 através da conduta 4 é diluído pelo diluente fornecido através da conduta 34 para obter a suspensão diluída de catalisador no recipiente tampão 3. O recipiente tampão 3 pode ser operado, seja quando cheio de líquido, ou não. De preferência, o recipiente de mistura 3 é operado cheio de líquido, uma vez que se houver uma interfase com azoto a suspensão de catalisador pode colar nas paredes do recipiente ou decantar.

Quando se utiliza o  $TiCl_4$  como catalisador, pode-se utilizar hidrocarbonetos, tais como hexano ou isobutano para diluir o catalisador e para obter a suspensão diluída de catalisador. No entanto, uma desvantagem importante da utilização de hexano como diluente para preparar o catalisador é que uma porção de hexano, de um modo geral, acaba no produto polimérico final, o que é indesejável. Por outro lado, o isobutano é mais fácil para manipular, purificar e reutilizar no processo de polimerização do que o hexano. Por exemplo, uma vez que no processo de polimerização de etileno, o isobutano é aplicado como diluente na reacção, o isobutano utilizado como diluente para o catalisador pode, facilmente, ser reutilizado no

processo de polimerização. Deste modo, numa forma de realização preferida, o isobutano é utilizado como diluente para o catalisador  $TiCl_4$ . De um modo geral, o isobutano está presente na forma de gás à temperatura ambiente e à pressão atmosférica. A fim de obter-se o isobutano líquido para preparar a suspensão diluída de catalisador, o recipiente tampão 3 é, preferencialmente, operado a níveis de pressão compreendidos entre 8 e 17 bar, e, preferencialmente, a níveis de pressão compreendidos entre 4 e 5 bar. A pressão no recipiente tampão 3, preferencialmente, é inferior à pressão no reactor, a fim de evitar fuga de catalisador do recipiente tampão para o reactor.

Antes de transferir o catalisador Ziegler-Natta do recipiente 2 para o recipiente tampão 3, o isobutano é admitido no recipiente 3. O recipiente 3 é proporcionado com um sistema de entrada 34 para o fornecimento deste diluente. O recipiente 2 e o recipiente tampão 3 são agitados por meio de um meio de agitação ou mistura 25 proporcionado no referido recipiente para manter a homogeneidade da suspensão concentrada e diluída de catalisador, respectivamente. O recipiente tampão 3, preferencialmente, é grande bastante para conter uma suspensão suficiente de catalisador e grande bastante para que uma capacidade de recipiente diária seja equivalente ao tempo para preparar um novo lote. Isto permite assegurar a produção contínua e a disponibilidade do catalisador na reacção de polimerização. Alternativamente, pode ser proporcionado um segundo recipiente 2 para preparar um novo lote.

A suspensão no recipiente tampão 3 é referida como a suspensão "diluída", uma vez que a mesma contém uma quantidade proporcionalmente baixa de sólidos de catalisador em partículas. A suspensão diluída tem uma concentração compreendida entre 0,1 e 10% em peso, e, preferencialmente, compreendida entre 0,1 e 5% em peso e, ainda mais preferencialmente, entre 0,5 e 4% em peso. A preparação da suspensão diluída de catalisador tendo estas concentrações permite, de forma vantajosa, a utilização adicional de bombas de diafragma 5 para injectar a suspensão diluída de catalisador no reactor 1, conforme descrito adiante em mais pormenor.

A transferência do catalisador Ziegler-Natta do recipiente 2 para o recipiente tampão 3, preferencialmente, é realizada através de uma ou mais condutas 40. Para a transferência do catalisador Ziegler-Natta do recipiente 2 para o recipiente tampão 3, é proporcionada uma bomba 50 em cada conduta 40. Numa forma de realização preferida, a referida bomba 50 compreende uma bomba que é adequada para bombeiar líquidos com quantidades significativas de sólidos, por exemplo, partículas sólidas em petróleo bruto, o que, por outro lado, facilmente danificaria os tipos mais comuns de sistemas de bombeamento de êmbolo de poços de petróleo. Exemplos de bombas deste tipo são geralmente conhecidas como bombas Moineau ou bombas de cavidade progressiva e estão disponíveis comercialmente. Tais bombas de cavidade progressiva funcionam no princípio de Moineau, que tem por base o encaixe geométrico entre o elemento giratório (rotor) e o elemento estacionário (estator). O ajuste com aperto entre o rotor e o estator cria uma série de câmaras vedadas chamadas cavidades. A acção de bombeiar é conseguida pelo rotor a girar excentricamente dentro do estator. O

fluído entra na cavidade formada na entrada e progride no interior daquela cavidade para a saída. O resultado é um deslocamento positivo, fluxo não pulsatório que é directamente proporcional à velocidade da bomba. Isto permite que a bomba de cavidade progressiva leve o material a uma ampla gama caudais de pequenas injecções a um fluxo contínuo.

Conforme representado na FIG. 3, preferencialmente, as condutas 40 saem do recipiente 2 na direcção ascendente sob um ângulo, preferencialmente, superior a  $10^\circ$  e, mais preferencialmente, superior a  $30^\circ$ . Além disso, as condutas 40 proporcionadas a jusante do meio de bombeamento 50 conduzem a suspensão de catalisador, preferencialmente, na direcção descendente, sob um ângulo, preferencialmente, superior a  $10^\circ$ . Tal configuração melhora a acção da bomba 50 e também permite evitar o entupimento da bomba 50, uma vez que, sob esta configuração, a suspensão concentrada de catalisador tende a decantar distante das bombas 50, no caso das bombas 50 serem interrompidas ou paradas.

Preferencialmente, as condutas 40 são ainda proporcionadas com um amortecedor de pulsação, válvulas de segurança e meios de inundação com isobutano 300, 333 seja na entrada, na saída ou em ambos os lados das bombas de suspensão 50, conforme ilustrado na FIG. 3. Os meios de inundação com isobutano 300, 330 permite inundar o diluente isobutano pelas condutas 40 e manter as condutas 40 e as bombas 50 desentupidas. Pode-se proporcionar meios de medição de fluxo nas condutas 300, 330, para injectar o isobutano. Quando são proporcionadas condutas 4 diferentes para conectar o recipiente 2 ao recipiente tampão 3, de um modo geral, uma conduta tendo uma bomba activa 50 ficará

operativa, enquanto as outras condutas 40 e as bombas 50 não estarão operativas, mas serão mantidas no modo de espera.

Preferencialmente, a suspensão concentrada é injectada com o controlo da proporção de diluente isobutano para catalisador no recipiente tampão para ter-se uma concentração constante de suspensão no recipiente tampão. Além disso, as condutas 40 podem ser ainda proporcionadas com meios de medição de fluxo para medir facilmente o caudal da suspensão concentrada de catalisador nas condutas 40. A proporção de catalisador para diluente é controlada, de forma adequada, e ajustada controlando a velocidade da bomba 50 e medindo a densidade do diluente isobutano.

Os resíduos de catalisador podem ser enviados pela conduta 37, que é proporcionada com uma válvula 39, a um ou mais recipientes de descarga 38, que, preferencialmente, são proporcionados com meios de agitação e contêm óleo mineral para neutralização e eliminação dos resíduos. Preferencialmente, o referido recipiente de descarga 38 é maior do que o recipiente tampão 3. No caso da preparação de um catalisador inadequado, estes podem ser esvaziados dos recipientes 3 para estes recipientes de descarga 38. O recipiente de descarga 38, preferencialmente, é um recipiente aquecido, tendo um invólucro de vapor, onde o diluente, isto é, o isobutano, é evaporado. O invólucro de vapor é preferido, para libertar isobutano. O diluente evaporado é enviado para destilação ou para a chama. A fim de evitar a transferência de fragmentos de catalisador ao transferir o diluente evaporado, são proporcionados filtros de protecção com os recipientes de descarga 38. Os recipientes de descarga 38 são também proporcionados com um

meio de controlo de pressão para controlar a pressão nos referidos recipientes. O resíduo de catalisador restante depois da evaporação do diluente é removido dos recipientes 38, de preferência, por meio de um sistema de drenagem, proporcionado no fundo do recipiente 38 e o resíduo removido é descarregado em tambores e destruídos posteriormente.

A suspensão diluída de catalisador Ziegler-Natta é subsequentemente transferida do recipiente tampão 3 para o reactor 1, através de uma ou mais condutas 4. Preferencialmente, as condutas 4 têm um diâmetro interno compreendido entre 0,3 e 2 cm, e, preferencialmente, entre 0,6 e 1 cm. Cada conduta 4 é proporcionada com uma bomba 5, que controla a transferência e a injecção da suspensão diluída de catalisador Ziegler-Natta para dentro dos reactores 1. Numa forma de realização particularmente preferida, as referidas bombas são bombas de diafragma.

Conforme representado na FIG. 3, preferencialmente, as condutas 4 saem do recipiente tampão 3 na direcção ascendente sob um ângulo, preferencialmente, superior a  $10^\circ$ , e, mais preferencialmente, superior a  $30^\circ$ . Além disso, a conduta 4 proporcionada a jusante da bomba 5 conduz a suspensão diluída de catalisador na direcção descendente, sob um ângulo, preferencialmente, superior a  $10^\circ$ . Tal configuração melhora a acção da bomba 5 e também permite que se evite o entupimento da bomba 5, uma vez que, sob esta configuração, a suspensão diluída de catalisador tende a decantar distante das bombas 5, no caso das bombas 5 serem interrompidas ou paradas.

As condutas 4 são ainda proporcionadas com um amortecedor de pulsação, válvulas de segurança e meios de inundaçāo com isobutano 30, 33 seja na entrada, na saída ou em ambos os lados das bombas de diafragma 5. Os meios de inundaçāo com isobutano 30, 33 permitem inundar o diluente isobutano pelas condutas 4 e manter as condutas 4 e as bombas 5 desentupidas. Preferencialmente, há uma inundaçāo contínua da conduta 4 a jusante da bomba de membrana 5 para o reactor 1 pelos meios de inundaçāo com isobutano. A conduta 4 a montante da bomba 5 pode ser inundada continuamente, pelos meios de inundaçāo com isobutano. Quando são proporcionadas condutas 4 diferentes para conectar o recipiente tampão 3 ao reactor 1, de um modo geral, uma conduta tendo uma bomba activa 5 ficará operativa, enquanto as outras condutas 4 e as bombas 5 não estarão operativas, mas serão mantidas no modo de espera. Neste último caso, a conduta a jusante da bomba 5, preferencialmente, será inundada com uma corrente adequada de diluente. A conduta 4 a montante da bomba 5 pode ser inundada de forma descontínua.

A fim de reduzir o risco de fuga, o catalisador deve ser armazenado a uma pressão mais baixa do que o reactor que, de um modo geral, é compreendida à volta de 43 bar, por exemplo, armazenado no recipiente tampão 3 a, aproximadamente, 6-16 bar. A pressão nas condutas 4 a jusante das bombas 5, preferencialmente, é compreendida entre 45 e 65 bar. Esta pressão elevada, em comparação com os valores de pressão no recipiente 2 e no recipiente tampão 3, é necessária a fim de levar o catalisador diluído sob pressão suficiente para dentro do reactor.

É importante controlar de forma correcta o fluxo de catalisador para o reactor e bombear a suspensão de catalisador para dentro do reactor a um fluxo controlado e limitado. Um fluxo inesperado para o reactor poderia levar a uma reacção descontrolada. Um fluxo flutuante para o reactor poderia conduzir a uma eficiência reduzida e flutuações na qualidade do produto. Deste modo, numa forma de realização particularmente preferida, os caudais da bomba de injecção 5 são controlados pela actividade do reactor 1. As bombas, em particular, podem ser controladas em função da concentração de um reagente no referido reactor. Preferencialmente, o referido reagente é a concentração de monómero, isto é, o etileno, no reactor. No entanto, deve ficar claro que as bombas de membrana podem ser controladas também em função da concentração dos outros reagentes, tais como, por exemplo, as concentrações de comonómero ou hidrogénio no reactor. Em particular, o caudal do catalisador para os reactores é controlado ajustando o tempo e/ou a frequência das bombas de diafragma. Além disso, os caudais da bomba são controlados pela concentração de etileno no reactor. No caso da concentração de etileno ser alta no reactor, será adicionado mais catalisador ao reactor e vice-versa. Deste modo, são levadas em consideração as variações na taxa de polimerização do etileno e a taxa de produção real e propriedades do produto não flutuam de forma significativa.

Numa outra forma de realização, o aparelho de acordo com a presente invenção é ainda proporcionado com um sistema de distribuição de co-catalisador, para pôr uma quantidade adequada de co-catalisador em contacto com a suspensão de catalisador durante um período de tempo adequado antes de fornecer a referida suspensão de

catalisador ao referido reactor. Preferencialmente, quando se utiliza um catalisador de metalloceno, o tri-isobutil alumínio é utilizado como co-catalisador.

Com referência à FIG. 1 ou à FIG. 3, o sistema de distribuição de co-catalisador 11 também pode compreender dois recipientes de armazenamento de co-catalisador, onde o co-catalisador é preparado e armazenado. Um recipiente pode estar em ligação com a conduta 4 para proporcionar o co-catalisador a esta.

Os resíduos de co-catalisador podem ser enviados a um recipiente de descarga, que, preferencialmente, é proporcionado com um meio de agitação e contém óleo mineral para neutralização e eliminação. A descarga é proporcionada com um recipiente aquecido, por exemplo, um invólucro de vapor, onde o isobutano é evaporado e enviado para destilação ou para a chama.

De um modo geral, os co-catalisadores são proporcionados em tambores comerciais. Num recipiente de armazenamento do sistema de distribuição de co-catalisador 11, o co-catalisador TIBAL é proporcionado, de um modo geral, numa solução de hexano ou heptano, mas também pode ser proporcionado na forma pura. O co-catalisador TIBAL é transferido do recipiente de armazenamento através de uma conduta 12 de injeção de co-catalisador, na conduta 4, que liga o recipiente de mistura 3 com o reactor. A conduta 12 intercepta a conduta 4, a jusante das bombas de diafragma 5 e a montante do reactor 1. No caso de ser ainda proporcionado nas condutas 4 um meio de medição de fluxo 10, a conduta 12 de alimentação de co-catalisador,

preferencialmente, intercepta a conduta 4, a jusante do referido medidor de fluxo 10 e a montante do reactor 1.

O tempo de contacto entre o catalisador Ziegler-Natta/metaloceno e o co-catalisador TIBAL e a proporção entre o catalisador Ziegler-Natta/metaloceno e o co-catalisador TIBAL tem uma influência importante sobre a granulometria, mas também sobre a actividade do produto de polimerização final. Por meio da utilização dum co-catalisador TIBAL, pode-se obter partículas de polietileno maiores por meio de actividade. Além disso, o pré-contacto do co-catalisador TIBAL com o catalisador melhora a densidade aparente e a eficiência de decantação do polietileno preparado no reactor de polimerização. De acordo com a invenção, uma quantidade adequada do co-catalisador TIBAL é injectada nas condutas 4, a jusante das bombas de diafragma 5, antes de entrar nos reactores 1.

No caso do co-catalisador TIBAL ser injectado nas condutas 4, o ponto da injecção é a uma distância do reactor, permitindo um certo tempo de pré-contacto com o catalisador antes do mesmos ser fornecido ao reactor. A fim de ter um tempo de pré-contacto suficiente, preferencialmente, entre 5 segundos e 1 minuto, entre a suspensão de catalisador de metaloceno e o co-catalisador TIBAL, cada conduta 4 é proporcionada com um recipiente de contacto 13, preferencialmente, a jusante do ponto de injecção do sistema de distribuição de co-catalisador, para aumentar o tempo de contacto do referido co-catalisador com a referida suspensão de catalisador nas condutas 4. Estes recipientes de contacto 13 podem ser agitados, ou não. Numa outra forma de realização preferida, as condutas 4 têm um diâmetro interno compreendido entre 0,3 e 2 cm, e,

preferencialmente, compreendido entre 0,6 e 1 cm, enquanto o diâmetro dos recipientes de contacto 12 é compreendido, preferencialmente, entre 1 e 15 cm e preferencialmente, entre 6 e 9 cm.

Além disso, em várias formas de realização de um aparelho de acordo com a invenção, são proporcionadas condutas 4, as quais são ainda proporcionadas com um meio de medição 10, para medir facilmente o caudal do catalisador nas condutas 4. Estes meios de medição de fluxo 10, preferencialmente, são meios de medição de fluxo com um medidor Coriolis. Os meios 10 podem ser proporcionados entre o recipiente de mistura 3 e as bombas de membrana 5, ou a jusante dos referidos meios de bombeamento 5. Preferencialmente, os referidos meios 10 são proporcionados a montante da conduta 11 de injecção de co-catalisador. Preferencialmente, a suspensão é injectada em controlo de proporção de diluente isobutano para catalisador. A proporção de catalisador para diluente é controlada e ajustada, de forma adequada, controlando a velocidade da bomba 5 e medindo a densidade do diluente isobutano. Os medidores Coriolis 10 podem medir o fluxo e a densidade da suspensão de catalisador à saída do recipiente de mistura 3 e determinar, de forma indirecta, a concentração de sólidos suspensos. Existe uma correlação para estimar a concentração de sólidos suspensos com base na densidade da suspensão, na densidade do fluido transportador e na densidade da partícula sólida.

Noutra forma de realização, os meios de medição 10, e, preferencialmente, os meios de medição de fluxo com medidor Coriolis, também podem ser proporcionados nas condutas 40 entre o recipiente de armazenamento 2 e o

recipiente de mistura 3, isto é, a jusante ou a montante das bombas de membrana 50 nestas condutas 40.

Noutra forma de realização, a suspensão de catalisador é injectada sob um caudal controlado para dentro do reactor. As condutas 4 para transferir a suspensão de catalisador para dentro do reactor são equipadas com uma ou mais válvulas, de preferência, válvulas de pistão 22. As válvulas de pistão 22 são capazes de vedar o orifício através do qual a conduta 4 é ligada ao reactor 1. Quando se utiliza condutas 4 diferentes para transferir a suspensão de catalisador para um reactor, apenas numa conduta 4 as bombas bombeiam, de forma activa, a suspensão de catalisador para o reactor, enquanto nas outras condutas 4 as bombas não estão activas e as condutas, de preferências, são inundadas com isobutano.

Por razões de brevidade e clareza, não foram incluídos nesta descrição e desenhos associados, os equipamentos auxiliares convencionais, tais como as bombas, as válvulas adicionais e os outros equipamentos do processo, uma vez que os mesmos não desempenham qualquer papel na explicação da invenção. Além disso, também não foram ilustrados os dispositivos de medição e controlo adicionais, que, tipicamente, seriam utilizados num processo de polimerização.

Fica claro, pela presente descrição, que os números e as dimensões das diferentes partes do aparelho de acordo com a presente invenção relacionam-se com o tamanho dos reactores de polimerização e podem ser alterados em função dos tamanhos dos reactores.

Noutra forma de realização preferida, por funcionamento de acordo com a presente invenção, todas as linhas, recipientes, bombas, válvulas, etc., podem ser mantidas livres de entupimento por meio de inundaçāo ou purga com azoto ou diluente, isto é, isobutano. Deve ser entendido que, onde necessário, estão disponíveis meios de inundaçāo e purga de linhas, no dispositivo de acordo com a invenção, com a finalidade de evitar entupimento ou bloqueio.

Deve ser entendido pela presente invenção que todos os valores de pressāo indicados sāo valores de pressāo preferidos, os quais, de um modo geral, podem desviar-se dos valores de pressāo indicados com aproximadamente,  $\pm 1$  bar. Ficará evidente pela presente descrição que todos os valores indicados nos recipientes, condutas, etc., sāo valores que sāo inferiores ao valor de pressāo no reactor de polimerização.

Noutra forma de realização preferida, deve ser entendido que todas as linhas ou condutas aplicadas de acordo com a presente invenção podem ser proporcionadas, quando necessário, com meios de medição de fluxo.

O aparelho de acordo com a invenção pode ser aplicado para alimentar um único reactor de polimerização. Numa forma de realização preferida, o aparelho de acordo com a invenção é aplicado para alimentar um reactor de polimerização consistindo em dois reactores do tipo "loop" cheios de líquido, compreendendo um primeiro e um segundo reactor ligados em série por meio de uma ou mais colunas de decantação do primeiro reactor ligada pela descarga da suspensão do primeiro reactor para o segundo reactor. Tais

reactores ligados em série são particularmente adequados para a preparação de polietileno bimodal. O presente aparelho pode ser aplicado para ambos os reactores. O número de condutas 4 pode ser dividido entre o primeiro e o segundo reactor. É também possível utilizar dois ou mais aparelhos de acordo com a invenção, por exemplo, quando são utilizados dois ou mais catalisadores diferentes. Numa forma de realização preferida, o aparelho de acordo com a invenção pode ser utilizado num reactor de um "loop", conforme representado na FIG. 4 ou num reactor de "loop" duplo, conforme representado na FIG. 5.

A FIG. 4 representa um reactor de um "loop" 100, que consiste numa pluralidade de tubos 104 interligados. As secções verticais dos segmentos do tubo 104, preferencialmente, são proporcionadas com revestimento isolante térmico 105. O calor da polimerização pode ser extraído por meio de água de arrefecimento a circular nestes revestimentos do reactor. Os reagentes são introduzidos dentro do reactor 100 pela linha 107. O catalisador, opcionalmente em conjunto com um co-catalisador ou agente de activação, é injectado no reactor 100, conforme ilustrado pelas setas 108 por uma ou mais bombas, tais como a bomba de fluxo axial 101. A bomba pode ser accionada por um motor eléctrico 102. Conforme utilizado neste contexto, o termo "bomba" inclui qualquer dispositivo desde accionamento de compressão, elevação da pressão de um líquido por meio de, por exemplo, um pistão ou conjunto de impulsores giratórios 103. O reactor 100 é ainda proporcionado com uma ou mais colunas de decantação 109 ligadas aos tubos 104 do reactor 100. As colunas de decantação 109, preferencialmente, são proporcionadas com uma válvula de isolamento 110. Estas válvulas 110 são

abertas sob condições normais e podem ser fechadas, por exemplo, para isolar uma coluna de decantação do funcionamento. Além disso, as colunas de decantação podem ser proporcionadas com uma saída de produto ou válvulas de descarga 111. A válvula de descarga fica descarregada de suspensão de polímero, quando está totalmente aberta. A suspensão de polímero decantada nas colunas de decantação 109 pode ser removida por meio de uma ou mais linhas de recuperação de produto 113, por exemplo, para uma zona de recuperação de produto.

A FIG. 5 representa um reactor de "loop" duplo 100/116, compreendendo dois reactores de "loop" único 100 e 116, que estão interligados em série. Ambos os reactores 100, 116 consistem numa pluralidade de tubos 104 interligados. A vertical 111 pode ser qualquer tipo de válvula, que pode permitir segmentos contínuos ou periódicos dos segmentos do tubo 104 são, preferencialmente, proporcionados com um revestimento térmico 105. Os reagentes são introduzidos nos reactores 100 pela linha 107. O catalisador, opcionalmente em conjunto com um co-catalisador ou agente de activação, é injectado no reactor 100 ou 116 por meio da conduta 106. A suspensão de polimerização é circulada, de forma direccional, por todos os reactores do tipo "loop" 100, 116, conforme ilustrado pelas setas 108 por meio de uma ou mais bombas, tais como a bomba de fluxo axial 101. As bombas podem ser accionadas por meio de um motor eléctrico 102. As bombas podem ser proporcionadas com um conjunto de impulsores giratórios 103. Os reactores 100, 116 são ainda proporcionados com uma ou mais colunas de decantação 109 ligadas aos tubos 104 dos reactores 100, 116. As colunas de decantação 109, preferencialmente, são proporcionadas com

uma válvula de isolamento 110. Além disso, as colunas de decantação podem ser proporcionadas com uma saída de produto ou válvulas de descarga 111. A jusante da válvula 111 na saída das colunas de decantação 109 do reactor 100, é proporcionada uma válvula de três saídas 114 que permite transferir a suspensão de polímero decantada nas colunas de decantação 109 para o outro reactor 116, por meio da linha de transferência 112. A linha de transferência 112 liga a válvula de três saídas 114, proporcionada na saída da coluna de decantação 109 dum reactor 100, com a entrada no outro reactor 116, onde, de preferência, é proporcionada uma válvula de êmbolo 115. A suspensão de polímero decantada nas colunas de decantação 109 do reactor 116 pode ser removida por meio de uma ou mais linhas de recuperação de produto 113, por exemplo, para uma zona de recuperação de produto.

A presente invenção relaciona-se ainda com métodos para optimizar o fornecimento de uma suspensão de catalisador a um reactor de polimerização, em que é preparado o polietileno, e, preferencialmente, o polietileno bimodal.

Numa forma de realização, a presente invenção relaciona-se com um método para controlar a injecção de suspensão de catalisador num reactor de polimerização 1, onde é preparado o polietileno, o referido catalisador consistindo em catalisador sólido, preferencialmente, um catalisador de metalloceno, definido conforme descrito acima, num diluente hidrocarboneto, preferencialmente, o isobutano. No entanto, é evidente que o presente método é também adequado para controlar a injecção de suspensão de catalisador de crómio num reactor de polimerização 1. O

método compreende os passos subsequentes de: a) proporcionar o catalisador sólido e um diluente hidrocarboneto num ou mais recipientes de armazenamento 2, de tal modo que uma suspensão de catalisador seja obtida no referido recipiente 2, b) transferir a referida suspensão de catalisador do referido recipiente de armazenamento 2 para um recipiente de mistura 3, onde a referida suspensão de catalisador é diluída para obter-se uma concentração adequada para utilização numa reacção de polimerização, e c) bombear a referida suspensão diluída de catalisador a um caudal controlado desde o referido recipiente de mistura 3 para o referido reactor de polimerização 1 através de uma ou mais condutas 4, por meio de uma bomba de membrana 5, proporcionada em cada uma das referidas condutas 4. Tal método é particularmente adequado para optimizar o fornecimento de catalisador de metalloceno ou de crómio a um reactor de polimerização 1.

De acordo com uma forma de realização preferida, conforme ilustrado na FIG. 1, o método compreende transferir a referida suspensão de catalisador de um recipiente de armazenamento 2 para um recipiente de mistura 3 a um caudal controlado, controlando a proporção entre o diluente e o catalisador no recipiente de mistura 3. O controlo do caudal é possibilitado proporcionando um sistema de alimentação de catalisador para alimentar a suspensão de catalisador desde o recipiente de armazenamento 3 até o recipiente de mistura 3 que compreende uma conduta 6, 7, ligada ao referido recipiente 2 e válvulas doseadoras 9, preferencialmente, válvulas de retenção de esfera ou "shot feeder" na referida conduta 6, 7. O fluxo de catalisador desde o recipiente de armazenamento 2 até o recipiente de mistura 3 é regulado

pelas válvulas 9 e é dependente da quantidade doseada (concentração) de catalisador e diluente no recipiente de mistura 3. A proporção entre o diluente e o catalisador é controlada de forma adequada. Isto é permitido por meio do controlo adequado da alimentação de catalisador a partir do recipiente de armazenamento 2 por meio do sistema de alimentação de catalisador e válvulas doseadoras 9, e por meio da libertação de uma quantidade adequada de isobutano no recipiente de mistura 3 através das condutas 24. A quantidade de diluente isobutano também pode ser controlada utilizando a concentração de catalisador determinada da medição de densidade medida pelo medidor Coriolis 10.

Numa outra forma de realização, conforme ilustrado na FIG. 3, a presente invenção relaciona-se com um método para optimizar o fornecimento de catalisador a um reactor de polimerização 1, compreendendo os passos de a) transferir a suspensão concentrada de catalisador de um recipiente 2 para um recipiente tampão 3, a referida suspensão concentrada de catalisador compreendendo partículas sólidas de catalisador suspensas num óleo mineral, b) diluir a referida suspensão de catalisador no referido recipiente tampão 3 fornecendo um diluente adequado no referido recipiente tampão 2, de modo que seja obtida a suspensão diluída de catalisador tendo uma concentração adequada para utilização numa reacção de polimerização, e c) transferir a referida suspensão diluída de catalisador do referido recipiente tampão 3 para o referido reactor 1 a um caudal adequado. Tal método é particularmente adequado para optimizar o fornecimento do catalisador Ziegler-Natta  $TiCl_4$  a um reactor de polimerização 1, de modo que o catalisador Ziegler-Natta  $TiCl_4$  seja proporcionado num recipiente comercial 2 e transferido para um recipiente 3 como uma

solução de partículas sólidas num óleo mineral. Os métodos de acordo com a presente invenção compreendem o passo de transferir a suspensão concentrada de catalisador de um recipiente 2 para um recipiente tampão 3 através das condutas 40 proporcionadas com bombas 50, preferencialmente, bombas de cavidade progressiva.

Numa outra forma de realização preferida, os métodos de acordo com a invenção compreendem diluir a suspensão de catalisador a uma concentração adequada com diluente hidrocarboneto, preferencialmente o isobutano, no recipiente de mistura 3 a uma concentração compreendida entre 0,1 e 10% em peso e, mais preferido, tendo uma concentração compreendida entre 0,1 e 5% em peso e, ainda mais preferido, entre 0,5 e 4% em peso. Por exemplo, a suspensão é diluída num diluente hidrocarboneto a uma concentração compreendida entre 0,1 e 4% em peso e, mais preferido, entre 0,1% e 1,0% em peso e, ainda mais preferido, de 0,5% em peso. A preparação da suspensão diluída tendo estas concentrações, permite também, de uma forma vantajosa, a utilização das bombas de membrana (bombas de diafragma) 5 para injectar a suspensão no reactor 1. A utilização de tais bombas permite, de forma vantajosa, controlar de uma forma precisa e adequada o fluxo da injecção de suspensão de catalisador no reactor. A quantidade de diluente isobutano pode ser controlada utilizando a concentração de catalisador determinada pela medição da densidade pelo medidor Coriolis 10.

Em ainda outra forma de realização, os métodos de acordo com a invenção compreendem diluir a suspensão de catalisador a uma concentração adequada com diluente hidrocarboneto, preferencialmente o isobutano, injectando o

referido diluente nas condutas que ligam o recipiente de armazenamento 2 com o recipiente de mistura 3. De acordo com esta forma de realização, a suspensão concentrada de catalisador é diluída enquanto é transferida do recipiente de armazenamento para um recipiente de mistura, onde o catalisador diluído é mantido e, opcionalmente, diluído adicionalmente.

Noutra forma de realização, os métodos de acordo com a invenção compreendem controlar o caudal da suspensão de catalisador para o reactor 1 determinando a concentração de um reagente no referido reactor 1. Preferencialmente, o referido reagente tem a concentração do monómero, isto é, o etileno, no reactor. No entanto, deve ficar claro também que a determinação de outros reagentes, tais como, por exemplo, o comonómero ou as concentrações do diluente no reactor está compreendida no âmbito da presente invenção. Do ponto de vista prático, este mecanismo é obtido proporcionando cada conduta para transferir e fornecer a suspensão de catalisador do recipiente tampão para o reactor com uma bomba de membrana que seja capaz de ser ajustada e de regular o fluxo de catalisador em função da concentração de um reagente no referido reactor.

Em certos casos, pode ser necessário ou vantajoso pôr o catalisador em contacto com um co-catalisador, conforme indicado acima. Deste modo, a presente invenção proporciona ainda métodos que compreendem o passo de pôr um co-catalisador em contacto com a referida suspensão de catalisador antes de fornecer a referida suspensão de catalisador ao referido reactor. Os presentes métodos proporcionam uma melhor contacto e a formação de uma mistura de co-catalisador-catalisador do que no caso quando

o co-catalisador é fornecido directamente a um reactor. O fornecimento de uma mistura adequada de co-catalisador-catalisador ao reactor proporciona um nível mais controlado e mais uniforme de reactividade de polimerização no reactor. Além disso, o pré-contacto entre o catalisador e o co-catalisador influencia, de forma positiva, a granulometria do produto de polimerização final e melhora a densidade aparente e a eficiência de decantação do polietileno preparado no reactor de polimerização. Tais métodos também permitem controlar, de forma mais precisa, a proporção da injeção de co-catalisador-catalisador.

Numa forma de realização preferida, os métodos compreendem pôr um co-catalisador, de preferência um co-catalisador conforme definido acima, em contacto com a referida suspensão diluída de catalisador presente nas condutas 4. O sistema de distribuição de co-catalisador 12, compreende, preferencialmente, pelo menos, um recipiente de armazenamento e uma conduta 11 que intercepta a conduta 4, conforme ilustrado na FIG. 1 e FIG. 3. Noutra forma de realização preferida, os métodos compreendem ainda aumentar o tempo de contacto e o pré-contacto do referido co-catalisador com a referida suspensão de catalisador nas condutas 4, aumentando, localmente, o volume das referidas condutas 2. O pré-contacto entre o catalisador e o co-catalisador influencia, de forma positiva, a granulometria do produto de polimerização preparado no reactor de polimerização. Durante o processo de activação, se uma quantidade excessiva de co-catalisador entrar em contacto com a partícula de catalisador, a actividade catalítica não é apenas reduzida, mas pode, de facto, resultar em dano. Os presentes métodos também permitem, de forma vantajosa, controlar de uma forma mais precisa a proporção da injeção

de catalisador/co-catalisador. Ao aumentar localmente o volume das condutas, obtém-se um melhor pré-contacto entre o co-catalisador e o catalisador. O aumento local do volume é obtido proporcionando um recipiente de contacto 13 em cada conduta 4. Os referidos recipientes 13 têm um diâmetro que é consideravelmente maior do que o diâmetro das condutas 4.

Noutra forma de realização preferida, a presente invenção proporciona métodos para fornecer, de forma contínua, a suspensão de catalisador do recipiente tampão 3 para o reactor 1, através das condutas 4 a um caudal adequado. A presente invenção proporciona métodos que permitem fornecer o catalisador, de forma contínua, a um reactor, sem interrupção do fluxo do catalisador. Por meio deste mecanismo, é assegurado o fornecimento contínuo de suspensão de catalisador para um reactor, sem flutuações relevantes, o que aumenta a eficiência da reacção de polimerização no reactor.

Em ainda outra forma de realização preferida, a invenção relaciona-se com métodos em que o caudal de catalisador para o reactor é medido de forma precisa, através da medição do caudal de líquido, utilizando meios de medição, tais como, de preferência, os meios de medição de fluxo com medidor Coriolis.

A presente invenção também se relaciona com a utilização de um aparelho de acordo com a presente invenção para preparar e optimizar o fornecimento de um catalisador Ziegler-Natta, em que é preparado o polietileno e, preferencialmente, o polietileno bimodal.

A presente invenção também se relaciona com a utilização de um aparelho de acordo com a presente invenção para preparar e optimizar o fornecimento de um catalisador de metalloceno, em que é preparado o polietileno e, preferencialmente, o polietileno bimodal.

A presente invenção também se relaciona com a utilização de um aparelho de acordo com a presente invenção para preparar e optimizar o fornecimento de um catalisador de crómio a um reactor de polimerização, em que é preparado o polietileno e, preferencialmente, o polietileno bimodal.

### **Exemplos**

A presente invenção é ilustrada pelo exemplo a seguir, de uma produção num reactor do tipo "loop" duplo em escala comercial. Para o exemplo comparativo foi utilizado um sistema de alimentação e controlo convencionais de catalisador. A utilização da presente invenção permite que o reactor de polimerização seja operado a densidades de suspensão mais elevadas com menos variação do que com controlo de alimentação de catalisador convencional. Os desvios padrão mais baixos indicam que a presente invenção possibilita um controlo melhorado do processo de polimerização e, deste modo, uma consistência de produto mais elevada.

Tabela 1

		Exemplo	Exemplo comparativo
Densidade da suspensão no reactor	kg/m <sup>3</sup>	547 ± 3	531 ± 6
Fluxo de etileno	kg/hr	3461 ± 23	3855 ± 16
Concentração de etileno no reactor	% em peso	6,3 ± 0,1	6,6 ± 0,3
Fluxo da suspensão de catalisador	kg/hr	70,6 ± 1,9	91,0 ± 2,8
Concentração da suspensão de catalisador	% em peso	0,35 ± 0,01	0,46 ± 0,05

Lisboa, 31 de Maio de 2007

## **REIVINDICAÇÕES**

1. Aparelho para preparar e fornecer uma suspensão de catalisador a um reactor de polimerização, em que é preparado o polietileno, compreendendo
  - um ou mais recipientes de armazenamento (2) para conter a suspensão de catalisador concentrada consistindo em partículas sólidas de catalisador suspensas num diluente hidrocarboneto ou num óleo mineral,
  - um recipiente de mistura (3) para conter a suspensão diluída de catalisador de uma concentração adequada para utilização numa reacção de polimerização, sendo ligado aos referidos recipientes de armazenamento (2) por meio de uma ou mais condutas para transferir a referida suspensão de catalisador dos referidos recipientes de armazenamento (2) para o referido recipiente de mistura (3), e sendo proporcionado com uma ou mais condutas para transferir a suspensão diluída de catalisador do referido recipiente de mistura (3) para o referido reactor (1), e
  - uma ou mais condutas (4), que ligam o referido recipiente de mistura (3) a um reactor de polimerização para transferir a referida suspensão diluída de catalisador do referido recipiente de mistura (3) para o referido reactor (1), de modo que cada conduta é equipada com uma bomba de membrana (5) para bombear a referida

suspensão para o referido reactor (1), que pode ser controlado em função da concentração de um reagente no referido reactor (1).

2. Aparelho de acordo com a reivindicação 1, em que uma ou mais condutas para transferir a suspensão de catalisador dos referidos recipientes de armazenamento (2) para o referido recipiente de mistura (3) compreendem meios de injecção de diluente.
3. Aparelho de acordo com a reivindicação 1 ou 2, em que as referidas uma ou mais condutas para transferir a suspensão de catalisador dos referidos recipientes de armazenamento (2) para o referido recipiente de mistura (3) compreendem uma primeira conduta (6) para transferir a referida suspensão de catalisador de um primeiro recipiente de armazenamento (2) para um recipiente de mistura (3) que é intermutável com uma segunda conduta (7) para transferir a referida suspensão de catalisador de um segundo recipiente de armazenamento (2) para um recipiente de mistura (3) através das linhas (8) que ligam os referidos primeiros meios (6) com os referidos segundos meios (7).
4. Aparelho de acordo com qualquer das reivindicações anteriores, em que as referidas condutas (6, 7) para transferir a referida suspensão de catalisador de um recipiente de armazenamento (2) para um recipiente de mistura (3), são proporcionadas, cada uma, com uma válvula doseadora (9), proporcionada a jusante das linhas de ligação (8).

5. Aparelho de acordo com a reivindicação 1 ou 2, em que das referidas uma ou mais condutas para transferir a suspensão de catalisador do referido recipiente de armazenamento (2) para o referido recipiente de mistura (3) compreendem uma bomba (50).
6. Aparelho de acordo com a reivindicação 5, em que a referida bomba (50) proporcionada em cada conduta para transferir a suspensão concentrada de catalisador do referido recipiente de armazenamento (2) para o recipiente de mistura (3) compreende uma bomba de cavidade progressiva.
7. Aparelho de acordo com qualquer das reivindicações 1 a 6, que compreende ainda meios de medição de fluxo (10) para medir o caudal de catalisador proporcionado na referida conduta (4) para transferir a suspensão diluída de catalisador do referido recipiente de mistura (3) para o referido reactor (1).
8. Aparelho de acordo com qualquer das reivindicações 1-2 e 5-7, que compreende ainda meios de medição de fluxo (10) para medir o caudal de catalisador proporcionado na referida conduta para transferir a suspensão de catalisador do referido recipiente de armazenamento (2) para o referido recipiente de mistura (3).
9. Aparelho de acordo com qualquer das reivindicações anteriores, que compreende ainda um sistema de alimentação de co-catalisador, para pôr uma quantidade adequada de co-catalisador em contacto com a suspensão de catalisador antes de injectar a referida suspensão de catalisador no referido reactor, o referido sistema

compreendendo um recipiente de armazenamento de co-catalisador (11) e uma conduta (12) conectada ao mesmo para transferir o referido co-catalisador.

10. Aparelho de acordo com qualquer das reivindicações anteriores, em que a referida conduta (4) é proporcionada com um recipiente de contacto (13) para intensificar o tempo de contacto do referido co-catalisador com a referida suspensão de catalisador na referida conduta (4).
11. Aparelho de acordo com qualquer das reivindicações 1-10, em que o referido reactor de polimerização (1) é adequado para preparar polietileno, e, preferencialmente, para preparar polietileno bimodal.
12. Aparelho de acordo com qualquer das reivindicações 1-4, 7 e 9-11, em que o referido catalisador é um catalisador de metalloceno, preferencialmente, suportado.
13. Aparelho de acordo com qualquer das reivindicações 1-2 e 5-11, em que o catalisador é um catalisador Ziegler-Natta tendo a fórmula geral  $MX_n$ , em que M é um composto de metal de transição seleccionado do grupo IV a VII, em que X é um halogéneo, e em que n é a valência do metal.
14. Aparelho de acordo com qualquer das reivindicações 1-13, em que o referido co-catalisador é um composto organo-alumínio, sendo, opcionalmente, halogenado, tendo a fórmula geral  $AlR_3$  ou  $AlR_2Y$ , em que R é um alquilo tendo 1-16 átomos de carbono e R pode ser o

mesmo ou diferente e, em que Y é hidrogénio ou um halogéneo.

15. Método para optimizar o fornecimento de um catalisador a um reactor de polimerização (1), em que é preparado o polietileno, compreendendo os passos de:

- proporcionar uma suspensão concentrada de catalisador consistindo em partículas sólidas de catalisador num diluente hidrocarboneto ou num óleo mineral num ou mais recipientes de armazenamento,
- diluir a referida suspensão concentrada de catalisador para obter uma concentração adequada para utilização numa reacção de polimerização, de modo que a referida suspensão de catalisador é diluída enquanto está a ser transferida do referido recipiente de armazenamento para um recipiente de mistura, onde é mantida a referida suspensão diluída de catalisador tendo uma concentração de sólidos catalisadores entre 0,1 e 10% em peso,
- opcionalmente, diluir, adicionalmente, a referida suspensão de catalisador no referido recipiente de armazenamento, e
- bombear a referida suspensão diluída de catalisador a um caudal controlado desde o recipiente de mistura (3) para o referido reactor (1) de polimerização através de uma ou mais condutas (4), por meio de uma bomba de membrana (5)

proporcionada em cada uma das referidas condutas (4).

16. Método de acordo com a reivindicação 15 para optimizar o fornecimento de uma suspensão de catalisador para um reactor (1), em que é preparado o polietileno bimodal.
17. Método de acordo com a reivindicação 15 ou 16, em que a referida suspensão de catalisador é diluída com um diluente hidrocarboneto.
18. Método de acordo com qualquer das reivindicações 15 a 17, compreendendo transferir a referida suspensão de catalisador do referido recipiente de armazenamento (2) para o referido recipiente de mistura (3) a um fluxo controlado por meio do controlo da proporção entre o diluente e o catalisador no recipiente de mistura (3).
19. Método de acordo com qualquer das reivindicações 15 a 18, compreendendo ainda pôr uma quantidade adequada de co-catalisar em contacto com a suspensão de catalisador antes de injectar a referida suspensão de catalisador no referido reactor.
20. Método de acordo com a reivindicação 19 compreendendo pôr um co-catalisador em contacto com a referida suspensão de catalisador presente na conduta (4).
21. Método de acordo com qualquer das reivindicações 19 ou 20, compreendendo intensificar o tempo de contacto do referido co-catalisador com a referida suspensão de

catalisador na conduta (4), aumentando localmente o volume da referida conduta (4).

22. Método de acordo com qualquer das reivindicações 15 a 21, compreendendo controlar o caudal da referida suspensão de catalisador do recipiente de mistura (3) para o reactor de polimerização (1) determinando a concentração de um reagente, preferencialmente, etileno, no referido reactor (1).
23. Método de acordo com qualquer das reivindicações 15 a 22, compreendendo fornecer, continuamente, a referida suspensão de catalisador do referido recipiente de mistura (3) para o referido reactor (1) através das condutas a um caudal adequado.
24. Método de acordo com qualquer das reivindicações 15 a 23, em que o referido catalisador é um catalisador de metalloceno, preferencialmente, suportado.
25. Método de acordo com qualquer das reivindicações 15 a 23, em que o referido catalisador é um catalisador Ziegler-Natta tendo a fórmula geral  $MX_n$ , em que M é um composto de metal de transição seleccionado do grupo IV a VII, em que X é um halogéneo, e em que n é a valência do metal.
26. Método de acordo com qualquer das reivindicações 15 a 25, em que o referido co-catalisador é um composto organo-alumínio, sendo opcionalmente, halogenado, tendo a fórmula geral  $AlR_3$  ou  $AlR_2Y$ , em que R é um alquilo tendo 1-16 átomos de carbono e R pode ser o

mesmo ou diferente e, em que Y é hidrogénio ou um halogéneo.

27. Utilização de um aparelho de acordo com qualquer das reivindicações 1-4, 7, 9-12 e 14 para preparar e optimizar o fornecimento de suspensão de catalisador de metalloceno num reactor de polimerização, em que é preparado o polietileno.
28. Utilização de um aparelho de acordo com qualquer das reivindicações 1-2, 5-11 e 13-14 para preparar e optimizar o fornecimento de um catalisador Ziegler-Natta a um reactor de polimerização (1), em que etileno, e, preferencialmente, polietileno bimodal, é preparado.

Lisboa, 31 de Maio de 2007

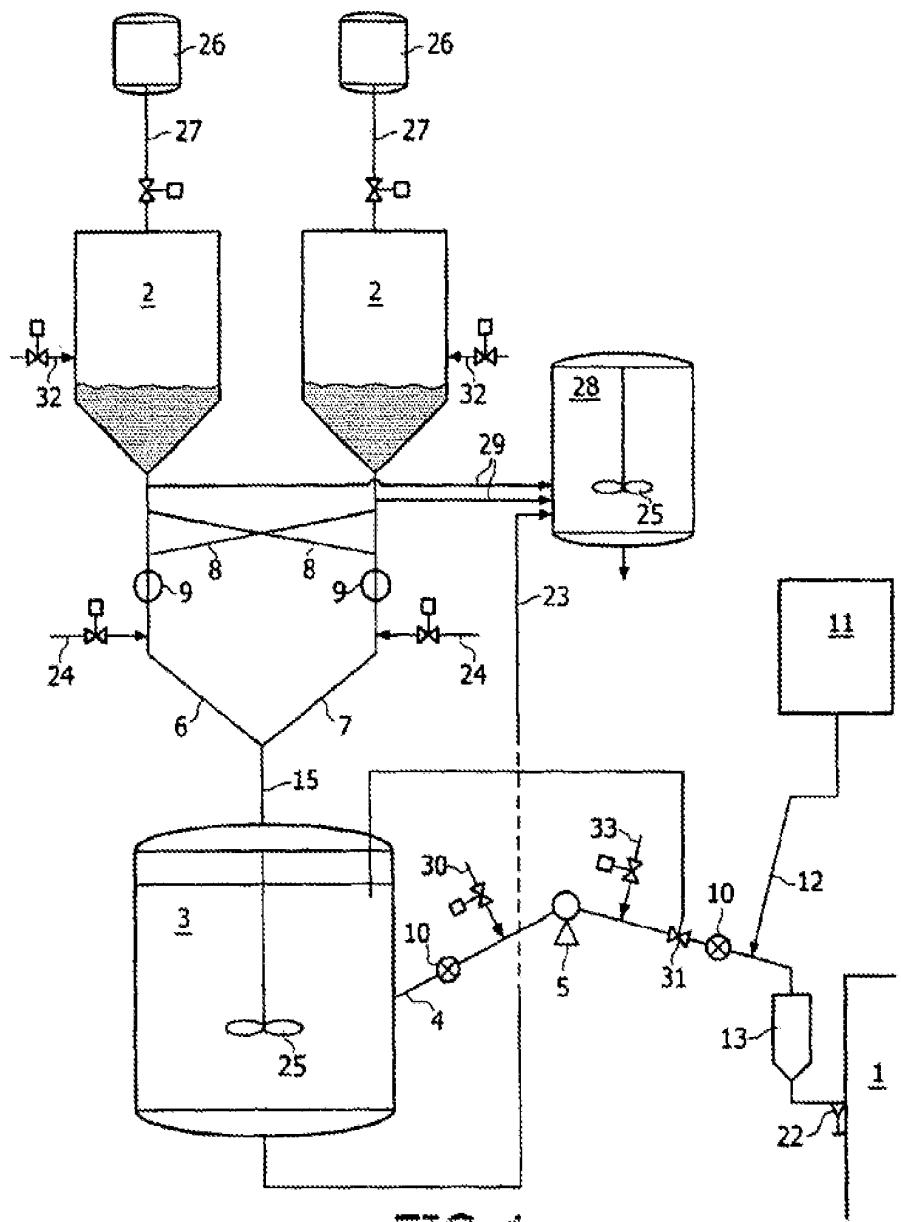


FIG. 1

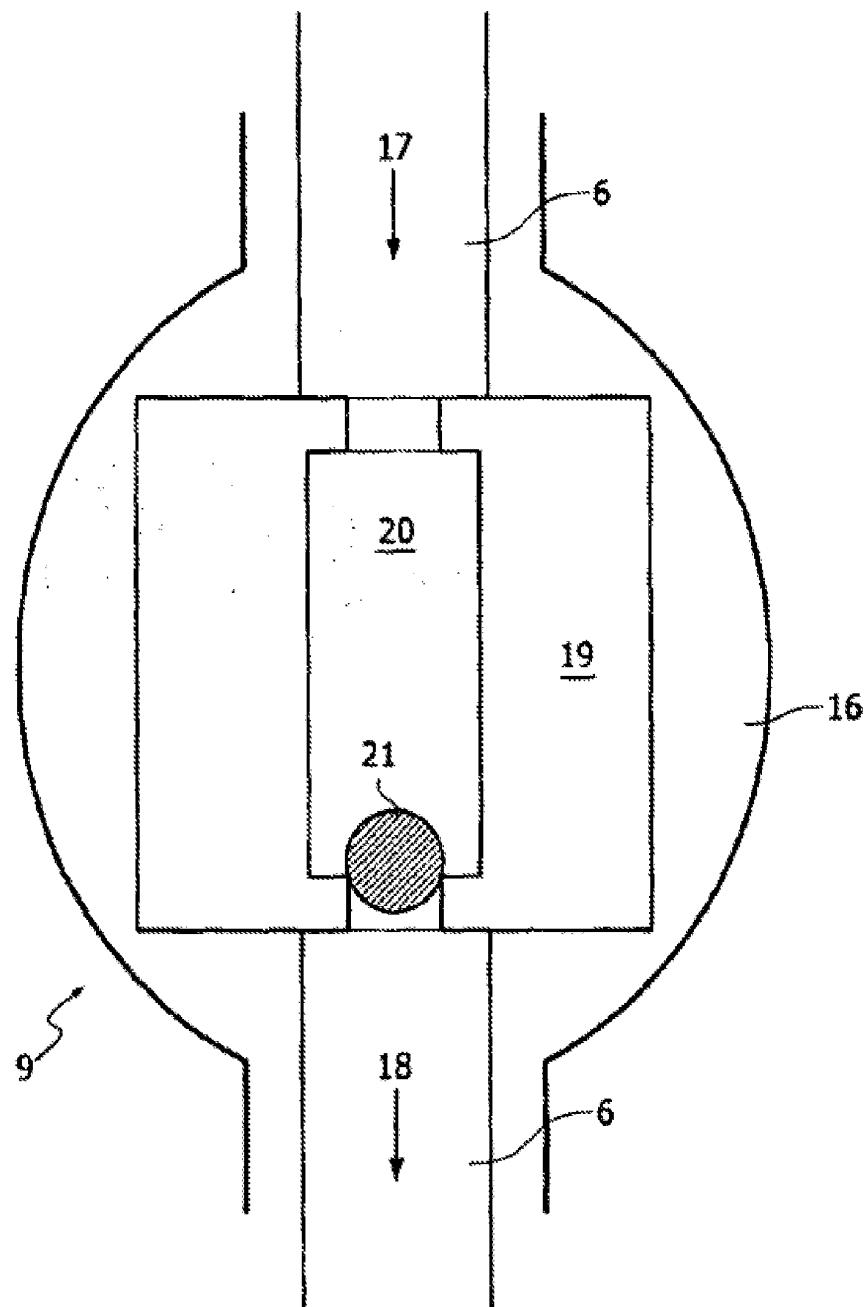


FIG. 2

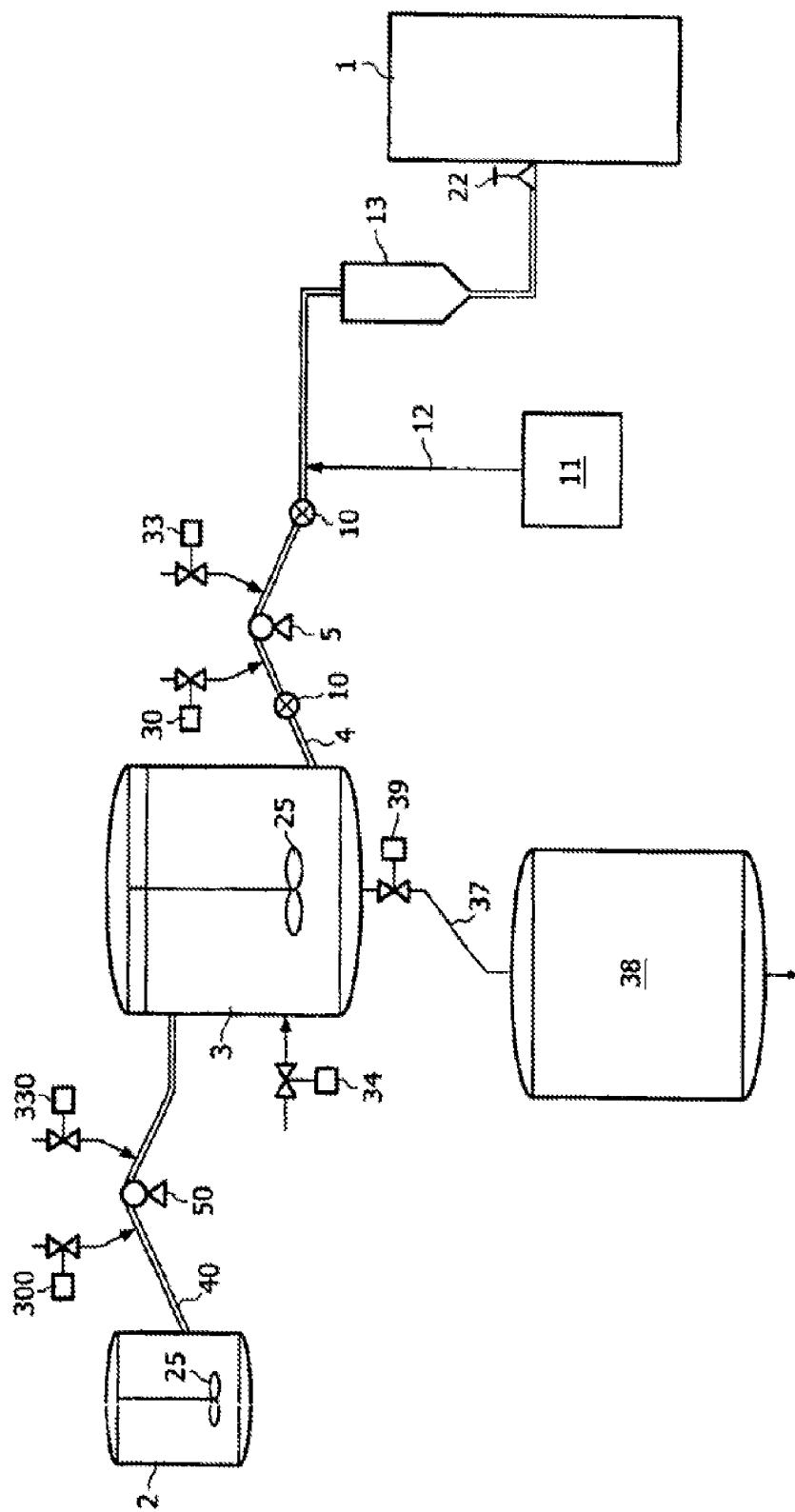


FIG. 3

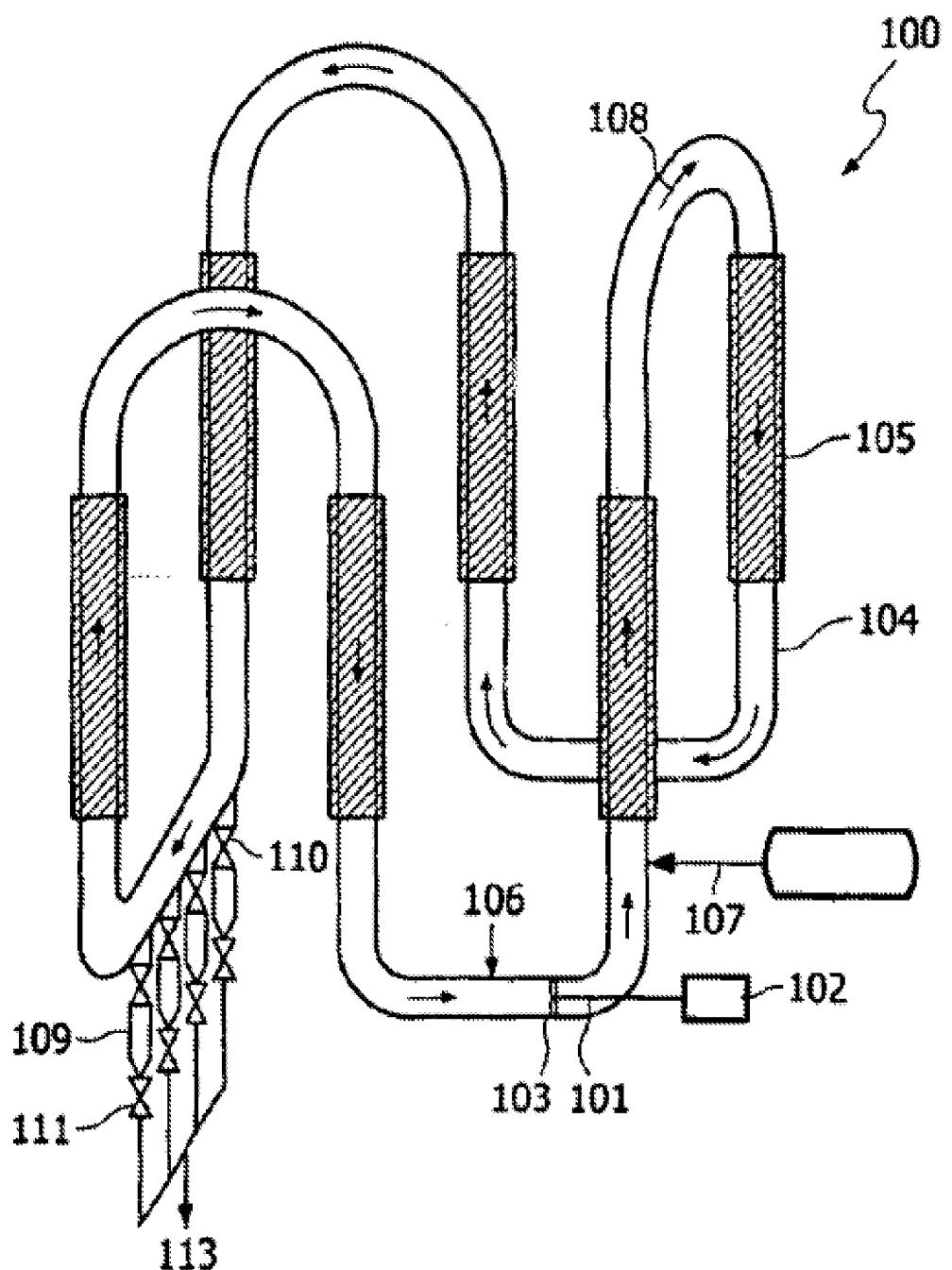


FIG. 4

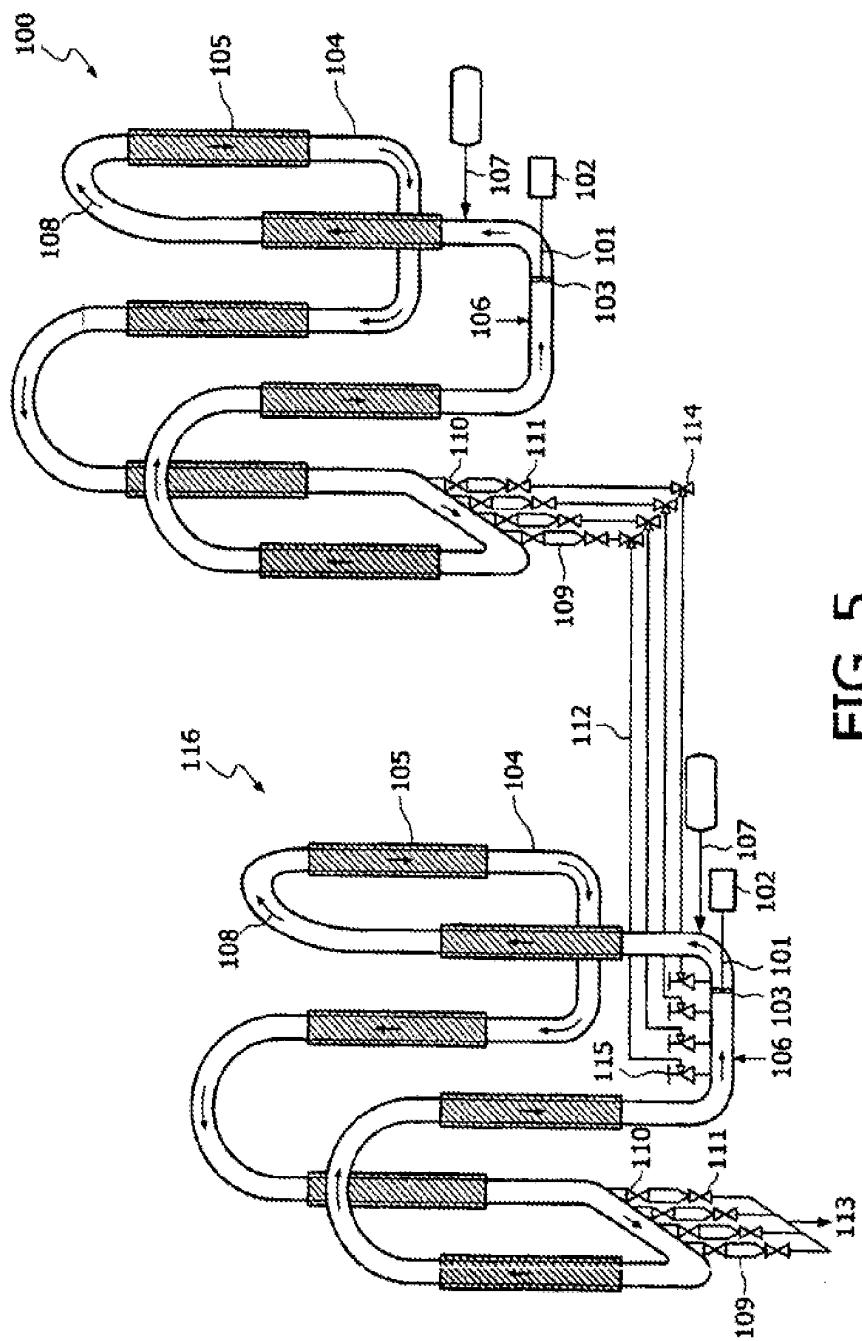


FIG. 5