



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

(21) **PI0712476-7 A2**

(22) Data de Depósito: 18/05/2007  
(43) Data da Publicação: 06/12/2011  
(RPI 2135)



(51) *Int.Cl.:*  
B01J 19/18  
B01J 19/24  
C08F 2/14  
C08F 10/00  
C08F 210/16

(54) **Título:** REATOR DE LAÇO PARA POLIMERIZAÇÃO

(30) **Prioridade Unionista:** 26/05/2006 EP 06252746.0, 26/05/2006 EP 06252747.8, 26/05/2006 EP 06252748.6

(73) **Titular(es):** Ineos Manufacturing Belgium NV

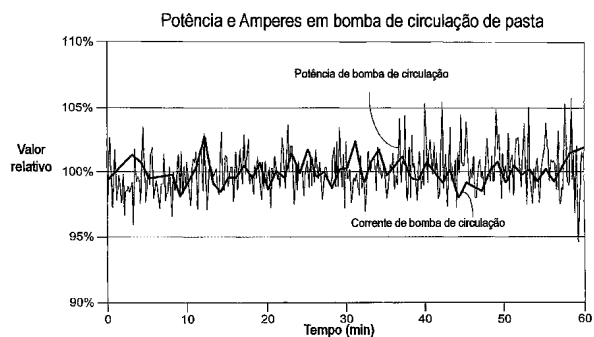
(72) **Inventor(es):** Brent R. Walworth, Daniel Marissal, Stephen Kevin Lee

(74) **Procurador(es):** Orlando de Souza

(86) **Pedido Internacional:** PCT GB2007001862 de 18/05/2007

(87) **Publicação Internacional:** WO 2007/138257 de 06/12/2007

(57) **Resumo:** REATOR DE LAÇO PARA POLIMERIZAÇÃO. Um processo o qual compreende a polimerização de um monômero de olefina em pelo menos um reator de laço tubular contínuo de um sistema de reator múltiplo, opcionalmente em conjunto com um comonômero de olefina, na presença de um catalisador de polimerização em um diluente para a produção de uma pasta que compreende um polímero de olefina particulado sólido e um diluente, onde o diâmetro interno médio de pelo menos 50% do comprimento total do reator de laço tubular contínuo é de pelo menos 700 mm.



**REATOR DE LAÇO PARA POLIMERIZAÇÃO**

A presente invenção concerne a uma polimerização de olefina em reatores de laço de fase de pasta, em particular sistemas de reator múltiplo.

5 A polimerização de fase de pasta de olefinas é bem conhecida, onde um monômero de olefina e um comonômero de olefina opcionalmente são polimerizados na presença de um catalisador em um diluente no qual o produto de polímero sólido é posto em suspensão e transportado.

10 Esta invenção está especificamente relacionada à polimerização em pelo menos um reator de laço de um sistema de reator múltiplo em que a pasta é circulada no reator tipicamente por meio de uma bomba ou de um agitador. Os reatores de laço pleno de líquido são particularmente bem  
15 conhecidos na técnica e são descritos, por exemplo, nas Patentes U.S. N° 3.152.872, 3.242.150 e 4.613.484.

Uma polimerização tipicamente é realizada em temperaturas na faixa de 50 a 125 °C e a pressões na faixa de 1 a 100 bara (de 0,1 a 10 MPa). O catalisador usado pode  
20 ser qualquer catalisador tipicamente usado para polimerização de olefina, tais como catalisadores de óxido de cromo, de Ziegler-Natta ou do tipo de metaloceno. A pasta de produto compreendendo polímero e diluente e, na maioria dos casos, um monômero e um comonômero de olefina  
25 pode ser descarregada de forma intermitente ou contínua, opcionalmente usando-se dispositivos de concentração tais como hidrociclones ou trechos de deposição para minimização da quantidade de fluidos retirados com o polímero.

Pelo menos um reator de laço de um sistema de reator  
30 múltiplo é de uma construção tubular contínua compreendendo

pelo menos duas, por exemplo, quatro seções verticais e pelo menos duas, por exemplo, quatro seções horizontais. O calor de polimerização tipicamente é removido usando-se uma troca indireta com um meio de resfriamento, preferencialmente água, em camisas que circundam pelo menos parte do reator de laço tubular. O volume de pelo menos um reator de laço de um sistema de reator múltiplo pode variar, mas, tipicamente, está na faixa de 10 a 120 m<sup>3</sup>, os reatores de laço da presente invenção sendo deste tipo genérico.

As capacidades de planta de reator de laço de escala comercial máximas aumentaram de forma permanente ao longo dos anos. A experiência de operação crescente ao longo das poucas últimas décadas levou a uma operação de concentrações crescentemente altas de pasta e monômero em laços de reação. O aumento nas concentrações de pasta tipicamente foi obtido com velocidades de circulação aumentadas obtidas, por exemplo, por uma altura hidrostática de bomba de circulação de reator mais alta ou por múltiplas bombas de circulação, conforme ilustrado na EP 432555 e na EP 891990. O aumento no carregamento de sólidos é desejável para aumento do tempo de residência de reator para um volume de reator fixo e também para redução do tratamento de diluente a jusante e das exigências de recirculação. A exigência de velocidade e altura hidrostática aumentadas, contudo, levou a tamanhos de projeto de bomba e complexidade crescentes, e os consumos de energia como as concentrações de pasta aumentam. Isto tem implicações de custo de capital e de operação.

Historicamente, uma velocidade de circulação

relativamente alta tipicamente tem sido mantida no laço de reação, de modo as e garantir boa distribuição térmica, de composição e de partículas através da seção transversal do reator, particularmente a evitação de deposição de sólidos, características de fluxo estável ou concentrações de sólido excessivas na parede de tubo, ao invés de uma perda de pressão / potência reduzida a minimizada no laço de polimerização.

Uma distribuição de seção transversal inadequada poderia levar a uma incrustação aumentada, a uma transferência de calor reduzida e uma produtividade de polarização reduzida e homogeneidade. A construção e o comissionamento de novas plantas comerciais são muito dispendiosos e, portanto, novos projetos buscam evitar ou minimizar mudanças nos parâmetros de operação que são vistos como aumentando o risco da operação bem sucedida da nova unidade.

De acordo com a presente invenção, é provido um processo que compreende uma polimerização em pelo menos um reator de laço de uma construção tubular contínua de um sistema de reator múltiplo de um monômero de olefina, opcionalmente em conjunto com um comonômero de olefina, na presença de um catalisador de polimerização em um diluente, para a produção de uma pasta compreendendo um polímero de olefina em partículas sólido e o diluente, onde o diâmetro interno médio de pelo menos 50% do comprimento total do reator é de pelo menos 70 mm e a concentração de sólidos no reator é de pelo menos 20% em volume, preferencialmente de 25% em volume, opcionalmente, onde pelo menos um reator de laço tem um volume de pelo menos 10, preferencialmente de

pelo menos 25 m<sup>3</sup>. Preferencialmente, pelo menos 30% em peso, mais preferencialmente mais de 40% em peso do polímero produzido no sistema de reator múltiplo é feito em pelo menos um reator de laço, onde o diâmetro interno médio  
5 de pelo menos 50% do comprimento total do reator é de pelo menos 700 mm.

Uma vantagem da presente invenção é que o consumo de energia específico (isto é, a energia consumida por peso unitário de polímero produzido) do reator de laço é  
10 reduzida enquanto se mantém um dado tempo de residência de reator e se evita uma incrustação de reator inaceitável. A invenção é especialmente vantajosa quando for desejado projetar e operar um reator em carregamentos de sólidos altos, quando tiver sido considerado previamente necessário  
15 usar o que agora se descobriu serem velocidades de circulação de laço excessivamente altas.

Esta invenção se refere a um método e a um aparelho para a polimerização contínua de olefinas, preferencialmente alfa mono olefinas, em uma zona de reação  
20 de laço fechado tubular alongada. A(s) olefina(s) é (são) continuamente adicionada(s) a e contatada(s) com um catalisador em um diluente de hidrocarboneto. O(s) monômero(s) se polimeriza(m) para a formação de uma pasta de polímero particulado sólido suspenso no meio ou diluente  
25 de polimerização.

Tipicamente, no processo de polimerização de pasta de polietileno, a pasta no reator compreenderá o polímero particulado, o(s) diluente(s) de hidrocarboneto, (co)monômero(s), um catalisador, terminadores de cadeia,  
30 tais como hidrogênio e outros aditivos de reator. Em

particular, a pasta compreenderá de 20 a 75, preferencialmente de 30 a 70 por cento em peso com base no peso total da pasta de polímero particulado e de 80 a 25, preferencialmente de 70 a 30 por cento em peso com base no peso total de pasta de meio de pasta, onde o meio de suspensão é a soma de todos os componentes fluidos no reator e compreenderá o diluente, um monômero de olefina e quaisquer aditivos; o diluente pode ser um diluente inerte ou pode ser um diluente reativo, em particular um monômero de olefina líquido; onde o diluente principal é um diluente inerte, o monômero de olefina compreenderá tipicamente de 2 a 20, preferencialmente de 4 a 10 por cento em peso da pasta.

A pasta é bombeada em torno do sistema de reação de laço de percurso sem fim relativamente liso em velocidades de fluido suficientes para (i) se manter o polímero em suspensão na pasta e (ii) manter a concentração de seção transversal aceitável e os gradientes de carregamento de sólidos.

Agora, foi descoberto que, para altos carregamentos de sólidos, as distribuições de concentração de pasta de seção transversal (conforme evidenciado por incrustação, variações de fluxo e/ou transferência de calor) podem ser mantidas em limites de operação aceitáveis, enquanto se aumenta o diâmetro interno do reator tubular acima do que é convencionalmente considerado como operativamente confiável para pelo menos um dos reatores de um sistema de reator múltiplo. Isto é ao contrário do que a pessoa versada na técnica acreditaria ser o caso à luz das condições de processo convencionais em que o diâmetro interno do reator

não é maior do que 600 mm e, tipicamente, é de em torno de 500 mm.

A concentração de sólidos na pasta em pelo menos um reator de laço preferencialmente é de pelo menos 20% em volume, mais preferencialmente de pelo menos 25% em volume e, o mais preferencialmente, de pelo menos 30% em volume, onde % em volume é  $[(\text{volume total da pasta} - \text{volume do meio de suspensão}) / \text{volume total da pasta}]$ . A concentração de sólidos medida como percentagem de peso, a qual é equivalente àquela medida como uma percentagem em volume, variará de acordo com o polímero produzido, mas, mais particularmente, de acordo com o diluente usado. Quando o polímero produzido é polietileno e o diluente é um alcano, por exemplo, isobutano, é preferido que a concentração de sólidos esteja acima de 30, em particular acima de 40% em peso, por exemplo, na faixa de 40 a 60, preferencialmente de 45 a 55% em peso, com base no peso total da pasta.

Nós descobrimos que uma operação de um processo de polimerização em um sistema de reator múltiplo em que pelo menos um dos reatores tem um diâmetro interno de mais de 700 mm - isto é, um reator de diâmetro maior do que é convencionalmente usado em polimerização de pasta - pode ser realizada sem quaisquer problemas significativos, particularmente com respeito a uma incrustação nas paredes do reator.

Preferencialmente, mais de 50% do comprimento total do reator de laço tem um diâmetro interno de mais de 750 mm, por exemplo, de mais de 850 mm, e, preferencialmente, entre 700 e 800 mm. É preferido que mais de 50%, em particular mais de 70%, por exemplo, mais de 85% do comprimento total

do reator tenha um diâmetro interno de mais de 700 mm, em particular de mais de 750 mm, por exemplo, entre 700 e 800 mm.

Uma vantagem em particular desta invenção é que altas  
5 concentrações de pasta em velocidades de circulação relativamente baixas e diâmetros de laço de reator relativamente altos podem ser usados. Assim sendo, o número de Froude no reator preferencialmente é mantido em ou abaixo de 30, por exemplo, na faixa de 24 a 0,5, mais  
10 preferencialmente de 20 a 1, particularmente na faixa de 15 a 2, com as faixas mais preferidas sendo de 10 a 3 ou de 9 a 2. O número de Froude é um parâmetro adimensional indicativo do equilíbrio entre as tendências à suspensão e à deposição das partículas em uma pasta. Ele provê uma  
15 medida relativa do processo de transferência de momento para a parede de tubo a partir de partículas, se comparado com o fluido. Valores mais baixos do número de Froude indicam interações mais fortes de partícula - parede (em relação a fluido - parede). O número de Froude (Fr) é  
20 definido como  $v^2/(g(s-1)D)$ , onde  $v$  é a velocidade média da pasta,  $g$  é a constante gravitacional,  $s$  é a gravidade específica do sólido no diluente e  $D$  é o diâmetro interno do tubo. A gravidade específica do polímero sólido, a qual é a relação do peso específico do polímero para o peso  
25 específico da água da água é baseada no peso específico recozido do polímero desgaseificado após ser substancialmente desvolatilizado e imediatamente antes de qualquer extrusão, conforme medido usando-se o método ISO1183A.

30 Foi descoberto que reatores podem ser projetados e

operados em uma perda de pressão específica por unidade de comprimento de reator e por massa de polímero e uma perda de pressão total para o laço menor do que ensinado conforme sendo requerido, particularmente em carregamentos de 5 sólidos altos e grandes diâmetros de reator. Esta invenção permite perdas de pressão de laço totais de menos de 1,3 bar (130 kPa), particularmente de menos de 1 bar (100 kPa), mesmo para taxas de produção de polímero acima de 25, mesmo acima de 45 toneladas por hora. É possível empregar uma ou 10 mais de uma bomba no laço, preferencialmente em uma ou mais seções horizontais; estas podem estar localizadas na mesma seção horizontal ou em seções diferentes. A bomba ou as bombas podem ser do mesmo diâmetro ou de diâmetro maior ou menor, preferencialmente do mesmo diâmetro que o diâmetro 15 interno da seção do reator em que a bomba ou as bombas estiverem localizadas. É preferível empregar uma bomba única e é um recurso da presente invenção que as exigências do número e da potência de bomba(s) sejam menos onerosas do que para processos convencionais.

20 O tamanho de reator tipicamente é de mais de 10 m<sup>3</sup>, usualmente de mais de 25 m<sup>3</sup> em particular de mais de 50 m<sup>3</sup>, por exemplo, de 75 a 200 m<sup>3</sup>, preferencialmente na faixa de 100 a 175 m<sup>3</sup>.

O uso de reatores de diâmetro interno mais alto para 25 pelo menos um reator de laço de um sistema de reator múltiplo, conforme estabelecido aqui permite que reatores, por exemplo, tendo volumes de mais de 80 m<sup>3</sup>, sejam construídos com uma relação de comprimento para diâmetro de reator de menos de 500, preferencialmente de menos de 400, 30 mais preferencialmente de menos de 250. Uma redução nona

relação de comprimento para diâmetro de reator minimiza os gradientes de composição em torno do laço de reação e permite taxas de produção de mais de 25 toneladas (por reator) por hora sejam obtidas com apenas um único ponto de  
5 introdução para cada reagente em torno do laço de reação. Alternativamente, é possível ter múltiplas entradas no reator de laço para reagentes (por exemplo, olefinas), catalisador ou outros aditivos.

Quando um sistema de reator é projetado para operar  
10 diferentes tipos de catalisador (por exemplo, Ziegler-Natta, cromo e/ou metaloceno) ou um sistema de catalisador em que a atividade ou a relação de produção requerida varia significativamente entre reatores sob regimes de operação diferentes, os reatores de reatores de volume igual  
15 tipicamente são usados de modo a acomodarem a faixa de grau inteira com flexibilidade máxima. A existência dessas dimensões de reator impostas externamente restringe a janela de operação disponível para cada reator, e, assim, a capacidade de equilibrar atividade de reator, qualidade de  
20 produto, rendimento e resfriamento em cada reator. Geralmente, é preferido que esses reatores tenham o mesmo diâmetro interno médio, sendo mais preferido que os reatores sejam construídos com as mesmas dimensões.

Em uma modalidade adicional da presente invenção, é  
25 preferido que o reator de laço tenha seções horizontais e verticais, e as seções verticais compreendem pelo menos 50%, preferencialmente pelo menos 60%, mais preferencialmente pelo menos 70% do comprimento total do reator.

30 Também é preferido que o intervalo de peso específico

das partículas em pó de polímero (definido como o valor absoluto da diferença de peso específico em  $\text{g/cm}^3$  entre o peso específico médio das partículas de polímero que saem do reator com o tamanho de partículas acima de D90 e o peso específico médio do material com tamanho de partículas  
5 abaixo de D10) esteja abaixo de 0,005, preferencialmente abaixo de 0,003, mais preferencialmente abaixo de 0,0026, o mais preferencialmente abaixo de 0,0023.

Assim sendo, um aspecto independente adicional da  
10 invenção provê um processo para controle de um processo de (co)polimerização de fase de pasta na presença de um catalisador de polimerização, caracterizado pelo fato de o referido processo compreender a manutenção do INTERVALO de peso específico das partículas em pó de polímero abaixo de  
15 0,005, preferencialmente abaixo de 0,003, mais preferencialmente abaixo de 0,0026, o mais preferencialmente abaixo de 0,0023.

Os valores de D são medidos por granulometria por peneiramento e são expressos em  $\mu\text{m}$ , e podem ser definidos  
20 conforme se segue:

D5: um valor abaixo do qual 5% em peso das partículas são coletados;

D10: um valor abaixo do qual 10% em peso das partículas são coletados;

25 D50: um valor abaixo do qual 50% em peso das partículas são coletados;

D90: um valor abaixo do qual 90% em peso das partículas são coletados;

30 D95: um valor abaixo do qual 95% em peso das partículas são coletados.

Uma modalidade preferida também mantém uma distribuição de tamanho de partículas de modo que  $(D90 - D10)/D50$  seja menor do que 2, preferencialmente menor do que 1,5, mais preferencialmente menor do que 1,2. Também é preferido que D95 seja menor do que 2000  $\mu\text{m}$ , preferencialmente menor do que 1500  $\mu\text{m}$ , mais preferencialmente menor do que 1000  $\mu\text{m}$ , o mais preferencialmente menor do que 355  $\mu\text{m}$ , onde D95, D90, D50 e D10 são definidos de modo que 95% em peso, 90% em peso, 50% em peso ou 10% em peso das partículas de polímero tenham um diâmetro menor do que D95, D90, D50 e D10, respectivamente. O tamanho de partículas médio D50 preferencialmente está entre 100 e 1500 microns, mais preferencialmente entre 150 e 1000 microns.

Uma modalidade particularmente preferida tem uma distribuição de tamanho de partículas de modo que D95 seja menor do que 355  $\mu\text{m}$  e  $(D90 - D10)/D50$  seja menor do que 1,2, onde D95, D90, D50 e D10.

Um aspecto independente adicional da invenção provê um processo que compreende uma polimerização em um reator de laço de uma construção tubular contínua de um monômero de olefina opcionalmente em conjunto com um comonômero de olefina na presença de um catalisador de polimerização em um diluente, para a produção de uma pasta compreendendo um polímero de olefina particulado sólido e o diluente, onde o diâmetro interno médio de pelo menos 05% do comprimento total do reator está em pelo menos 650 mm, a concentração de sólidos no reator é de pelo menos 15% em volume e tendo uma distribuição de tamanho de partículas de modo que  $(D90 - D10)/D50$  seja menor do que 2.

Ainda um outro aspecto independente da invenção provê um processo para a polimerização de olefinas em um reator de pesos moleculares, caracterizado pelo fato de o pó de polímero recuperado a partir do reator ter uma distribuição  
5 de tamanho de partículas de modo que  $D_{95}$  seja menor do que  $1500 \mu\text{m}$  e  $(D_{90} - D_{10})/D_{50}$  seja menor do que 1,5.

De acordo com uma outra modalidade preferida da presente invenção, foi descoberto que o controle reivindicado, isto é, a manutenção do intervalo de peso  
10 específico abaixo de certos valores foi altamente crítico para os catalisadores de metaloceno.

Um benefício adicional da presente invenção é melhorar a velocidade e a segurança associada às partidas e transições de grau. Quando da mudança de graus, as  
15 composições de monômeros e hidrogênio e as propriedades de produto pode estar mudando continuamente, a quantidade e absorção de monômeros no polímero adicionalmente será alterada pela mudança das propriedades de produto (principalmente peso específico) e composição de gás.

20 O controle do intervalo de acordo com a presente invenção permite que a velocidade de partidas e transições seja melhorada e a produção de um material de especificação ampla seja minimizada.

Foi particularmente descoberto que uma operação  
25 estável de reatores de capacidade alta, particularmente reatores de laço de diâmetro grande, pode ser otimizada pelo controle estrito do intervalo de peso específico do pó dentro ou retirado do reator.

Com muitos sistemas de catalisador, o intervalo de  
30 peso específico pode variar significativamente com o

tamanho de partículas e/ou a distribuição de tamanho de partículas. Os determinantes principais do tamanho de partículas médio do pó são o tempo de residência no reator e a produção de catalisador. A distribuição de tamanho de partículas do pó pode ser afetada por muitos fatores, incluindo o tipo e a distribuição de tamanho de partículas, do catalisador alimentado para o reator, a atividade de catalisador inicial e média, a robustez do suporte de catalisador e a susceptibilidade do pó a condições de fragmento sob reação. Os dispositivos de separação de sólidos (tais como hidrociclones) podem ser usados na pasta retirada do reator para ajudarem no controle do tamanho de partículas médio e da distribuição de tamanho de partículas do pó no reator. A localização do ponto de retirada para o dispositivo de concentração e o projeto e as condições de operação do sistema de dispositivo de concentração preferencialmente pelo menos um laço de recirculação de hidrociclone também permitem que o tamanho de partículas e a distribuição de tamanho de partículas no reator sejam controlados.

Uma alternativa é selecionar um catalisador específico o qual mostrou proporcionar a distribuição de tamanho de partículas desejada. A vantagem de sistemas de catalisador os quais provêm a distribuição de tamanho de partículas desejada é que eles podem ser usados em uma produtividade alta: geralmente, quanto mais alta a produtividade (conforme medido em g de polímero por g de catalisador), maiores as partículas de polímero individuais formadas. Assim, a presente invenção permite o uso de sistemas de catalisador tendo uma produtividade de pelo menos 5000 g de

poliolefina / g de catalisador e, tipicamente, de pelo menos 10000 g de poliolefina / g de catalisador, o mais preferencialmente acima de 15000 g de poliolefina / g de catalisador.

5 Um pré-polímero de distribuição de tamanho de partículas controlada feito usando-se qualquer catalisador como descrito acima também pode ser introduzido no reator de polimerização. A pré-polimerização pode ser realizada por qualquer processo adequado, por exemplo, uma  
10 polimerização em um diluente de hidrocarboneto líquido ou na fase de gás usando um processo de lote, um processo semicontínuo ou um processo contínuo. A conversão em pré-polímero geralmente é realizada ao se colocar o catalisador em contato com uma ou mais alfa-olefinas em quantidades de  
15 modo que o pré-polímero contenha entre 0,02 e 10 milimoles de metal de transição por grama. O tamanho de partículas de pré-polímero pode ser controlado por peneiramento, hidrociclone ou separação de purificação de partículas finas ou partículas grandes ou outras técnicas conhecidas.

20 Nestas e em outras modalidades da presente invenção compreendendo um sistema de reator múltiplo em que um dos reatores é u motor secundário de foguete, o reator de laço pode ter uma ou mais características do reator de laço, conforme estabelecido aqui acima. O segundo reator ou  
25 qualquer subsequente do sistema de reator múltiplo pode ser um outro reator de laço ou qualquer reator para a polimerização de olefinas, por exemplo, um reator de leito fluidizado. Contudo, é preferível que o segundo reator ou qualquer subsequente do sistema de reator múltiplo seja um  
30 outro reator de laço o qual pode ou não ter uma ou mais

características dos reatores de laço, conforme estabelecido aqui acima. Por exemplo, o reator de laço da invenção pode ter um diâmetro interno de pelo menos 50% em seu comprimento maior do que 700 mm, enquanto o segundo reator de laço ou qualquer subsequente pode ter um diâmetro interno para ser maior do que 500 mm, por exemplo, maior do que 600 mm, preferencialmente maior do que 700 mm.

O sistema de reator múltiplo pode ser usado para a feitura de polímeros monomodais ou multimodais, preferencialmente polímeros multimodais. Preferencialmente, o processo da invenção compreende a feitura de um polímero de etileno multimodal, em particular um polímero de etileno bimodal, no qual um polímero de peso molecular baixo (LMW) é feito em um reator e um polímero de peso molecular alto (HMW) é feito em um outro reator, os polímeros sendo feitos em qualquer ordem e o segundo polímero sendo feito na presença do primeiro. Um ou ambos os reatores podem ter um diâmetro interno de pelo menos 700 mm ao longo de pelo menos 50% de seu comprimento.

Em uma modalidade da invenção, o processo no sistema de reator múltiplo compreende a feitura de um polímero de etileno multimodal tendo um peso específico maior do que  $940 \text{ kg/m}^3$  e um índice de fluxo à fusão  $MI_5$  de 0,05 a 50 g/10 min, o referido polímero de etileno compreendendo:

de 30 a 70% em peso, com base no peso total do polímero de etileno, de uma primeira fração de polietileno tendo um peso específico de pelo menos  $950 \text{ kg/m}^3$  e um índice de fluxo à fusão  $MI_2$  de pelo menos 10 g/ 10 min, e

de 70 a 30% em peso, com base no peso total do polímero de etileno multimodal de uma segunda fração de

polietileno compreendendo unidades de etileno e, opcionalmente, até 5% em mol de pelo menos uma outra alfa-olefina contendo de 3 a 12 átomos de carbono, e um índice de fluxo à fusão  $MI_2$  de menos de 10 g/ 10 min.

5 Um polímero alternativo é um polímero de etileno multimodal tendo um peso específico entre 900 e 930 kg/m<sup>3</sup> e um índice de fluxo à fusão  $MI_2$  de 0,1 a 20 g/ 10 min, o referido polímero de etileno compreendendo:

de 30 a 70% em peso, com base no peso do polímero de etileno, de uma primeira fração de polietileno tendo um peso específico de menor de 950 kg/m<sup>3</sup> e um índice de fluxo à fusão  $MI_2$  de pelo menos 10 g/ 10 min, e

de 70 a 30% em peso, com base no peso total do polímero de etileno multimodal de uma segunda fração de polietileno compreendendo unidades de etileno, de 0,1 a 20% em mol de uma alfa-olefina contendo de 3 a 12 átomos de carbono, e um índice de fluxo à fusão  $MI_2$  de menos de 10 g/ 10 min.

O reator de laço utilizado na presente invenção é o reator no qual a primeira ou a segunda fração de polietileno referida acima é feita.

Embora ele possa ser feito em mais de dois reatores, é mais preferido que o polímero seja um polímero bimodal feito em dois reatores em série. Um ou ambos os reatores podem ter um diâmetro interno de pelo menos 700 mm ao longo de pelo menos 50% de seu comprimento. O primeiro polímero feito no primeiro reator pode ser um polímero de peso molecular baixo (LMW) e o segundo polímero feito no segundo reator pode ser um polímero de peso molecular alto (HMW).

30 Em uma modalidade, de 30 a 70% em peso e, mais

preferencialmente, de 40 a 60% em peso de um polímero de peso molecular baixo (LMW) são feitos no primeiro reator, e de 70 a 30% em peso e mais preferencialmente de 60 a 40% em peso de um polímero de peso molecular alto (HMW) são feitos no segundo reator. A faixa mais preferida de relações dos polímeros de HMW e LMW é de 45 a 55% em peso a de 55 a 45% em peso.

Em uma modalidade alternativa, o polímero de HMW é feito no primeiro reator e o polímero de LMW no segundo reator, preferencialmente nas mesmas relações conforme mencionado acima. As exigências a seguir se aplicam a esta modalidade apenas. Neste caso, o primeiro reator (HMW) preferencialmente tem um rendimento de tempo e espaço (definido como a produção de polímero em kg/h por unidade de volume de reator) maior do que 100 kg/m<sup>3</sup>/h, mais preferencialmente maior do que 150 kg/m<sup>3</sup>/h, e o mais preferencialmente maior do que 250 kg/m<sup>3</sup>/h. Também é preferido neste caso que a relação de rendimento de espaço e tempo no primeiro reator (HMW) para o segundo reator (LMW) seja maior do que, mais preferencialmente maior do que 1,2, o mais preferencialmente maior do que 1,5. Isto pode ser obtido pelo projeto do primeiro reator (HMW) com um volume que seja de não mais do que 90%, preferencialmente entre 30 e 70%, e mais preferencialmente de aproximadamente 40 a 60%, do volume do segundo reator (LMW). Sob as circunstâncias acima, preferencialmente a relação de comprimento para diâmetro (L/D) do primeiro reator é maior do que 350, mais preferencialmente entre 500 e 3000, o mais preferencialmente maior do que 750. A relação de L/D do primeiro reator para L/D do segundo

reator de forma alternativa ou adicional também é preferido que seja maior do que 1,5, mais preferencialmente maior do que 2.

Na modalidade de HMW - LMW da invenção, no caso em que os reatores diferem em volume em não mais do que 10%, é preferido equilibrar as atividades entre os reatores e as respectivas capacidades de resfriamento pela manutenção da temperatura do primeiro reator entre 60 °C e 80 °C, preferencialmente não mais alta do que 75 °C. Também é preferido que a relação de concentração de sólidos no primeiro reator para aquela no segundo reator seja mantida menor do que 1,0, preferencialmente entre 0,6 e 0,8, já que isto ajuda na manutenção do equilíbrio de atividade entre os dois reatores dentro da faixa desejada. Geralmente, a concentração de sólidos no reator final é de pelo menos 35% em peso, mais preferencialmente entre 45% em peso e 60% em peso, e a concentração de sólidos no reator de HMW está entre 20% em peso e 50% em peso, mais preferencialmente entre 25% em peso e 35% em peso. Sob estas circunstâncias, é preferido concentrar os sólidos transferidos a partir do primeiro reator para o segundo reator usando uma zona de deposição e/ou um hidrociclone para concentração da concentração de sólidos. Uma corrente de diluente livre de comonômero mais preferencialmente é introduzida a montante do hidrociclone para minimização do comonômero transferido para o reator a jusante, desse modo se maximizando o potencial de peso específico no reator de LMW. A concentração de sólidos é baseada no peso de polímero no peso total da pasta de polímero particulado.

Quando o polímero de HMW é produzido em um reator a

montante do reator de polímero de LMW, é preferido que a relação do diâmetro interno médio do reator de HMW para o diâmetro interno médio do reator de LMW esteja entre 0,8 e 1,4, geralmente menor do que 1, preferencialmente menor do que 1,2, o mais preferencialmente menor do que 1,4. Nesta configuração, é preferido que pelo menos 50% do comprimento total do reator de LMW seja de pelo menos 700 mm, ao passo que o diâmetro interno médio do reator de HMW é menor do que 700 mm, preferencialmente menor do que 600 mm.

Quando o pode LMW é produzido em um reator a montante do reator de polímero de HMW, é preferido que a relação do diâmetro interno médio do reator de HMW para o diâmetro interno médio do reator de HMW esteja entre 0,6 e 1,4, geralmente entre 0,8 e 1,2, mais preferencialmente entre 0,9 e 1,1. É preferido que os reatores tenham o mesmo diâmetro interno médio, sendo mais preferido que ambos os reatores sejam construídos para as mesmas dimensões.

Com referência, geralmente, à presente invenção, no caso em que o sistema de reator múltiplo compreende dois reatores de laço, é preferido que o número de Froude em pelo menos um reator de laço seja de não mais do que 30, e a relação do número de Froude naquele reator para o número de Froude no outro reator de laço esteja na faixa de 0,1 a 10, preferencialmente de 0,2 a 5.

Em uma modalidade adicional da invenção, uma pasta contendo um polímero é retirada do segundo reator e transferida para um tanque de lavagem (flash tank) operando uma pressão P e a uma temperatura de modo que pelo menos 50% em mol do componente líquido da pasta sejam retirados do tanque de lavagem como vapor. Preferencialmente, o

processo acima permite que pelo menos 98% em mol, mais preferencialmente 98,5% em mol, o mais preferencialmente 98,5% em mol, do vapor retirado a partir do tanque de lavagem sejam condensados, sem compressão. Também é preferido que pelo menos 80% em mol, mais preferencialmente 90% em mol, o mais preferencialmente 95% em mol do componente líquido da pasta sejam retirados do tanque de lavagem como vapor.

A pressão empregada no laço ou nos laços preferencialmente é suficiente para manter o sistema de reação "cheio de líquido", isto é, substancialmente sem fase gasosa. As pressões típicas usadas estão entre 1 e 100 bara (0,1 e 10 MPa), preferencialmente entre 30 e 50 bara (3 e 5 MPa). Na polimerização de etileno, a pressão parcial de etileno tipicamente estará na faixa de 0,1 a 5 MPa, preferencialmente de 0,2 a 2 MPa, mais particularmente de 0,4 a 1,5 MPa. As temperaturas selecionadas são tais que substancialmente todo o polímero produzido esteja essencialmente (i) em uma forma particular sólida não pegajosa e não aglomerante e (ii) seja insolúvel no diluente. A temperatura de polimerização depende do diluente de hidrocarboneto escolhido e do polímero sendo produzido. Na polimerização de etileno, a temperatura geralmente está abaixo de 130 °C, tipicamente entre 50 e 125 °C, preferencialmente entre 75 e 115 °C. Por exemplo, em uma polimerização de etileno em um diluente de isobutano, a pressão empregada no laço preferencialmente está na faixa de 30 a 50 bara (de 3 a 5 MPa), a pressão parcial de etileno está preferencialmente na faixa de 0,2 a 2 MPa, e a temperatura de polimerização está na faixa de 75

a 115 °C. O rendimento de espaço e tempo, o qual é a taxa de produção de polímero por unidade volume de reator de laço para o processo da presente invenção, está na faixa de 0,1 a 0,4, preferencialmente de 0,2 a 0,35 ton/hora/m<sup>3</sup>.

5 Quando há dois ou mais laços, as condições de reação podem ser as mesmas ou diferentes em laços diferentes.

O processo de acordo com a invenção se aplica à preparação de composições contendo polímeros de olefina (posição retraída etileno), os quais podem compreender um  
10 ou vários homopolímeros de olefina e/ou um ou vários copolímeros. É particularmente adequado para a fabricação de polímeros de etileno e polímeros de propileno. Os copolímeros de etileno tipicamente compreendem uma alfa-olefina em uma quantidade variável, a qual pode atingir 12%  
15 em peso, preferencialmente de 0,5 a 6% em peso, por exemplo, aproximadamente 1% em peso.

Os monômeros de alfa mono-olefina geralmente empregados nessas reações são uma ou mais 1-olefinas tendo até 8 átomos de carbono por molécula e sem ramificação mais  
20 próxima da ligação dupla do que a posição 4. Os exemplos típicos incluem etileno, propileno, buteno-1, penteno-1, hexeno-1 e octeno-1, e misturas tais como etileno e buteno-1 ou etileno e hexeno-1. Buteno-1, penteno-1 e hexeno-1 são comonômeros particularmente preferidos para uma  
25 copolimerização de etileno.

Os diluentes típicos empregados nessas reações incluem hidrocarbonetos tendo de 2 a 12, preferencialmente de 3 a 8 átomos de carbono por molécula, por exemplo, alcanos lineares, tais como propano, n-butano, n-hexano e n-  
30 heptano, ou alcanos ramificados tais como isobutano,

isopentano, isooctano e 2,2-dimetilpropano, ou cicloalcanos tais como ciclopentano e ciclo-hexano ou suas misturas. No caso de polimerização de etileno, o diluente geralmente é inerte com respeito ao catalisador, cocatalisador e polímero produzido (tal como hidrocarbonetos alifáticos, cicloalifáticos e aromáticos líquidos), a uma temperatura de modo que pelo menos 50% (preferencialmente pelo menos 70%) do polímero formado seja insolúvel ali. Isobutano é particularmente preferido como o diluente para uma polimerização de etileno.

As condições de operação também podem ser tais que os monômeros (por exemplo, etileno, propileno) atuem como o diluente, como é o caso nos assim denominados processos de polimerização em massa. Os limites de concentração de pasta em percentual em volume foram encontrados como sendo capazes de serem aplicados independentemente de peso molecular do diluente e se o diluente é inerte ou reativo, líquido ou supercrítico. Um monômero de propileno é particularmente preferido como o diluente para uma polimerização de propileno.

Os métodos de regulação de peso molecular são conhecidos na técnica. Quando se usam catalisadores de Ziegler-Natta, metalloceno e do tipo de metal de transição externa (late) tridentado, o hidrogênio preferencialmente é usado, uma pressão de hidrogênio mais alta resultando em um peso molecular médio mais baixo. Quando se usam catalisadores do tipo de cromo, uma temperatura de polimerização preferencialmente é usada para regulação do peso molecular.

Em plantas comerciais, o polímero particulado é

separado do diluente de uma maneira tal que o diluente não seja exposto a uma contaminação, de modo a se permitir uma recirculação do diluente para a zona e polimerização com uma purificação mínima, se houver. A separação do polímero  
5 particulado produzido pelo processo da presente invenção a partir do diluente tipicamente pode ser qualquer método conhecido na técnica, por exemplo, pode envolver (i) o uso de trechos de deposição verticais descontínuos, de modo que o fluxo de pasta através da abertura dos mesmos proveja uma  
10 zona em que as partículas de polímero podem se depositar até alguma extensão a partir do diluente, ou (ii) uma retirada de produto contínua através de uma janela única ou de múltiplas janelas de retirada, cuja localização pode ser em qualquer lugar no reator de laço, mas preferencialmente  
15 é adjacente à extremidade a jusante de uma seção horizontal do laço. Quaisquer janelas de retirada contínua tipicamente terão um diâmetro interno na faixa de 2 a 25, preferencialmente de 4 a 15, especialmente de 5 a 10 cm. Esta invenção permite que reatores de polimerização em  
20 larga escala sejam operados com exigências de recuperação de diluente baixas. A operação de reatores de diâmetro grande com altas concentrações de sólidos na pasta minimiza a quantidade da retirada de diluente principal do laço de polimerização. O uso de dispositivos de concentração na  
25 pasta de polímero retirada, preferencialmente hidrociclones (únicos ou no caso de múltiplos hidrociclones em paralelo ou em série), melhora mais a recuperação de diluente de uma maneira eficiente em termos de energia, uma vez que uma redução de pressão significativa e uma vaporização de  
30 diluente recuperado são evitadas.

Foi descoberto que a concentração de pasta no laço de reator pode ser otimizada pelo controle do tamanho de partículas médio e/ou da distribuição de tamanho de partículas do pó dentro do laço de reator. O determinante principal do tamanho de partículas médio do pó é o tempo de residência no reator. A distribuição de tamanho de partículas do pó pode ser afetada por muitos fatores, incluindo a distribuição de tamanho de partículas do catalisador alimentado para o reator, a atividade de catalisador inicial e média, a robustez do suporte de catalisador e a susceptibilidade do pó a fragmento sob condições de reação. Os dispositivos de separação de sólidos (tais como hidrociclones) podem ser usados na pasta retirada do laço de reator para ajudarem mais no controle do tamanho de partículas médio e da distribuição de tamanho de partículas do pó no reator. A localização do ponto de retirada para o dispositivo de concentração e o projeto e as condições de operação do sistema de dispositivo de concentração preferencialmente pelo menos um laço de recirculação de hidrociclone também permitem que o tamanho de partículas e a distribuição de tamanho de partículas no reator sejam controlados. O tamanho de partículas médio preferencialmente está entre 100 e 1500 microns, mais preferencialmente entre 250 e 1000 microns.

Quando o reator final do sistema de reator múltiplo é um reator de laço, a pasta de polímero retirada e, preferencialmente, concentrada é despressurizada, e, opcionalmente, aquecida, antes da introdução em um vaso de lavagem (flash vessel) primário. A corrente preferencialmente é aquecida após uma despressurização.

O diluente e quaisquer vapores de monômero recuperados no vaso de lavagem primário são tipicamente condensados, preferencialmente sem recompressão e reusados no processo de polimerização. A pressão do vaso de lavagem primário preferencialmente é controlada para se permitir uma condensação com um meio de resfriamento prontamente disponível (por exemplo, água de resfriamento) de essencialmente todo o vapor de lavagem (flash vapour) antes de qualquer recompressão. Tipicamente, essa pressão no referido vaso de lavagem primário será de 4 a 25 (de 0,4 a 2,5 MPa), por exemplo, de 10 a 20 (de 1 a 2 MPa), preferencialmente de 15 a 17 bara (de 1,5 a 1,7 MPa). Os sólidos recuperados a partir do vaso de lavagem primário são preferencialmente passados para um vaso de lavagem secundário para remoção de voláteis residuais. Alternativamente, a pasta pode ser passada para um vaso de lavagem de pressão mais baixa do que no vaso de lavagem primário acima, de modo que uma recompressão seja necessária para a condensação do diluente recuperado. O uso de um vaso de lavagem de alta pressão é preferido.

O processo de acordo com a invenção pode ser usado para a produção de resinas as quais exibem densidade (specific density) na faixa de 890 a 930 kg/m<sup>3</sup> (peso específico baixo), de 930 a 940 kg/m<sup>3</sup> (peso específico médio) ou de 940 a 970 kg/m<sup>3</sup> (peso específico alto).

O processo de acordo com a invenção é relevante para todos os sistemas de catalisador de polimerização de olefina, particularmente aqueles escolhidos a partir de catalisadores do tipo de Ziegler, em particular aqueles derivados de titânio, zircônio ou vanádio e a partir de

sílica termicamente ativada ou de catalisadores de óxido de cromo suportado inorgânico e a partir de catalisadores do tipo de metalloceno, o metalloceno sendo um derivado de ciclopentadienila de um metal de transição, em particular  
5 de titânio ou de zircônio.

Os exemplos não limitativos de catalisadores do tipo de Ziegler são os compostos compreendendo um metal de transição escolhido a partir dos grupos IIIB, IVB, VB ou VIB da tabela periódica, magnésio e um halogênio obtido  
10 pela mistura de um composto de magnésio com um composto do metal de transição e um composto halogenado. O halogênio opcionalmente pode formar uma parte integral do composto de magnésio ou o composto de metal de transição.

Os catalisadores do tipo de metalloceno podem ser  
15 metallocenos ativados por um alumoxano ou por um agente de ionização, conforme descrito, por exemplo, no Pedido de Patente EP-500.944-A1 (Mitsui Toatsu Chemicals).

Os catalisadores do tipo de Ziegler são mais preferidos. Dentre estes, os exemplos em particular incluem  
20 pelo menos um metal de transição escolhido a partir dos grupos IIIB, IVB, VB ou VIB, magnésio e pelo menos um halogênio. Bons resultados são obtidos com aqueles compreendendo:

de 10 a 30% em peso de metal de transição,  
25 preferencialmente de 15 a 20% em peso,

de 20 a 60% em peso de halogênio, preferencialmente de 30 a 50% em peso,

de 0,5 a 20% em peso de magnésio, usualmente de 1 a  
105 em peso,

30 de 0,1 a 10% em peso de alumínio, geralmente de 0,5 a

5% em peso,

o saldo geralmente consistindo em elementos surgindo de produtos usados para sua fabricação, tais como carbono, hidrogênio e oxigênio. O metal de transição e o halogênio preferencialmente são titânio e cloro.

As polimerizações, particularmente as catalisadas com Ziegler, tipicamente são realizadas na presença de um cocatalisador. É possível usar qualquer cocatalisador conhecido na técnica, especialmente compostos compreendendo pelo menos uma ligação química de alumínio e carbono, tais como compostos de organoalumínio halogenados, os quais podem compreender oxigênio ou um elemento a partir do grupo da tabela periódica, e aluminóxanos. Os exemplos em particular seriam compostos de organoalumínio, de trialquialumínios tal como trietilalumínio, trialquenilalumínios, tal como triisopropenilalumínio, mono- e dióxidos de alumínio, tal como etóxido de dietilalumínio, alquilalumínios mono- e di-halogenados, tal como cloreto de dietilalumínio, mono- e di-hidretos de alquilalumínio, tal como hidreto de dibutilalumínio e compostos de organoalumínio compreendendo lítio, tal como  $\text{LiAl}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$ . Os compostos de organoalumínio, especialmente aqueles os quais não são halogenados, são bem adequados. Trietilalumínio e triisobutilalumínio são especialmente vantajosos.

O catalisador à base de cromo é preferido para compreender um catalisador de óxido de cromo suportado tendo um suporte contendo titânia, por exemplo, um suporte compósito de sílica e titânia. Um catalisador à base de cromo particularmente preferido pode compreender de 0,5 a

5% em peso de cromo, preferencialmente em torno de 1% em peso de cromo, tal como 0,9% em peso de cromo, com base no peso do catalisador contendo cromo. O suporte compreende pelo menos 2% em peso de titânio, preferencialmente em torno de 2 a 3% em peso de titânio, mais preferencialmente em torno de 2,3% em peso de titânio, com base no peso do catalisador contendo cromo. O catalisador contendo cromo pode ter uma área superficial específica de 200 a 700 m<sup>2</sup>/g, preferencialmente de 400 a 550 m<sup>2</sup>/g, e uma porosidade em volume de mais de 2 cm<sup>3</sup>/g, preferencialmente de 2 a 3 cm<sup>3</sup>/g.

Os catalisadores de cromo suportados em sílica tipicamente são submetidos a uma etapa de ativação inicial em ar em uma temperatura de ativação elevada. A temperatura de ativação preferencialmente varia de 500 a 850 °C, mais preferencialmente de 600 a 750 °C.

O sistema de reator pode compreender ou um mais reatores de laço conectados em série ou em paralelo, preferencialmente em série.

No caso de reatores em série, um primeiro reator da série é suprido com um catalisador e o cocatalisador, além do diluente e do monômero, e cada reator subsequente é suprido com pelo menos um monômero, em particular etileno, e com a pasta surgindo a partir de um reator precedente da série, esta mistura compreendendo o catalisador, o cocatalisador e uma mistura dos polímeros produzidos em um reator precedente da série. Opcionalmente, é possível suprir um segundo reator e/ou, se apropriado, pelo menos um dos reatores seguintes com um catalisador e/ou cocatalisador novo. Contudo, é preferível introduzir o

catalisador e o cocatalisador exclusivamente em um primeiro reator.

No caso de pelo menos dois reatores em série, o polímero de índice de fusão mais alto e o polímero de índice de fusão mais baixo podem ser produzidos em dois reatores adjacentes e não adjacentes na série. O hidrogênio é mantido em (i) uma concentração baixa (ou zero) no(s) reator(es) fabricando os componentes de peso molecular alto, por exemplo, percentagens de hidrogênio incluindo entre 0 e 0,1% em volume, e (ii) uma concentração muito alta no(s) reator(es) fabricando os componentes de peso molecular baixo, por exemplo, percentagens de hidrogênio entre 0,5 e 2,4% em volume. Os reatores podem ser igualmente operados para produzirem essencialmente o mesmo índice de fusão de polímero em reatores sucessivos.

A sensibilidade em particular a uma operação em reatores de diâmetro grande (e gradientes de composição, térmicos ou particulados de seção transversal associados), contudo, foi relacionada a uma produção de resinas de polímero em que um polímero de resinas de peso molecular alto ou baixo era conhecido por levar a preocupações de incrustação aumentada. Particularmente, quando da produção de polímeros de pesos moleculares menores do que 50 kDaltons ou mais de 150 kDaltons. Estas preocupações são particularmente confirmadas como sendo acentuadas em concentrações sólidos de polímero baixas no laço de reator. Quando da produção de polímeros de peso molecular menor do que 50 kDaltons ou de mais de 200 kDa (ou índice de fusão abaixo de 0,1 e acima de 50) em reatores de grande diâmetro, contudo, surpreendentemente foi descoberto que

uma incrustação é diminuída quando carregamentos de sólidos são aumentados para acima de 20% em volume, particularmente acima de 30% em volume.

#### EXEMPLOS

5           Conforme declarado previamente, uma das vantagens da invenção é que as distribuições de concentração de pasta de seção transversal podem ser mantidas em limites de operação aceitáveis em diâmetros de reator altos, mesmo com carregamentos de sólidos altos. A distribuição de  
10 concentração de seção transversal real não é mensurável diretamente, mas outros parâmetros podem ser medidos como uma indicação da homogeneidade da pasta.

#### EXEMPLO 1

No Exemplo a seguir, etileno foi polimerizado em dois  
15 reatores em série. O primeiro reator tinha um volume de 96 m<sup>3</sup> e um diâmetro interno ao longo de mais de 98% de seu comprimento de 730 mm. O teor de sólidos foi de 27 a 28% em volume. O teor de sólido volumétrico é definido como (taxa de produção de PE volumétrica / volume de pasta saindo do  
20 reator), onde:

$$\text{Taxa de produção de PE volumétrica} = (\text{alimentação de massa de etileno} - \text{fluxo em massa de etileno saindo do reator}) / \text{peso específico de PE}$$

$$\text{Volume de pasta saindo do reator} = \text{volume de líquido saindo} + \text{taxa de produção de PE volumétrica}$$

$$\text{Volume de líquido saindo do reator} = [\text{soma de alimentações em massa} - \text{produção em massa de PE}] / \text{peso específico de líquido}$$

O peso específico de PE é medido em um pó seco e  
30 desgaseificado.

O peso específico de líquido é calculado com base em qualquer modelo adequado (usando composição, temperatura e pressão).

#### Exigência de potência de bomba de circulação

5 A exigência de potência da bomba de circulação dentro do reator de laço é afetada não apenas pela pressão do fluxo, mas também pelo gradiente de concentração de pasta. É particularmente sensível a gradientes de concentração, porque está localizado em um joelho no reator de laço, onde  
10 é mais provável haver segregação do fluxo, o que causa variações no peso específico da pasta sendo bombeada. Quando há pouca incrustação e boa circulação, uma demanda de potência relativamente constante ao longo do tempo é observada. A Figura 1 mostra um gráfico de exigência de  
15 potência e de corrente da bomba (plotada como um valor relativo ao invés de absoluto) por um período de uma hora para a polimerização do Exemplo 1. A variação mostrada aqui é maior do que seria esperado para um solvente puro, mas é baixa para uma pasta contendo polímero, indicando que pouca  
20 ou nenhuma segregação da pasta está ocorrendo.

#### Temperatura de reator

A temperatura em pontos diferentes no reator durante também é afetada pelo gradiente de concentração. Diferenças absolutas na temperatura medida em pontos diferentes em um  
25 reator podem ser devido a diferenças na calibração dos termopares, de modo que de forma a identificar diferenças "reais" na temperatura, a variação durante uma transição de temperatura seja medida. Em uma pasta não homogênea, a tendência dessas transições de temperatura seria variar. A  
30 Figura 2 mostra uma transição como essa para a

polimerização do Exemplo 1. A Figura 2 mostra que no Exemplo 1 a tendência de transição de temperatura é constante por todo o reator, indicando boa homogeneidade.

5 Coefficiente de transferência de calor na parede de reator

Um efeito significativo de um reator é uma mudança no coeficiente de transferência de calor através da parede de reator. O coeficiente de transferência de calor pode ser medido por um período muito longo (muitos meses), e uma  
10 ausência de qualquer redução indica que não há acúmulo de material de incrustação por este tempo. A Figura 3 mostra o coeficiente de transferência de calor para o Exemplo 1 por um período de 250 dias, a partir do que pode ser visto que não há uma redução de longa duração no coeficiente.

**REIVINDICAÇÕES**

1. Processo, caracterizado pelo fato de compreender a polimerização de um monômero de olefina em pelo menos um reator de laço tubular contínuo de um sistema de reator múltiplo, opcionalmente em conjunto com um comonômero de olefina, na presença de um catalisador de polimerização em um diluente, para a produção de uma pasta compreendendo um polímero de olefina particulado sólido e um diluente, onde o diâmetro interno médio de pelo menos 50% do comprimento total do reator de laço tubular contínuo é de pelo menos 700 mm.

2. Processo, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de a concentração de sólidos no reator de laço tubular contínuo ser de pelo menos 20% em volume, preferencialmente de pelo menos 25% em volume, o mais preferencialmente de pelo menos 30% em volume.

3. Processo, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de o diâmetro interno médio de pelo menos 50% do comprimento total do reator de laço tubular contínuo ser de pelo menos 750 mm, preferencialmente de pelo menos 850 mm.

4. Processo, de acordo com quaisquer uma das reivindicações 1, 2 ou 3, caracterizado pelo fato de mais de 70%, preferencialmente mais de 85% do comprimento total do reator de laço tubular contínuo ter um diâmetro interno de pelo menos 700 mm.

5. Processo, de acordo com a reivindicação 4, caracterizado pelo fato de mais de 70%, preferencialmente mais de 85% do comprimento total do reator de laço tubular contínuo ter um diâmetro interno de pelo menos 750 mm,

preferencialmente de pelo menos 850 mm.

6. Processo, de acordo com quaisquer uma das reivindicações 1, 2, 3, 4 ou 5, caracterizado pelo fato de o número de Froude ser preferencialmente mantido em pelo menos um reator do sistema de reator múltiplo em ou abaixo de 30, preferencialmente entre 1 e 20 e mais preferencialmente entre 2 e 15.

7. Processo, de acordo com quaisquer uma das reivindicações 1, 2, 3, 4, 5 ou 6, caracterizado pelo fato de a perda de pressão total no laço do reator ser de menos de 1,3 bar (0,13 MPa), preferencialmente menos de 1 bar (0,1 MPa) e a taxa de produção de polímero ser maior do que 25 toneladas por hora, preferencialmente maior do que 45 toneladas por hora.

8. Processo, de acordo com quaisquer uma das reivindicações 1, 2, 3, 4, 5, 6 ou 7, caracterizado pelo fato de pelo menos 30% em peso, preferencialmente mais de 40% em peso do polímero total produzido no sistema de reator múltiplo serem feitos no referido reator de laço tubular contínuo.

9. Processo, de acordo com quaisquer uma das reivindicações 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7 ou 8, caracterizado pelo fato de o intervalo de peso específico das partículas de pó de polímero (definido como o valor absoluto da diferença de peso específico em  $\text{g/cm}^3$  entre o peso específico médio das partículas de polímero que saem do reator com o tamanho de partículas acima de D90 e o peso específico médio do material com tamanho de partículas abaixo de D10) estar abaixo de 0,005, preferencialmente abaixo de 0,003, mais preferencialmente abaixo de 0,0026, o mais

preferencialmente abaixo de 0,0023, em que D10 e D90 são os diâmetros abaixo do que 10% e 90% em peso respectivamente das partículas são coletados.

10. Processo, de acordo com quaisquer uma das  
5 reivindicações 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8 ou 9, caracterizado  
pelo fato de a distribuição de tamanho de partículas das  
partículas de polímero ser tal que  $(D90 - D10)/D50$  seja  
menor do que 2, preferencialmente menor do que 1,5, mais  
preferencialmente menor do que 1,2, em que D10, D50 e D90  
10 são os diâmetros abaixo dos quais 10%, 50% e 90% em peso  
respectivamente das partículas são coletados.

11. Processo, de acordo com quaisquer uma das  
reivindicações 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 ou 10,  
caracterizado pelo fato de D95 seja menor do que 2000  $\mu\text{m}$ ,  
15 preferencialmente menor do que 1500  $\mu\text{m}$ , mais  
preferencialmente menor do que 1000  $\mu\text{m}$ , o mais  
preferencialmente menor do que 355  $\mu\text{m}$ , em que D95 é o  
diâmetro abaixo do qual 95% em peso das partículas são  
coletados.

20 12. Processo, de acordo com quaisquer uma das  
reivindicações 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10 ou 11,  
caracterizado pelo fato de compreender a feitura de um  
polímero de etileno multimodal, em particular um polímero  
de etileno bimodal, no qual um polímero de peso molecular  
25 baixo (LMW) é feito em um reator e um polímero de peso  
molecular alto (HMW) é feito em um outro reator, os  
polímeros sendo feitos em qualquer ordem e o segundo  
polímero sendo feito na presença do primeiro.

13. Processo, de acordo com a reivindicação 12,  
30 caracterizado pelo fato de que:

o polímero de etileno multimodal ter um peso específico maior do que  $940 \text{ kg/m}^3$  e um índice de fluxo à fusão  $MI_5$  de 0,05 a 50 g/10 min, o referido polímero de etileno compreendendo:

5 de 30 a 70% em peso, com base no peso total do polímero de etileno, de uma primeira fração de polietileno tendo um peso específico de pelo menos  $950 \text{ kg/m}^3$  e um índice de fluxo à fusão  $MI_2$  de pelo menos 10 g/ 10 min, e

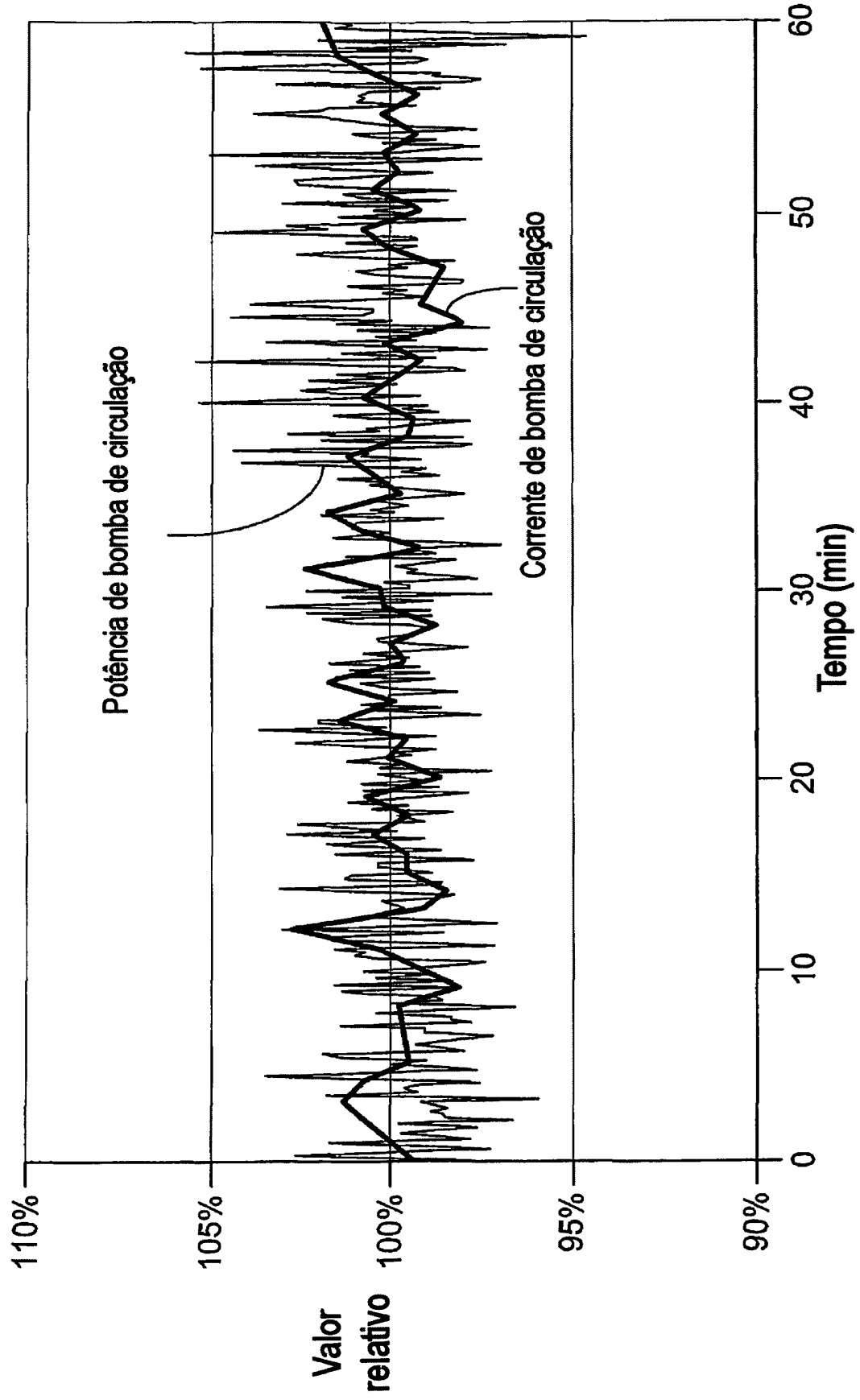
10 de 70 a 30% em peso, com base no peso total do polímero de etileno multimodal de uma segunda fração de polietileno compreendendo unidades de etileno e, opcionalmente, até 5% em mol de pelo menos uma outra alfa-olefina contendo de 3 a 12 átomos de carbono, e um índice de fluxo à fusão  $MI_2$  de menos de 10 g/ 10 min; ou

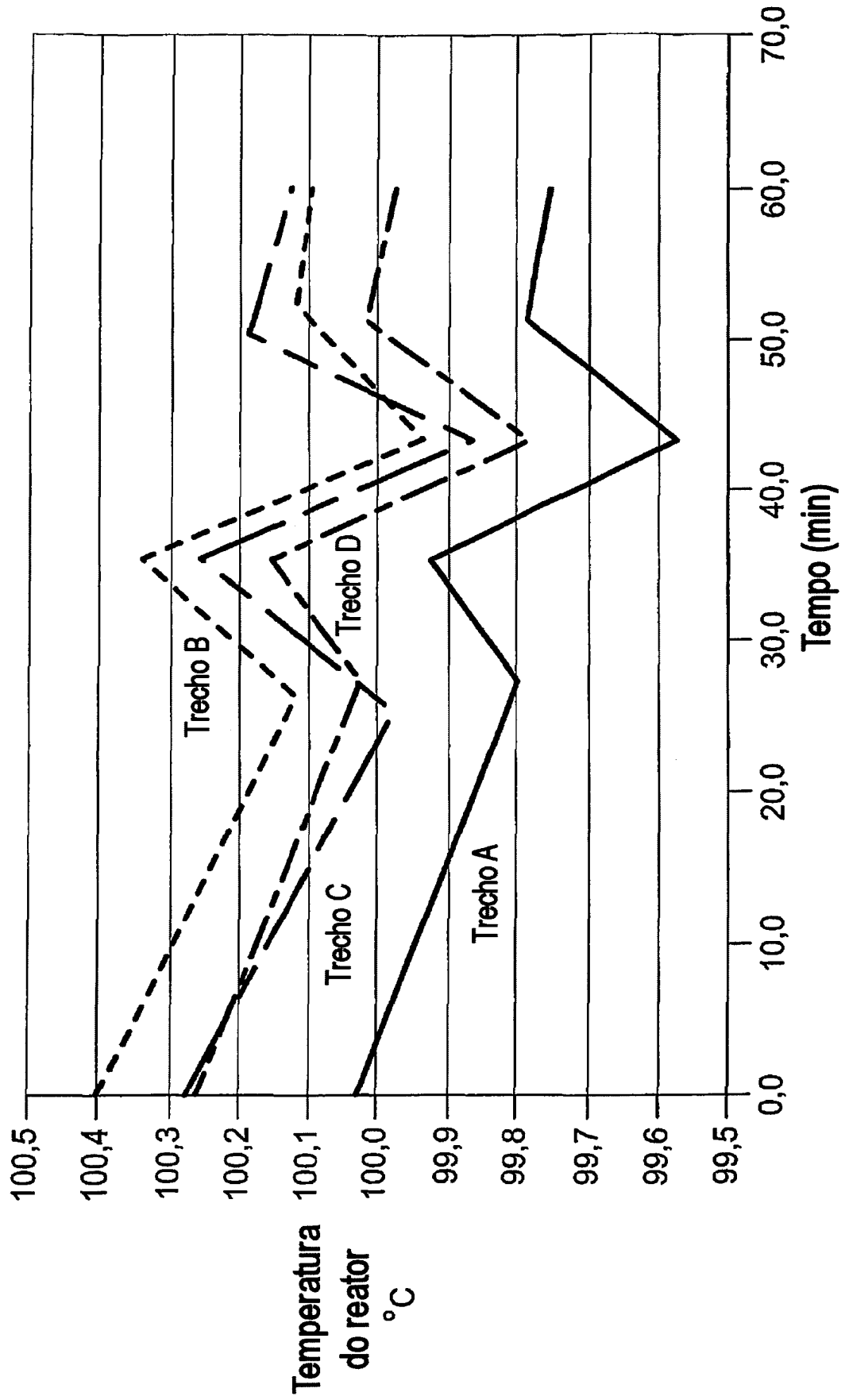
15 o polímero de etileno multimodal ter um peso específico entre  $900$  e  $930 \text{ kg/m}^3$  e um índice de fluxo à fusão  $MI_2$  de 0,1 a 20 g/ 10 min, o referido polímero de etileno compreendendo:

20 de 30 a 70% em peso, com base no peso do polímero de etileno, de uma primeira fração de polietileno tendo um peso específico de menor de  $950 \text{ kg/m}^3$  e um índice de fluxo à fusão  $MI_2$  de pelo menos 10 g/ 10 min, e

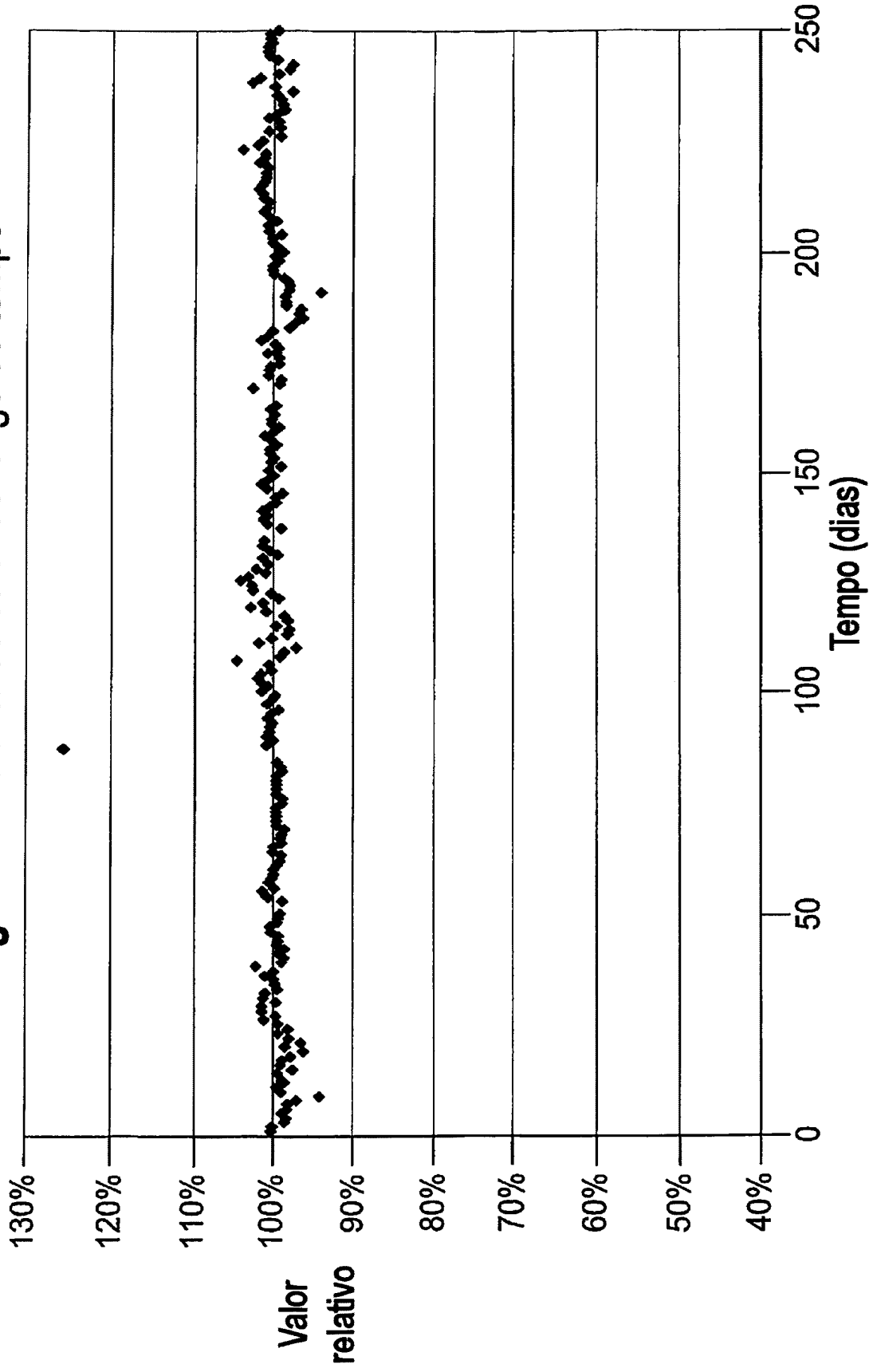
25 de 70 a 30% em peso, com base no peso total do polímero de etileno multimodal de uma segunda fração de polietileno compreendendo unidades de etileno, de 0,1 a 20% em mol de uma alfa-olefina contendo de 3 a 12 átomos de carbono, e um índice de fluxo à fusão  $MI_2$  de menos de 10 g/ 10 min.

**Fig. 1** Potência e Amperes em bomba de circulação de pasta



**Fig. 2** Perfil de temperatura durante uma transição

**Fig. 3** Coeficiente de calor ao longo do tempo



**REATOR DE LAÇO PARA POLIMERIZAÇÃO**

Um processo o qual compreende a polimerização de um monômero de olefina em pelo menos um reator de laço tubular contínuo de um sistema de reator múltiplo, opcionalmente em  
5 conjunto com um comonômero de olefina, na presença de um catalisador de polimerização em um diluente para a produção de uma pasta que compreende um polímero de olefina particulado sólido e um diluente, onde o diâmetro interno médio de pelo menos 50% do comprimento total do reator de  
10 laço tubular contínuo é de pelo menos 700 mm.