



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

(11) PI 0711660-8 B1

(22) Data do Depósito: 12/04/2007

(45) Data de Concessão: 14/02/2018



(54) Título: PROCESSOS DE POLIMERIZAÇÃO EM FASE GASOSA

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

(30) Prioridade Unionista: 12/05/2006 US 11/433,682

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

(72) Inventor(es): BRETT D. FISCHBUCH; ROBERT OLDS HAGERTY; SANDY CLAY HINDS;
DOUGLAS R. HOLROYD; DIWAKER SINGH; AI VEY NG

"PROCESSOS DE POLIMERIZAÇÃO EM FASE GASOSA"

Campo da Invenção

[0001] A presente invenção se refere a um processo de polimerização em fase gasosa operado com componentes de diminuição de ponto de condensação no gás de ciclagem.

Antecedentes da Invenção

[0002] Avanços na polimerização e catalisadores têm resultado na capacidade de produzir polímeros muitos novos tendo propriedades físicas e químicas melhoradas úteis em uma ampla variedade de produtos superiores e aplicações. Com o desenvolvimento de novos catalisadores, a escolha do tipo de polimerização (solução, escória, alta pressão ou fase gasosa) para produzir um polímero particular foi altamente expandida. Também, avanços na tecnologia de polimerização têm fornecido processos economicamente aperfeiçoados e altamente produtivos, mais eficientes. Sem considerar esses avanços tecnológicos na indústria de poliolefinas, problemas comuns, bem como novos desafios ainda existem. Por exemplo, a operação estável de um processo de fase gasosa em altas taxas de produção utilizando componentes com aumento de ponto de condensação permanece um desafio, o que pode particularmente ser dependente do polímero sendo produzido, do sistema de catalisador empregado, e do componente com aumento de ponto de condensação particular empregado.

[0003] A fluidização instável, aglomeração, deposição de fuligem, laminação e/ou geração estática em um processo de fase gasosa contínua, por exemplo, no leito fluidizado, trocadores de calor, chapas distribuidoras, e sondas, podem levar à operação ineficaz de vários sistemas de reator. Em um típico processo de fase gasosa contínua, o gás de ciclagem fluindo para cima fluidiza um leito de partículas de resina. O gás de ciclagem é removido do topo do recipiente de reação como um vapor de reciclagem, comprimido e passado através de um resfriador, e retornado de volta na base do recipiente de reação. Esse sistema de reciclagem é empregado por muitas razões, incluindo a remoção de calor gerado no processo pela reação de polimerização. Uma interrupção, divergência,

ou bloqueio do fluxo do gás de ciclagem através de qualquer parte do leito fluidizado pode resultar em significativos problemas operacionais.

[0004] Sabe-se bem que a operação estável de reatores de leito fluidizado usados na produção de polímeros exige a rejeição de condições que levam a polímero pegajoso ou fusão de partículas de resina no leito fluidizado. O polímero coesivo pegajoso causa uma faixa de problemas nos sistemas de reator de fase gasosa. Por exemplo, o polímero pegajoso pode reduzir a qualidade de fluidização que ocorre no reator, e pode reduzir o grau de mistura interna abaixo dos níveis mínimos exigidos para dispersar o catalisador e manter o controle de temperatura estável. O resultado mais comum de pegajosidade de resina excessiva na formação de pequenos aglomerados arredondados que acumulam acima da chapa e perturbam a fluidização. Em adição, a pegajosidade do polímero pode levar à deposição de produto de polímero nas paredes da seção expandida do reator, o que freqüentemente leva à formação de lâminas de redoma (massas sólidas de material de polímero depositado nas paredes da "redoma", ou seção expandida do reator). Em muitos casos, essas lâminas de redoma são grandes e massivas, contendo até 1000 kg de polímero aglomerado. Essas lâminas de redoma eventualmente caem da redoma e se tornam alojadas na chapa do distribuidor, onde elas interferem com a fluidização. Em alguns casos, as lâminas de redoma bloqueiam a porta de descarga do produto, e forçam um reator a desligar para limpeza. Em casos mais extremos, uma grande lâmina de redoma pode romper a fluidização em uma região localizada acima da chapa e levar à formação de um bloco. Por essas razões, deseja-se ter meios de impedir pegajosidade excessiva do produto de polímero.

[0005] Crê-se que a pegajosidade do polímero é uma função de várias variáveis de processo e de produto no reator. As variáveis de processo relevantes incluem a temperatura de reação e as concentrações (ou pressões parciais) de componentes condensáveis tais como 1-butenos e isopentano na fase de gasosa do reator. Em geral, a pegajosidade do polímero é promovida por temperatura de reação mais alta e concentrações mais altas de materiais condensáveis.

Propriedades de produto importantes incluem a densidade da resina, pelo molecular (ou índice de fusão), e a distribuição de peso molecular (MWD). Em geral, a pegajosidade do polímero é promovida por menor densidade de resina, menor peso molecular (mais alto índice de fusão), e distribuição de peso molecular mais ampla ($M_w/M_n = MWD$).

[0006] Sabe-se também que o polímero deixando o reator de fase gasosa contém quantidades significativas de gases dissolvidos, incluindo monômeros, comonômeros, e componentes de aumento de ponto de condensação. Além disso, uma quantidade de gás de ciclagem do reator é também arrastado com o polímero que está deixando o sistema de reação. Esses gases dissolvidos e arrastados são separados do polímero em um sistema de purga de polímero. Os gases arrastados, gases dissolvidos, e outros gases saindo do sistema de reação são recuperados em sistemas de recuperação de ventilação usando métodos de compressão, resfriamento e condensação.

[0007] Os reatores de leito fluidizado usados para produzir resina de polietileno são normalmente operados em uma temperatura de reação relativamente alta. Por exemplo, na produção de uma resina de película de baixa densidade típica (densidade 0,917 g/cc, índice de fusão 1 dg/min) produzida com catalisador metalloceno ou Ziegler-Natta, a temperatura de reação é tipicamente operada a 85°C. Uma temperatura de reator relativamente alta fornece um diferencial de temperatura relativamente alto sobre a temperatura de água de refrigeração (que tipicamente opera em 25 a 35°C). Crê-se que isso, na prática convencional, fornece capacidade de remoção de calor máxima para máximas taxas de produção.

[0008] Seria desejável ter um processo de produção de polímero que seja livre de aglomeração ou pegajosidade de polímero. Seria também desejável ter um processo que permita concentrações mais altas de materiais condensáveis e/ou temperaturas de ponto de condensação mais altas nos reatores para taxas de produção mais altas. É ainda desejável operar com um nível mais alto de componentes condensáveis enquanto melhorando a recuperação desses

componentes condensáveis a partir do recipiente de purga e outros fluxos de ventilação de reator.

[0009] Outras descobertas indicam que quando os componentes de condensação de ponto de condensação de baixo peso molecular são incluindo no gás de ciclagem do reator, o ponto de condensação máximo determinado anteriormente do gás de ciclagem relativo à temperatura de leito foi desnecessariamente limitado devido às considerações lembrando a pegajosidade do polímero. Descobriu-se que é possível operar com um ponto de condensação que está mais próximo da temperatura de leito do que anteriormente acreditado aumentando-se a quantidade de componente de aumento de ponto de condensação de baixo peso molecular e realmente aumenta as taxas de produção máximas, enquanto evita problemas de pegajosidade de resina. Também se descobriu que a recuperação de componentes condensáveis a partir do depósito de purga e fluxos de ventilação de reator pode ser melhorada através do uso de um sistema de recuperação aperfeiçoado.

Sumário da Invenção

[0010] A presente invenção refere-se a um processo de polimerização de fase gasosa contínuo para polimerizar um catalisador, por exemplo, um Ziegler-Natta, organocromo, óxido de cromo, ou catalisador de único sítio, em um reator de leito fluidizado de fase gasosa operando com um componente de aumento de ponto de condensação de baixo peso molecular ou uma combinação de um componente de aumento de ponto de condensação de baixo peso molecular e um componente de aumento de ponto de condensação de alto peso molecular presente no gás de ciclagem.

[0011] Uma modalidade da invenção atual refere-se a um processo de polimerização de fase gasosa incluindo as etapas de passar um fluxo de reciclagem através de um leito fluidizado em um reator de leito fluidizado de fase gasosa, onde o fluxo de reciclagem compreende um componente de aumento de ponto de condensação de baixo peso molecular e um componente de aumento de ponto de condensação de alto peso molecular, polimerizar um monômero de alfa-

olefina na presença de catalisador, e controlar uma quantidade de componente de aumento de ponto de condensação de baixo peso molecular no fluxo de reciclagem tal que a temperatura de aproximação de ponto de condensação do fluxo de reciclagem é menor do que a temperatura de aproximação do ponto de condensação quando operando com o componente de aumento de ponto de condensação de baixo peso molecular sozinho.

[0012] Em outra modalidade, esta invenção refere-se a um processo de polimerização de fase gasosa incluindo as etapas de passar um fluxo de reciclagem através de um leito fluidizado em um reator de leito fluidizado de fase gasosa, onde o fluxo de reciclagem compreende um componente de aumento de ponto de condensação de baixo peso molecular e um componente de aumento de ponto de condensação de alto peso molecular, polimerizar um monômero de alfa-olefina na presença de um catalisador, e controlar uma relação da quantidade de componente de aumento de ponto de condensação de baixo peso molecular para a quantidade de componente de aumento de ponto de condensação de alto peso molecular no fluxo de reciclagem.

[0013] Ainda outra modalidade da invenção atual refere-se a um processo de polimerização de fase gasosa incluindo as etapas de: (1) passar um fluxo de reciclagem através de um leito fluidizado em um reator de leito fluidizado de fase gasosa em uma taxa de produção inicial; (2) polimerizar um monômero de alfa-olefina na presença de um catalisador no reator de leito fluidizado de fase gasosa; (3) estabelecer uma composição do fluxo de reciclagem, onde este compreende um componente de aumento de ponto de condensação de baixo peso molecular e um componente de aumento de ponto de condensação de alto peso molecular; (4) determinar uma temperatura de ponto de condensação máxima permitida do fluxo de reciclagem para a dada temperatura do leito; e (5) aumentar a quantidade do componente de aumento de ponto de condensação de baixo peso molecular, tal que uma temperatura de ponto de condensação real do fluxo de reciclagem é maior do que a temperatura de ponto de condensação máxima permitida. Uma modalidade dessa alternativa ademais refere-se ao aumento da taxa de produção

no reator de fase gasosa tal que a taxa de produção real é maior do que a taxa de produção inicial. Outra modalidade adicionalmente refere-se a controlar uma relação do componente de aumento de ponto de condensação de baixo peso molecular com o componente de aumento de ponto de condensação de alto peso molecular.

[0014] Outra modalidade alternativa da invenção atual refere-se a um processo de polimerização de fase gasosa incluindo as etapas de: (1) passar um fluxo de reciclagem através de um leito fluidizado em um reator de leito fluidizado de fase gasosa; (2) polimerizar um monômero de alfa-olefina na presença de um catalisador no reator de leito fluidizado de fase gasosa; (3) estabelecer uma composição do fluxo de reciclagem e uma taxa de produção inicial no reator de leito fluidizado de fase gasosa, onde o fluxo de reciclagem compreende um componente de aumento de ponto de condensação de baixo peso molecular e um componente de aumento de ponto de condensação de alto peso molecular; (4) determinar um ponto de condensação máximo permitido do fluxo de reciclagem; e (5) aumentar a quantidade do componente de aumento de ponto de condensação de baixo peso molecular no fluxo de reciclagem, tal que um nível de condensação real do fluxo de reciclagem é maior do que o ponto de condensação máximo permitido inicial. Uma modalidade adicional dessa alternativa inclui a etapa de aumentar a taxa de produção no reator de fase gasosa tal que a taxa de produção real é maior do que a taxa de produção inicial.

[0015] Outra modalidade alternativa da invenção atual fornece um processo de polimerização de fase gasosa compreendendo as etapas de: (1) passar um fluxo de reciclagem através de um leito fluidizado em um reator de leito fluidizado de fase gasosa, onde o fluxo de reciclagem compreende um componente de aumento de ponto de condensação de baixo peso molecular; (2) polimerizar um monômero de alfa-olefina na presença de um catalisador no reator de leito fluidizado de fase gasosa; (3) formar um fluxo de ventilação de sistema compreendendo gases do reator de leito fluidizado de fase gasosa; (4) passar o fluxo de ventilação de sistema através de um sistema de recuperação, onde uma

parte do fluxo de ventilação do sistema é condensado e recuperado, e onde um fluxo de ventilação não-condensado é formado; (5) passar o fluxo de ventilação não-condensado a um sistema de recuperação aperfeiçoado; (6) separar um fluxo rico em hidrocarboneto e um fluxo pobre em hidrocarboneto do fluxo de ventilação não-condensado no sistema de recuperação aperfeiçoado; e (7) reciclar o fluxo rico em hidrocarboneto para o sistema de recuperação para recuperar uma parte condensável do fluxo rico em hidrocarboneto.

[0016] Ainda outra modalidade alternativa da invenção atual refere-se a um processo de polimerização de fase gasosa incluindo as etapas de: (1) passar um fluxo de reciclagem através de um leito fluidizado em um reator de leito fluidizado de fase gasosa, onde o fluxo de reciclagem compreende um componente de aumento de ponto de condensação de baixo peso molecular; e (2) polimerizar um monômero de alfa-olefina na presença de um catalisador no reator de leito fluidizado de fase gasosa, onde a polimerização é operada em um modo condensado, e onde um nível de fluido condensável no fluxo de reciclagem entrando no reator de leito fluidizado de fase gasosa é maior do que aproximadamente 2 por cento baseado no total de mols do fluxo de reciclagem entrando no reator de leito fluidizado de fase gasosa.

Breve Descrição dos Desenhos

[0017] A figura 1 é um desenho de um típico processo de fase gasosa.

[0018] A figura 2 mostra uma aproximação de uma curva de fusão DSC típica de um polímero ilustrando uma temperatura típica de reator e a temperatura de pegajosidade da resina limitante (Ts) em relação à curva de fusão DSC.

[0019] A figura 3 é um gráfico que mostra o impacto do agente de componente de aumento de ponto de condensação de baixo peso molecular na temperatura de aproximação de ponto de condensação para operação de reator comercial em uma temperatura fixa (85°C) e ilustra uma modalidade da invenção atual.

[0020] A figura 4 é um diagrama esquemático de uma modalidade da invenção atual usando um sistema de recuperação aperfeiçoado.

[0021] A figura 5 é um gráfico que mostra a região de temperaturas operacionais e pressões de uma modalidade de um sistema de recuperação aperfeiçoado.

Descrição Detalhada da Invenção

[0022] A invenção está geralmente direcionada a um processo de polimerização, particularmente, um processo de fase gasosa para polimerizar um ou mais monômero(s) na presença de um sistema de catalisador. Como mostrado na figura 1, um típico processo de fase gasosa compreende um leito fluidizado e/ou reator de fase gasosa 7, um aparelho de descarga de produto 6 e um fluxo de reciclagem 9. O monômero é alimentado no reator via alimentação de monômero 1, entra no reator de fase gasosa 7 e é varrido para cima através de uma chapa distribuidora 2 em uma zona de mistura de leito fluidizado 8, fornecido com pelo menos uma sonda de temperatura 10. A alimentação de catalisador 3 é injetada no reator de fase gasosa 7 diretamente na zona de mistura 8. O catalisador leva o monômero a polimerizar na zona de mistura 8. O polímero é retirado via o aparelho de descarga 6; ao mesmo tempo que o fluxo de reciclagem 9 é retirado do reator 7 e passado a um compressor 4, do compressor a um trocador de calor 5, e então passado de volta no reator 7 com a alimentação de monômero 1. O gás adicionais e/ou fluxos líquidos podem ser alimentados na linha de reciclagem ou fluxo acima ou fluxo abaixo do resfriador, por exemplo, líquido de hidrocarboneto recuperado a partir do aparelho de descarga 6 é tipicamente alimentado fluxo abaixo do resfriador.

[0023] A invenção também se refere a um processo de polimerização tendo melhorada a eficiência de operação quando operando com componentes de aumento de ponto de condensação de baixo peso molecular ou uma combinação de componentes de aumento de ponto de condensação de baixo peso molecular e componentes de aumento de ponto de condensação de alto peso molecular. Surpreendentemente descobriu-se que operando com um componente de aumento de ponto de condensação de baixo peso molecular em condições fora das condições comerciais usuais em um processo de polimerização de fase

gasosa (por exemplo, uma temperatura de aproximação de ponto de condensação menor) fornece um processo de polimerização substancialmente aperfeiçoado e a produção de polímeros em taxas de produção mais altas do que anteriormente permitido. É também surpreendente que uma mistura de um componente de aumento de ponto de condensação de baixo peso molecular e um componente de aumento de ponto de condensação de alto peso molecular permita um processo de polimerização substancialmente aperfeiçoado.

[0024] Descobriu-se que problemas associados com pegajosidade de polímero induzido por condensáveis no reator podem ser significativamente reduzidos ou até eliminados por um processo envolvendo: (1) determinar a temperatura de pegajosidade a seco do polímero a ser produzido, (2) determinar a depressão do ponto de fusão do polímero que ocorre quando uma amostra do polímero a ser produzido é imersa em um líquido (ou mistura líquida) dos condensáveis a serem usados no processo (ICA e comonômero), e (3) operar o processo de reator de fase gasosa com uma temperatura de leito abaixo de uma Temperatura Crítica, definida como a temperatura de pegajosidade a seco menos a depressão de ponto de fusão/ Com a temperatura de leito abaixo da Temperatura Crítica, a pegajosidade na resina devido a altas concentrações condensáveis é reduzida ou eliminada. Portanto, as concentrações condensáveis no reator podem então ser elevadas para obter temperaturas de ponto de condensação mais altas, níveis de condensação mais altos, e taxas de produção mais altas.

[0025] Descobriu-se surpreendentemente que problemas associados com a pegajosidade do polímero induzidos por condensáveis no reator enquanto operando acima da Temperatura Crítica podem ser significativamente reduzidos por um processo que envolve: (1) passar um fluxo de reciclagem através de um leito fluidizado em um reator de leito fluidizado de fase gasosa, onde o fluxo de reciclagem compreende um componente de aumento de ponto de condensação de baixo peso molecular e um componente de alto peso molecular, (2) polimerizar um monômero de alfa-olefina na presença de um catalisador, e (3) controlar uma

quantidade do componente de aumento de ponto de condensação de baixo peso molecular no fluxo de reciclagem tal que uma temperatura de aproximação de ponto de condensação do fluxo de reciclagem é menor do que a temperatura de aproximação de ponto de condensação quando operando com o componente de aumento de ponto de condensação de peso molecular mais alto sozinho. Com a presença do componente de aumento de ponto de condensação de baixo peso molecular, a pegajosidade na resina devido às altas concentrações de condensáveis é reduzida. Portanto, as concentrações de condensáveis no reator podem então ser elevadas para obter temperaturas de ponto de condensação mais altas, níveis de condensação mais altos, e taxas de produção mais altas.

[0026] Além disso, descobriu-se que controlar uma relação da quantidade de um componente de aumento de ponto de condensação de baixo peso molecular com a quantidade de um componente de aumento de ponto de condensação de alto peso molecular permite operar com níveis de condensação aumentados, e/ou temperaturas de ponto de condensação mais altas.

[0027] Ainda adicionalmente, descobriu-se que ineficiências criadas operando com componentes de aumento de ponto de condensação de baixo peso molecular podem ser melhoradas utilizando um sistema de recuperação melhorado onde as quantidades do componente de aumento de ponto de condensação de baixo peso molecular que são perdidas usando sistemas de recuperação convencionais podem ser recuperadas e recicladas novamente ao sistema de reação.

[0028] Para melhor entender a invenção, é útil discutir a pegajosidade em reatores de fase gasosa. A pegajosidade pode ser induzida em polímeros por dois meios: (1) elevando a temperatura do material, ou (2) aumentando a quantidade de componentes dissolvidos no polímero para uma dada temperatura. No processo de fase gasosa, os componentes dissolvidos incluem os componentes de peso molecular mais alto (ponto de ebulição mais alto) no gás de reator tal como, comonômeros (por exemplo, 1-butenos, ou 1-hexenos) e componentes de aumento de ponto de condensação, também referidos como "agentes de

condensação induzida" (ICAs). Os ICAs são fluidos condensáveis inertes (convencionalmente hidrocarbonetos saturados C5 ou C6) que são adicionados ao reator para aumentar a capacidade de resfriamento do sistema de reator para taxas de produção aumentadas. O uso de ICAs é adicionalmente descrito nas Patentes U.S. Nos. 5,352,749 e 5,436,304, ambas as quais são completamente incorporadas aqui por referência. Os componentes de peso molecular mais baixo têm menor solubilidade no polímero, e alguns componentes tais como etileno, nitrogênio e hidrogênio tipicamente têm somente solubilidade mínima no polímero, e, portanto, não tendem a induzir pegajosidade no polímero. Também se sabe que os polímeros com menos hidrocarbonetos dissolvidos presentes, demonstram purga e manipulação melhoradas da resina no fluxo a jusante de equipamento do reator de fase gasosa.

[0029] A figura 2 mostra uma aproximação de uma curva de fusão DSC típica de um polímero. A temperatura de fusão é tomada como o pico da curva de fusão. A temperatura do leito do reator é normalmente operada consideravelmente abaixo da temperatura de fusão como mostrado. Para uma resina de película LLDPE típica (0,917 g/cc de densidade, índice de fusão de 1 dg/min), a temperatura de fusão do polímero está na faixa de 119 a 127°C (medida a seco, sem componentes dissolvidos). Para esses graus de temperatura de leito, seria normalmente ajustado em 84 a 87°C. A pegajosidade no polímero seria induzida se a temperatura do leito de reator fosse aumentada ao ponto no qual começaria a sobrepor a curva de fusão do polímero como mostrado na figura. Para resinas catalisadas com Ziegler-Natta, a pegajosidade ocorre quando aproximadamente 15% de sobreposição ocorre (isto é, 15% da fração cristalina do polímero fundido). Para resinas catalisadas com metalloceno, um grau mais alto de sobreposição é exigido para induzir a pegajosidade. Enquanto o número exato não é conhecido para metalloceno, crê-se estar na faixa de 30 a 40%.

[0030] A pegajosidade pode também ser induzida no produto de polímero aumentando-se a concentração de condensáveis na fase gasosa do reator. Os condensáveis se tornam dissolvidos no polímero e agem para abaixar a curva de

fusão do polímero. A pegajosidade no polímero resulta quando a curva é abaixada até o ponto no qual ele sobrepõe a temperatura de operação do reator (a temperatura do leito). Isso é particularmente problemático com componentes de aumento de ponto de condensação de alto peso molecular. A Publicação de Patente U.S. No. 2005-0267269, publicada em 1/12/2005, define e descreve o cálculo de uma Temperatura Crítica. Se a temperatura de leito do reator é reduzida tal que seja igual ou menor do que a temperatura crítica, é teoricamente difícil, se não impossível, induzir pegajosidade na resina pela fusão parcial do polímero, sem considerar a concentração de componentes condensáveis no sistema de reator. É, portanto, possível aumentar a concentração de ICA até o ponto no qual a temperatura de ponto de condensação do gás de reator é igual à temperatura de leito. Isso saturaria o gás de reator com o ICA, mas não induzirá a pegajosidade no leito fluidizado.

[0031] Entretanto, é às vezes desejável operar um sistema de reator em temperaturas acima da Temperatura Crítica definida na Publicação de Patente U.S. No. 2005-0267269, publicada em 1/12/2005. Nessas aplicações, os limites empiricamente desenvolvidos de temperatura de aproximação de ponto de condensação são tradicionalmente usados para determinar os limites operacionais. Quando operando o sistema de reator acima da Temperatura Crítica, quanto mais próximo o ponto de condensação está da temperatura de leito do reator, maior a probabilidade das partículas de polímero no leito se aglomerarem. Como um resultado do polímero se aglomerar, instabilidades de fluidização podem ocorrer. Isso pode causar a formação de aglomerados no leito fluidizado e problemas com atividades a jusantes, tal como remoção de polímero, transferência, purga, extrusão, e seus similares. Os parâmetros operacionais variam de acordo com o sistema de produto e catalisador. Entretanto, as diretrizes operacionais convencionais desenvolvidas empiricamente sugerem que quando operando acima da Temperatura Crítica é o melhor para manter a temperatura de ponto de condensação do gás de reciclagem pelo menos aproximadamente 5°C abaixo da temperatura de leito do reator quando operando com catalisadores de

único sítio metalo-orgânicos e mais do que aproximadamente 20°C abaixo da temperatura de leito do reator, particularmente quando operando com catalisadores tipo Ziegler-Natta ou organocromo.

[0032] O termo "componente de aumento de ponto de condensação" é usado aqui para excluir monômeros polimerizáveis, incluindo aqueles que elevam o ponto de condensação. Para os propósitos dessa especificação de patente, o termo "componente de aumento de ponto de condensação" inclui hidrocarbonetos insaturados não polimerizáveis ou saturados. Exemplos de componentes de aumento de ponto de condensação adequados são hidrocarbonetos líquidos prontamente voláteis, que podem ser selecionados a partir de hidrocarbonetos saturados contendo de 3 a 10 átomos de carbono. Alguns hidrocarbonetos saturados adequados são propano, n-butano, isobutano, n-pentano, isopentano, neopentano, n-hexano, isoexano, e outros hidrocarbonetos C6 saturados, n-heptano, n-octano e outros hidrocarbonetos C7 e C8 saturados, e/ou misturas desses. Preferencialmente, o fluxo contém um total de aproximadamente 5 a aproximadamente 60 por cento em mol de um componente(s) de ponto de condensação crescente. O próprio ponto de condensação é calculado a partir da composição de gás de alimentação como analisado, por exemplo, por cromatografia a gás. A temperatura de ponto de condensação pode ser calculada usando qualquer equação de estado relevante. Um método adequado usa o Suave-Redlich-Kwong (SRK) como a equação de estado relevante. Em combinação com temperaturas e pressões de gás de reciclagem reais, o nível de líquido condensado no fluxo de reciclagem é também calculado. O nível de líquido condensado no fluxo de reciclagem é expresso como a porcentagem de mol (% mol) ou porcentagem de peso (wt%) de líquidos condensados no fluxo de reciclagem no ponto em que o fluxo de reciclagem entra no reator.

[0033] O termo "componente de aumento de ponto de condensação de baixo peso molecular" é usado aqui para se referir a hidrocarbonetos insaturados não polimerizáveis ou saturados contendo de 3 a 4 átomos de carbono. Alguns componentes de aumento de ponto de condensação de baixo peso molecular

incluem propano, n-butano, isobutano, e misturas desses.

[0034] O termo "componente de aumento de ponto de condensação de alto peso molecular" é usado aqui para se referir a hidrocarbonetos insaturados não polimerizáveis ou saturados contendo de 5 a 10 átomos de carbono. Alguns componentes de aumento de ponto de condensação de alto peso molecular incluem n-pentano, isopentano, neopentano, n-hexano, isoexano, e outros hidrocarbonetos C6 saturados, n-heptano, n-octano, e outros hidrocarbonetos C7 e C8 saturados, e/ou misturas desses.

[0035] O termo "temperatura de aproximação de ponto de condensação" é usado aqui para se referir à diferença entre a temperatura de leito do reator e a temperatura de ponto de condensação do gás de reciclagem. Quaisquer das modalidades descritas aqui são preferencialmente operadas com uma temperatura de aproximação de ponto de condensação de menos de 20°C, preferencialmente menos de 15°C, preferencialmente menos de 10°C, preferencialmente menos de 5°C, e até no mínimo 2°C. Assim, em qualquer das modalidades descritas aqui, a temperatura de ponto de condensação do gás de reciclagem está preferencialmente em 20°C da temperatura de leito, preferencialmente em 15°C da temperatura de leito, preferencialmente em 10°C da temperatura de leito, preferencialmente em 5°C da temperatura de leito, e ainda no mínimo 2°C da temperatura de leito.

[0036] Sistemas de catalisador preferenciais ou catalisadores de polimerização para qualquer uma das modalidades aqui incluem, mas não estão limitadas a, catalisadores de metal de transição do tipo convencional tais como um catalisador tipo Ziegler-Natta, um catalisador de óxido de cromo, ou um catalisador de organocromo. Além disso, os sistemas de catalisador preferenciais incluem um catalisador tipo metalloceno de ligante volumoso (referido aqui como um catalisador de único sítio).

[0037] Em uma modalidade preferencial, quaisquer dos processos de polimerização descritos aqui são substancialmente processos contínuos. Por contínuo entende-se um sistema que opera (ou pretende operar) sem interrupção

ou cessação por períodos de tempo estendidos (dias, semanas ou meses). Por exemplo, um processo contínuo para produzir um polímero seria um no qual os reagentes são continuamente introduzidos em um ou mais reatores e produto de polímero é continuamente retirado. Quaisquer das modalidades descritas aqui são preferencialmente continuamente operadas por pelo menos 12 horas, preferencialmente pelo menos 24 horas, preferencialmente pelo menos 36 horas, preferencialmente pelo menos 48 horas, preferencialmente pelo menos 72 horas, preferencialmente pelo menos 7 dias, preferencialmente pelo menos 14 dias, preferencialmente pelo menos 21 dias, e ainda preferencialmente pelo menos 30 dias.

[0038] Uma modalidade da invenção atual fornece um processo de polimerização de fase gasosa para passar um fluxo de reciclagem através de um leito fluidizado em um reator de leito fluidizado de fase gasosa, onde o fluxo de reciclagem compreende um componente de aumento de ponto de condensação de baixo peso molecular e um componente de alto peso molecular, polimerizar um monômero de alfa-olefina na presença de catalisador, e controlar uma quantidade de componente de aumento de ponto de condensação de baixo peso molecular no fluxo de reciclagem tal que a temperatura de aproximação de ponto de condensação do fluxo de reciclagem é menor do que a temperatura de aproximação de ponto de condensação quando operando com o componente de aumento de ponto de condensação de peso molecular mais alto sozinho.

[0039] Os componentes de aumento de ponto de condensação de quaisquer modalidades aqui usando o componente de aumento de ponto de condensação de baixo peso molecular e um componente de aumento de ponto de condensação de alto peso molecular podem ser qualquer combinação de um ou mais componente(s) de ponto de condensação crescente de baixo peso molecular e componente(s) de ponto de condensação crescente de alto peso molecular. Por exemplo, combinações adequadas de componentes de aumento de ponto de condensação incluem: um componente de aumento de ponto de condensação de baixo peso molecular de n-butano, e um componente(s) de ponto de condensação

crescente de alto peso molecular de n-pentano, isopentano, n-hexano, isoexano, n-heptano, n-octano, e/ou misturas desses; um componente de aumento de ponto de condensação de baixo peso molecular de isobutano, e um componente(s) de ponto de condensação crescente de alto peso molecular de n-pentano, isopentano, n-hexano, isoexano, n-heptano, n-octano, e/ou misturas desses; um componente de aumento de ponto de condensação de baixo peso molecular de propano, e um componente de aumento de ponto de condensação de alto peso molecular de n-pentano, isopentano, n-hexano, isoexano, n-heptano, n-octano, e/ou misturas dessas; um componente de aumento de ponto de condensação de baixo peso molecular de propano e n-butano, e um componente de aumento de ponto de condensação de alto peso molecular de n-pentano, isopentano, n-hexano, isoexano, n-heptano, n-octano, e/ou misturas desses; ou um componente de aumento de ponto de condensação de baixo peso molecular de isobutano e n-butano, e um componente de aumento de ponto de condensação de alto peso molecular de n-pentano, isopentano, n-hexano, isoexano, n-heptano, n-octano, e/ou misturas desses.

[0040] A temperatura de aproximação de ponto de condensação mínima quando operando com um componente de aumento de ponto de condensação de alto peso molecular sozinho é tipicamente determinada empiricamente usando experiência operacional anterior quando operando enquanto alimentando o componente de aumento de ponto de condensação de peso molecular mais alto sozinho e não-alimentando um componente de aumento de ponto de condensação de baixo peso molecular. Como usado aqui, "operando com um componente de aumento de ponto de condensação de alto peso molecular sozinho" significa que o único componente de aumento de ponto de condensação sendo alimentado ao sistema de reação de fase gasosa à medida que uma alimentação fresca é um componente de aumento de ponto de condensação de alto peso molecular. Sabe-se bem que os componentes de aumento de ponto de condensação de baixo peso molecular podem estar presentes em pequenas quantidades na alimentação de comonômero, e alguns podem formar no sistema

de reação de fase gasosa em certas reações com o sistema de catalisador. Com um sistema de recuperação de ventilação convencional, esses componentes de aumento de ponto de condensação de baixo peso molecular tipicamente não acumulam para representar uma concentração significativa no sistema de reação de fase gasosa. Por exemplo, é prática comum operar no modo de condensação fornecendo um fluxo fresco de isopentano como um componente de aumento de ponto de condensação de alto peso molecular. A temperatura de aproximação de ponto de condensação mínima quando operando com o componente de aumento de ponto de condensação de alto peso molecular é determinada empiricamente aumentando a quantidade de componente de ponto de condensação e observando a temperatura de aproximação de ponto de condensação no início da operação instável. A operação instável é tipicamente evidenciada pela produção de aglomerados, desvios de temperaturas na porção inferior do leito fluidizado, instabilidades das densidades aparentes fluidizadas, ou outros métodos de monitoramento de estabilidade. Assim, a mínima temperatura de aproximação de ponto de condensação foi a temperatura de ponto de condensação do gás de reciclagem observada no início da operação instável. Operando com uma temperatura de aproximação de ponto de condensação menor do que a mínima resulta em operação instável. As diretrizes de operação, portanto, exigem que a temperatura de aproximação de ponto de condensação seja mantida maior do que a temperatura de aproximação de do ponto de condensação mínimo.

[0041] No passado, esse método empírico tipicamente resultou em estabelecer diretrizes operacionais que exigem que a temperatura de aproximação de ponto de condensação seja mantida maior do que aproximadamente 20°C, particularmente quando operando com sistemas de catalisador Ziegler-Natta ou de organocromo. Essa temperatura de aproximação de ponto de condensação mínima foi então aplicada geralmente a toda a operação de modo de condensação para esse tipo de catalisador, sem considerar qual componente de aumento de ponto de condensação foi usado no futuro.

[0042] A quantidade do componente de aumento de ponto de condensação

de baixo peso molecular no fluxo de reciclagem é controlada por qualquer método adequado de controlar componentes de gás de reator em um sistema de reação de fase gasosa. Por exemplo, métodos adequados de controlar a quantidade de componente de aumento de ponto de condensação de baixo peso molecular presente incluem controlar a taxa de alimentação de componente de aumento de ponto de condensação de baixo peso molecular fresco para o sistema de reação, controlar a taxa de alimentação de um fluxo de componente de aumento de ponto de condensação de baixo peso molecular recuperado para o sistema de reação (recuperado em um sistema de recuperação de ventilação convencional ou aperfeiçoado), ventilar gases a partir do sistema de reação, ou alterar a quantidade de outros componentes de reciclagem no sistema de reação.

[0043] Outra modalidade da invenção atual fornece um processo de polimerização de fase gasosa incluindo as etapas de passar o fluxo de reciclagem através de um leito fluidizado em um reator de leito fluidizado de fase gasosa, onde o fluxo de reciclagem compreende um componente de aumento de ponto de condensação de baixo peso molecular e um componente de alto peso molecular, polimerizar um monômero de alfa-olefina na presença de um catalisador, e controlar uma relação da quantidade de componente de aumento de ponto de condensação de baixo peso molecular com a quantidade de componente de aumento de ponto de condensação de alto peso molecular no fluxo de reciclagem.

[0044] A relação da quantidade de componente de aumento de ponto de condensação de baixo peso molecular com a quantidade de componente de aumento de ponto de condensação de alto peso molecular no fluxo de reciclagem é controlada por qualquer método adequado de controlar as relações de componente de gás de reator em um sistema de reação de fase gasosa. Em uma modalidade, a quantidade de componente de aumento de ponto de condensação de baixo peso molecular é controlada por um ciclo de controle de relação. Por exemplo, métodos adequados de controlar a relação incluem analisar a composição do gás de reciclagem, determinar uma relação molar ou de peso, então alterar a relação de alimentação de componente de aumento de ponto de

condensação de baixo peso molecular fresco para o sistema de reação, alterar a taxa de alimentação de um fluxo de componente de aumento de ponto de condensação de baixo peso molecular recuperado para o sistema de reação (recuperado em um sistema de recuperação de ventilação convencional ou aperfeiçoado), ventilar gases a partir do sistema de reação, e/ou alterar a quantidade de outros componentes de reciclagem no sistema de reação. Em outra modalidade, a relação é controlada controlando-se a quantidade de componente de aumento de ponto de condensação de alto peso molecular presente usando métodos similares àqueles descritos acima.

[0045] As modalidades controlando a relação da quantidade de componente de aumento de ponto de condensação de baixo peso molecular com a quantidade de componente de aumento de ponto de condensação de alto peso molecular no fluxo de reciclagem preferencialmente controlam uma relação de peso ou uma relação molar. As modalidades da invenção preferencialmente controlam a relação molar de componente de aumento de ponto de condensação de baixo peso molecular com o componente de aumento de ponto de condensação de alto peso molecular em um valor de mais do que aproximadamente 20/80, mais do que aproximadamente 30/70, em uma faixa de aproximadamente 30/70 a 90/10, ou em uma faixa de aproximadamente 40/60 a aproximadamente 80/20.

[0046] Em uma modalidade da invenção controlando a relação da quantidade de componente de aumento de ponto de condensação de baixo peso molecular com a quantidade de componente de aumento de ponto de condensação de alto peso molecular no fluxo de reciclagem, a relação é controlada tal que uma temperatura de aproximação de ponto de condensação do fluxo de reciclagem é menor do que uma temperatura de aproximação de ponto de condensação quando operando com o componente de aumento de ponto de condensação de peso molecular mais alto sozinho.

[0047] Uma modalidade alternativa da invenção atual fornece um processo de polimerização de fase gasosa incluindo as etapas de: (1) passar um fluxo de reciclagem através de um leito fluidizado em um reator de leito fluidizado de fase

gasosa em uma taxa de produção inicial; (2) polimerizar um monômero de alfa-olefina na presença de um catalisador no reator de leito fluidizado de fase gasosa; (3) estabelecer uma composição do fluxo de reciclagem, onde este compreende um componente de aumento de ponto de condensação de baixo peso molecular e um componente de aumento de ponto de condensação de alto peso molecular; (4) determinar uma temperatura de ponto de condensação máximo permitido do fluxo de reciclagem; e (5) aumentar a quantidade do componente de aumento de ponto de condensação de baixo peso molecular no fluxo de reciclagem, tal que uma temperatura de ponto de condensação real do fluxo de reciclagem é maior do que a temperatura de ponto de condensação máximo permitida. Uma modalidade dessa alternativa adicionalmente inclui a etapa de aumentar a taxa de produção no reator de fase gasosa tal que a taxa de produção real é maior do que a taxa de produção inicial. Outra modalidade dessa alternativa adicionalmente inclui a etapa de controlar uma relação do componente de aumento de ponto de condensação de baixo peso molecular com o componente de aumento de ponto de condensação de alto peso molecular.

[0048] A temperatura de ponto de condensação máxima permitida inicial é tipicamente determinada empiricamente considerando a experiência de operação anterior. Por exemplo, é prática comum operar no modo de condensação fornecendo um fluxo fresco de um componente de aumento de ponto de condensação de alto peso molecular, tal como isopentano, para o sistema de reação. A temperatura de ponto de condensação máxima permitida para uma dada temperatura de leito e produto é determinada empiricamente elevando a quantidade de componente(s) de ponto de condensação crescente presente e observando a temperatura de ponto de condensação no início da operação instável. A operação instável é tipicamente evidenciada pela produção de aglomerados, desvios de temperatura na porção inferior do leito fluidizado, instabilidades das densidades aparentes fluidizadas, ou outros métodos de monitoramento de estabilidade. Assim, convencionalmente, a temperatura de aproximação de ponto de condensação máxima permitida para uma dada

temperatura de leito foi a temperatura de ponto de condensação do gás de reciclagem observada no início da operação instável.

[0049] No passado, esse método empírico foi tipicamente conduzido com componentes de aumento de ponto de condensação de alto peso molecular e resultou em estabelecer diretrizes de operação que exigiam que a temperatura de ponto de condensação máxima permitida do gás de reciclagem fosse mantida menor do que a temperatura de leito. Por causa do risco de operações do sistema de reação de fase gasosa quando conduzindo testes ser grande, os testes foram tipicamente não reproduzidos para cada produto e composição. Isso resultou em uma diretriz operacional empiricamente determinada que exigiu que o ponto de condensação fosse mantido em um valor abaixo da temperatura de leito para toda a operação de modo de condensação para esse tipo de catalisador. Para catalisadores de Ziegler-Natta e óxido de cromo, esse valor foi tipicamente pelo menos aproximadamente 20°C. A temperatura de ponto de condensação máxima permitida para uma condição operacional particular foi então determinada subtraindo-se o valor empiricamente determinado da temperatura de leito. Por exemplo, quando operando um sistema de reação de fase gasosa com um catalisador Ziegler-Natta, produzindo um polímero com aproximadamente um índice de fusão 1,0 em uma temperatura de leito de aproximadamente 85°C, e um valor determinado empírico de aproximadamente 20°C abaixo da temperatura de leito, a temperatura de ponto de condensação máxima permitida do gás de reciclagem é aproximadamente 65°C.

[0050] A quantidade de componente de aumento de ponto de condensação de baixo peso molecular presente no sistema de reciclagem pode ser aumentada por uma variedade de métodos. Tipicamente, essa quantidade de componente de aumento de ponto de condensação é aumentada alimentando-se um fluxo desse componente para o sistema de reação. Como os fluxos do reator e de ventilação de recipiente de purga contêm quantidades significativas de componentes de aumento de ponto de condensação, esses componentes são preferencialmente recuperados e reciclados novamente para o sistema de reação de fase gasosa.

Entretanto, os sistemas de recuperação não recuperam todos os componentes de aumento de ponto de condensação de escape. Alguma quantidade de componente de aumento de ponto de condensação é perdida no fluxo de ventilação de reator ou um fluxo de ventilação saindo do sistema de recuperação de ventilação. Assim, outro método de aumentar a quantidade de componente de aumento de ponto de condensação de baixo peso molecular presente no fluxo de reciclagem é para recuperar e reciclar mais do componente de aumento de ponto de condensação de baixo peso molecular a partir desses fluxos.

[0051] Outra modalidade alternativa da invenção atual fornece um processo de polimerização de fase gasosa incluindo as etapas de: (1) passar um fluxo de reciclagem através de um leito fluidizado em um reator de leito fluidizado de fase gasosa; (2) polimerizar um monômero de alfa-olefina na presença de um catalisador no reator de leito fluidizado de fase gasosa; (3) estabelecer uma composição do fluxo de reciclagem e em uma taxa de produção inicial no reator de leito fluidizado de fase gasosa, onde o fluxo de reciclagem compreende um componente de aumento de ponto de condensação de baixo peso molecular e um componente de aumento de ponto de condensação de alto peso molecular; (4) determinar um nível de condensação máximo permitido do fluxo de reciclagem; e (5) aumentar a quantidade do componente de aumento de ponto de condensação de baixo peso molecular no fluxo de reciclagem, tal que um nível de condensação real do fluxo de reciclagem seja maior do que o nível de condensação máximo permitido inicial. Uma modalidade adicional dessa alternativa inclui a etapa de aumentar a taxa de produção no reator de fase gasosa, tal que a taxa de produção real seja maior do que a taxa de produção inicial.

[0052] O ponto de condensação máximo permitido inicial é tipicamente determinado empiricamente considerando a experiência operacional anterior. O ponto de condensação máximo permitido é preferencialmente expresso como uma porcentagem de peso ou de mol de condensação. O nível de condensação máximo permitido para um dado produto ou conjunto de condições operacionais de reator e restrições de temperatura, tal como temperatura de água de

resfriamento, é determinado empiricamente elevando as taxas de produção e observando a temperatura de nível de condensação no início da operação instável. A operação instável é tipicamente evidenciada por perda de controle para a temperatura de leito, a produção de aglomerados, desvios de temperaturas na porção inferior do leito fluidizado, instabilidades das densidades aparentes fluidizadas, ou outros métodos de monitoramento de estabilidade. Assim, o nível de condensação máximo permitido para um dado produto ou conjunto de condições operacionais de reator foi o nível de condensação do gás de reciclagem observado no início da operação instável.

[0053] No passado, esse método empírico foi tipicamente conduzido com componentes de aumento de ponto de condensação de alto peso molecular e resultou em estabelecer diretrizes operacionais que exigiram que o nível de condensação máximo permitido do gás de reciclagem fosse mantido menor do que o nível de condensação máximo permitido. Por causa do risco de operações do sistema de reação de fase gasosa quando conduzindo esses testes é grande, esses testes são tipicamente não reproduzidos para cada produto e composição. Isso resulta em uma diretriz operacional empiricamente determinada que exige que o nível de condensação seja mantido em valores menores do que os necessários baseados na condição de reator de pior caso.

[0054] A quantidade de componente de aumento de ponto de condensação de baixo peso molecular presente no sistema de reciclagem pode ser aumentada por qualquer dos métodos descritos aqui acima.

[0055] O nível de condensação real do gás de reciclagem, como usado aqui, refere-se ao nível de condensação de líquido do gás de reciclagem na entrada do reator em qualquer tempo particular como calculado por um programa de propriedades físicas usando uma composição de gás de reciclagem atual e uma temperatura de entrada de reator atual. O nível de condensação real é preferencialmente maior do que 2% do peso, preferencialmente mais do que 10% do peso, preferencialmente mais do que 15% do peso, preferencialmente mais do que 25% do peso, e ainda mais do que 30% do peso, baseado no total de mols do

líquido e gás entrando no reator.

[0056] Com relação à Figura 4, outra modalidade alternativa da invenção atual fornece um processo de polimerização de fase gasosa compreendendo as etapas de: (1) formar um fluxo de ventilação de sistema 11 compreendendo gases a partir do reator de leito fluidizado de fase gasosa; (2) passar o fluxo de ventilação de sistema 11 através de um sistema de recuperação 12, em que uma parte do fluxo de ventilação não-condensado 13 é formada; (3) passar o fluxo de ventilação não-condensado 13 a um sistema de recuperação aperfeiçoado 14; (4) separar um fluxo rico em hidrocarboneto 15 e um fluxo pobre em hidrocarboneto 16 do fluxo de ventilação não-condensado no sistema de recuperação aperfeiçoado; e (5) reciclar o fluxo rico em hidrocarboneto para o fluxo de ventilação de sistema 11 para recuperar uma porção condensável do fluxo rico em hidrocarboneto.

[0057] Um fluxo de ventilação de sistema pode compreender quaisquer gases que são relacionados a partir do reator de sistema ou sistema de reação. Em uma modalidade da invenção atual, o fluxo de ventilação de sistema compreende um gás de ventilação de reator 17. Um gás de ventilação de reator 17 tipicamente compreende gases de reator que são liberados diretamente a partir do sistema de reator de fase gasosa, tipicamente a partir de um ponto no ciclo de reciclagem. O gás de ventilação de reator 17 é liberado para purgar o sistema de reação de fase gasosa de componentes indesejáveis, pressão de reator mais baixa, composições de gás de reciclagem de controle, ou outras exigências operacionais onde é necessário ventilar gases diretamente a partir do reator de fase gasosa. Os gases de ventilação de reator 17 contêm quantidades significativas de monômero(s) valiosos, comonômero(s), e componentes de aumento de ponto de condensação. Deseja-se tipicamente capturar e reciclar quanto dos gases valiosos contidos possível.

[0058] Um fluxo de ventilação de sistema 11 pode também conter outros fluxos contendo gases de reciclagem que podem representar perdas para o processo se liberadas sem recuperar o monômero contido, comonômero, ou

componentes de aumento de ponto de condensação. Com relação novamente à Figura 4, em uma modalidade, o fluxo de ventilação de sistema compreende gases dissolvidos e gases arrastados saindo de um recipiente de purga 18. Sabe-se bem na técnica que resina polimerizada saindo do reator de fase gasosa contém gases dissolvidos que compreendem monômero, comonômero, e componentes de aumento de ponto de condensação do fluxo de reciclagem. Sabe-se também, que quando a resina polimerizada é transferida a partir do reator de fase gasosa, que uma certa quantidade de gás de reciclagem é arrastada com a resina. Os gases dissolvidos e os gases arrastados são separados da resina polimerizada no recipiente de purga 18, localizado a jusante abaixo do reator de fase gasosa. Em uma modalidade da invenção, o processo adicionalmente compreende as etapas de: (1) transferir um polímero e gases arrastados do reator de leito fluidizado de fase gasosa a um recipiente de purga 18, em que o polímero compreende uma pluralidade de gases dissolvidos, e em que os gases dissolvidos e os gases arrastados compreendem o componente de aumento de ponto de condensação de baixo peso molecular; (2) purgar os gases dissolvidos do polímero no recipiente de purga 18; e (3) formar o fluxo de ventilação de sistema 11, em que o fluxo de ventilação de sistema 11 compreende os gases dissolvidos e os gases arrastados.

[0059] Ainda com relação à Figura 4, o fluxo de ventilação de sistema 11 passa para um sistema de recuperação 12. Este pode ser de qualquer configuração adequada para a recuperação de monômeros, comonômeros, e/ou componentes de aumento de ponto de condensação. O sistema de recuperação tipicamente compreende um compressor 20 com pelo menos um estágio de compressão seguido por um resfriador 21 e refrigerador 22 em que uma porção do fluxo de ventilação do sistema é condensada, formando um fluxo contendo líquido condensado e gases não-condensados. O fluxo de líquido condensado é então recuperado separando o líquido condensado dos gases não-condensados em um tambor de líquido recuperado 23. O líquido recuperado é então bombeado de volta ao sistema de reação de fase gasosa e alimentado na linha de

reciclagem em uma localização ou ascendente ou a jusante do resfriador no ciclo de gás de ciclagem (não mostrado). Os gases não-condensados então passam do tambor de líquido recuperado como o fluxo de ventilação não-condensado 13.

[0060] Novamente com relação à Figura 4, o sistema de recuperação melhorado 14 é usado para separar um fluxo rico em hidrocarboneto 15 e um fluxo pobre em hidrocarboneto 16 do fluxo de ventilação não-condensado 13. O fluxo rico em hidrocarboneto é então enviado de volta ao sistema de recuperação 12 para recuperar uma porção condensável do fluxo rico em hidrocarboneto. O sistema de recuperação melhorado 14 é qualquer sistema adequado para separar gases de hidrocarboneto, particularmente monômeros, comonômeros, e/ou componentes de aumento de ponto de condensação, contidos no fluxo de ventilação não-condensado 13 dos outros gases tipicamente não-condensáveis. A recuperação melhorada pode ser por separação de membrana, absorção de oscilações de pressão ("PSA"), ou condensação de recuperação melhorada.

[0061] As unidades de membrana podem ser qualquer unidade de membrana adequada efetiva em separar hidrocarbonetos, preferencialmente hidrocarbonetos C_2 a C_{10} , de outros gases, tal como nitrogênio, hidrogênio, ou outros componentes de reciclagem. As unidades de membrana conhecidas na técnica tipicamente passam o hidrocarboneto através da membrana à medida que eles permeiam e rejeitam nitrogênio e outros gases como um não-permeado. Entretanto, as unidades de membrana onde hidrocarbonetos são o não permeado e nitrogênio e outros gases são o permeado, são também adequadas com essa invenção.

[0062] As unidades PSA podem ser qualquer sistema PSA que é adequado para efetuar a separação desejada.

[0063] O termo "condensação de recuperação melhorada" é usado aqui para se referir a qualquer sistema ou método de condensar monômeros, comonômeros, e/ou componentes de aumento de ponto de condensação usando pressão ou temperatura melhorada. Os sistemas de condensação de recuperação melhorados tipicamente comprimem e/ou resfriam o fluxo de ventilação não-

condensado 13 seguido por separação do líquido condensado e gases não-condensados. Os métodos adequados de condensação de recuperação melhorada são aqueles sistemas ou métodos que expõem o fluxo de ventilação não-condensado 13 a pressões e temperaturas acima da curva de pressão/temperatura mostrada na figura 5. Em uma modalidade da invenção, a condensação de recuperação melhorada expõe o fluxo de ventilação não-condensado 13 a: uma temperatura de menos de aproximadamente -30°C em uma pressão maior de aproximadamente 0,3 MPa (3 Barg); uma temperatura de menos de aproximadamente -20°C em uma pressão maior do que aproximadamente 0,5 MPa (5 Barg); uma temperatura de menos de aproximadamente -15°C em uma pressão maior do que aproximadamente 0,65 MPa (6,5 Barg); uma temperatura de menos de aproximadamente -10°C em uma pressão maior do que aproximadamente 0,8 MPa (8 Barg); uma temperatura de menos de aproximadamente -5°C em uma pressão maior do que aproximadamente 1,05 MPa (10,5 Barg); ou uma temperatura de menos de aproximadamente 0°C em uma pressão maior do que aproximadamente 1,3 MPa (13 Barg).

[0064] Outra modalidade alternativa da invenção atual fornece um processo de polimerização em fase gasosa incluindo as etapas de: (1) passar um fluxo de reciclagem através de um leito fluidizado em um reator de leito fluidizado de fase gasosa, onde o fluxo de reciclagem compreende um componente de aumento de ponto de condensação de baixo peso molecular; e (2) polimerizar um monômero de alfa-olefina na presença de um catalisador, onde a polimerização é operada em um modo condensado, e onde um nível de fluido condensável no fluxo de reciclagem entrando no reator de leito fluidizado de fase gasosa é maior do que aproximadamente 2% do peso baseado no peso total do fluxo de reciclagem entrando no reator de leito fluidizado de fase gasosa.

[0065] Para propósitos desta invenção e as reivindicações para essa, o termo "temperatura de leito" é definido para significar a temperatura do leito fluidizado medida em uma elevação pelo menos uma metade do diâmetro de

reator acima da chapa de distribuidor e em uma distância radial de pelo menos 7 centímetros da parede do reator.

[0066] Quaisquer das modalidades aqui podem ser operadas com um catalisador de polimerização que compreende um metal, e a relação molar do fluido condensável, para o metal é maior do que 500:1, preferencialmente na faixa de 900:1 a 10.000:1, preferencialmente 1500:1 a 20.000:1.

[0067] Quaisquer das modalidades descritas aqui são preferencialmente continuamente operadas abaixo da Temperatura Crítica por pelo menos 12 horas, preferencialmente pelo menos 24 horas, preferencialmente pelo menos 36 horas, preferencialmente pelo menos 48 horas, preferencialmente pelo menos 72 horas, preferencialmente pelo menos 7 dias, preferencialmente pelo menos 14 dias, preferencialmente pelo menos 21 dias, preferencialmente pelo menos 30 dias.

Processo de Polimerização

[0068] Os catalisadores de polimerização e sistemas de catalisador descritos acima são adequados para uso em qualquer processo de polimerização de fase gasosa, incluindo processos de leito fluidizado ou processos de leito agitado. Particularmente preferencial é um processo de polimerização de fase gasosa no qual um ou mais fluidos condensáveis como descrito aqui são utilizados.

[0069] Tipicamente em um processo de polimerização de fase gasosa, um ciclo contínuo é empregado onde em uma parte do ciclo de um sistema de reator, um fluxo de gás de ciclagem, de outra forma conhecido como um fluxo de reciclagem ou meio de fluidização, é aquecido no reator pelo calor de polimerização. Esse calor é removido da composição de reciclagem em outra parte do ciclo por um sistema de resfriamento externo ao reator. Geralmente, em um processo de leito fluidizado de gás para produzir polímeros, um sistema gasoso contendo um ou mais monômeros é continuamente ciclado através de um leito fluidizado na presença de um catalisador sob condições reativas. Em um processo preferencial, um fluido condensável como descrito aqui, é introduzido no processo para propósitos de aumentar a capacidade de resfriamento do fluxo de

reciclagem. A introdução proposital de um fluido condensável em um processo de fase gasosa é um processo de modo condensado. O fluxo gasoso é retirado do leito fluidizado e reciclado novamente no reator. Simultaneamente, o produto de polímero é retirado do reator e o monômero fresco é adicionado para substituir o monômero polimerizado. (Ver, por exemplo, Patente U.S. Nos. 4.543.399; 4.588.790; 5.028.670; 5.317.036; 5.352.749; 5.405.922; 5.436.304; 5.453.471; 5.462.999; 5.616.661; e 5.668.228; todas as quais são completamente incorporadas aqui por referência).

Fluidos Condensáveis

[0070] Há geralmente dois tipos de materiais condensáveis empregados em sistemas de reator de fase gasosa, comonômeros e componentes de aumento de ponto de condensação (também referidos como agentes de condensação induzidos ou "ICAs"). Os comonômeros são tipicamente usados para controlar a densidade de produto de resina. Os comonômeros comuns empregados nos reatores de fase gasosa são 1-buteno, 1-hexeno, e 4-metil-1-penteno. Esses comonômeros são considerados gases condensáveis porque (dependendo da concentração) eles são relativamente facilmente condensados nas temperaturas de gás de entrada típicas de 25 a 35°C. Em contraste, etileno, nitrogênio e hidrogênio no sistema de reação não são tipicamente condensáveis nessas temperaturas.

[0071] A segunda classe de gases condensáveis no reator é o ICAs. O tipo mais comum de ICA é isopentano, mas isobutano, n-hexano, ou outros hidrocarbonetos de pontos de ebulição similares pode também ser usado. A função dos ICAs é elevar a temperatura de ponto de condensação do gás de reator, tal como para induzir mais condensação nas condições de gás de entrada do reator resfriador. A condensação melhorada que fornece capacidade de resfriamento de reator adicional e habilita maiores taxas de produção a partir do reator. O uso de ICAs é adicionalmente explicado nas referências de Patente U.S. 5.352.749; 5.405.922 e 5.436.304; todas das quais são completamente incorporadas aqui por referência.

[0072] Os fluidos condensáveis úteis nesta invenção são preferencialmente inertes para o catalisador, reagentes, e o produto de polímero produzido; podem também incluir comonômeros. Os fluidos condensáveis podem ser introduzidos no sistema de reação/reciclagem ou em qualquer outro ponto no sistema. Os fluidos condensáveis podem também incluir comonômeros condensáveis polimerizáveis tais como olefinas, diolefinas, ou misturas desses incluindo alguns dos monômeros mencionados aqui podem ser parcial ou inteiramente incorporados no produto de polímero. Preferencialmente, o fluxo de alimentação ou de reciclagem contém de aproximadamente 5 a aproximadamente 60 por cento em mol de um fluido condensável, preferencialmente com o fluido condensável tendo um átomo de carbono menos do que o comonômero ou pelo menos um átomo de carbono menos do que o comonômero.

[0073] Em outra modalidade, o componente de aumento de ponto de condensação está presente em mais de 1% do peso, baseado no mol do fluido condensável presente no reator, preferencialmente mais do que 3% do peso, preferencialmente mais do que 5% do peso, preferencialmente mais do que 7% do peso, preferencialmente mais do que 10% do peso, preferencialmente mais do que 15% do peso, preferencialmente mais do que 20% do peso, preferencialmente mais do que 25% do peso, preferencialmente mais do que 30% do peso, preferencialmente mais do que 35% do peso, preferencialmente mais do que 40% do peso, preferencialmente mais do que 50% do peso, preferencialmente mais do que 55% do peso, preferencialmente mais do que 60% do peso, preferencialmente mais do que 70% do peso, preferencialmente mais do que 80% do peso, e preferencialmente mais do que 90% do peso. Em outra modalidade, o componente de aumento de ponto de condensação está presente em mais de 1% de mol, baseado no mol dos componentes de aumento de ponto de condensação, monômeros e qualquer solvente de hidrocarboneto presente no reator, preferencialmente mais do que 3% de mol, preferencialmente mais do que 5% de mol, preferencialmente mais do que 7% de mol, preferencialmente mais do que 10% de mol, preferencialmente mais do que 15% de mol, preferencialmente

mais do que 20% de mol, preferencialmente mais do que 25% de mol, preferencialmente mais do que 30% de mol, preferencialmente mais do que 35% de mol, preferencialmente mais do que 40% de mol, preferencialmente mais do que 50% de mol, preferencialmente mais do que 55% de mol, preferencialmente mais do que 60% de mol, preferencialmente mais do que 70% de mol, preferencialmente mais do que 80% de mol, e preferencialmente mais do que 90% de mol. No evento que a base molar não é chamada para a % de mol de componente de aumento de ponto de condensação, dever-se-ia presumir baseado no peso total dos componentes de aumento de ponto de condensação, monômeros, e solventes de hidrocarboneto presentes no reator.

Monômeros

[0074] Em uma modalidade, o processo desta invenção é direcionado a um processo de polimerização de fase gasosa de um ou mais monômeros de olefina tendo de 2 a 30 átomos de carbono, preferencialmente 2 a 12 átomos de carbono, e mais preferencialmente 2 a 8 átomos de carbono. A invenção é particularmente bem adequada para a polimerização de dois ou mais monômeros de olefina de etileno, propileno, 1-buteno, 1-penteno, 4-metil-1-penteno, 1-hexeno, 1-octeno e 1-deceno.

[0075] Outros monômeros úteis no processo da invenção incluem monômeros etilenicamente insaturados, diolefinas tendo 4 a 18 átomos de carbono, dienos conjugados ou não conjugados, polienos, monômeros de vinil, e olefinas cíclicas. Monômeros não limitantes úteis na invenção incluem butadieno, norborneno, norbornadieno, isobutileno, vinilbenzociclobutano, norborneno de etilideno, isopreno, dicitlopentadieno e ciclopenteno.

[0076] Em uma modalidade preferencial do processo da invenção, um copolímero de etileno é produzido, onde o etileno e um comonômero tendo pelo menos uma alfa-olefina tendo de 3 a 15 átomos de carbono, preferencialmente de 4 a 12 átomos de carbono, e mais preferencialmente de 4 a 8 átomos de carbono, são polimerizados em um processo de fase gasosa.

[0077] Em outra modalidade do processo da invenção, etileno ou propileno é

polimerizado com pelo menos dois comonômeros diferentes, opcionalmente, um dos quais pode ser um dieno, para formar um terpolímero.

Processo de Modo Condensado

[0078] Em um processo de fase gasosa preferencial da invenção, o processo de fase gasosa é operado em um modo condensado, onde um fluido condensável inerte como descrito acima é introduzido no processo para aumentar a capacidade de resfriamento do fluxo de reciclagem. Esses fluidos condensáveis inertes são referidos como agentes de condensação induzidos ou ICAs. Para detalhes adicionais de um processo de modo condensado, ver Patente U.S. Nºs 5.342.749 e 5.436.304.

[0079] Para alcançar capacidades de resfriamento mais altas, e taxas de produção de reator mais altas, deseja-se elevar a temperatura de ponto de condensação do fluxo de reciclagem para permitir um nível mais alto de condensação na entrada do reator de fase gasosa. A temperatura de ponto de condensação do fluxo de reciclagem é tipicamente elevada aumentando-se a pressão de operação do sistema de reação/reciclagem e/ou aumentando-se a porcentagem de fluidos condensáveis (ICAs e/ou comonômeros) e diminuindo-se a porcentagem de gases não-condensáveis no fluxo de reciclagem. As vantagens de um processo operando em modo condensado geralmente aumentam diretamente com a proximidade da temperatura de ponto de condensação do fluxo de reciclagem da temperatura de reação no interior do leito fluidizado. As vantagens do processo podem aumentar diretamente com a porcentagem de líquido no fluxo de reciclagem retornado ao reator. Para uma dada temperatura de gás de entrada, temperaturas de ponto de condensação maiores causam um nível aumentado de condensação (% de peso condensado mais alto). Os níveis de condensação mais altos fornecem resfriamento adicional e, portanto, capacidade de taxa de produção mais alta no reator.

[0080] Em uma modalidade preferencial, o fluido condensável está presente em uma quantidade maior do que 5 por cento do peso (% do peso), preferencialmente mais do que 10% do peso, preferencialmente mais do que 15%

do peso, preferencialmente mais do que 20% do peso, preferencialmente mais do que 25% do peso, preferencialmente mais do que 30% do peso, ou preferencialmente mais do que 40% do peso baseado no peso total de meio de fluidização sendo re-introduzido no reator.

Condições de Reator

[0081] A pressão do reator em quaisquer dos processos de fase gasosa descritos nas modalidades acima varia de aproximadamente 100 psig (690 kPa) a aproximadamente 500 psig (3448 kPa), preferencialmente na faixa de aproximadamente 200 psig (1379 kPa) a aproximadamente 400 psig (2759 kPa), mais preferencialmente na faixa de aproximadamente 250 psig (1724 kPa) a aproximadamente 350 psig (2414 kPa).

[0082] A temperatura de leito de reator em qualquer dos processos de fase gasosa descritos nas modalidades acima pode variar de aproximadamente 30°C a aproximadamente 120°C, preferencialmente de aproximadamente 60°C a aproximadamente 115°C, mais preferencialmente na faixa de aproximadamente 70°C a 110°C, e mais preferencialmente na faixa de aproximadamente 70°C a aproximadamente 100°C. Em outra modalidade, a temperatura de leito está acima da temperatura ambiente (23°C), preferencialmente acima de 30°C, preferencialmente acima de 50°C, e preferencialmente acima de 70°C.

[0083] Em uma modalidade preferencial, em qualquer dos processos de fase gasosa descritos nas modalidades acima, o processo está produzindo mais de 500 lbs de polímero por hora (227 kg/h) a aproximadamente 200.000 lbs/h (90.900 kg/h) ou mais de polímero, preferencialmente mais de 1000 lbs/h (455 kg/h), mais preferencialmente mais de 10.000 lbs/h (4540 kg/h), ainda mais preferencialmente mais de 25.000 lbs/h (11.300 kg/h), ainda mais preferencialmente mais de 35.000 lbs/h (15.900 kg/h), ainda mais preferencialmente mais de 50.000 lbs/h (22.700 kg/h), e mais preferencialmente mais de 65.000 lbs/h (29.000 kg/h) a mais de 100.000 lbs/h (45.500 kg/h).

[0084] Em uma modalidade preferencial do processo da invenção, em qualquer das modalidades descritas aqui, o fluido condensável é usado em uma

quantidade tal que a relação molar do fluido(s) condensável (veis) para o metal de um ou mais catalisadores de polimerização ou sistemas catalisadores, especialmente onde o metal é de um metal de Grupo 3 até 12, preferencialmente um metal de Grupo 3 até 8, e mais preferencialmente um metal de Grupo 4 até 6, está na relação molar de 500:1 a 20.000:1, preferencialmente de 500:1 a 10.000:1, preferencialmente de 900:1 a 8000:1, ainda mais preferencialmente de 2000:1 a 5000:1, e mais preferencialmente de 2000:1 a 3500:1.

[0085] Em outra modalidade preferencial de qualquer das modalidades do processo da invenção aqui, a quantidade de um ou mais fluidos condensáveis é determinada pela pressão parcial do componente de aumento de ponto de condensação sendo introduzido no processo, particularmente no reator. Nessa modalidade, a pressão parcial do fluido condensável (preferencialmente um hidrocarboneto saturado C2 a C10) está na faixa de 1 psia (6,9 kPa) a 500 psia (3448 kPa), preferencialmente está na faixa de aproximadamente 2 psia (13,8 kPa) a aproximadamente 250 psia (1724 kPa), mais preferencialmente está na faixa de aproximadamente 2 psia (13,8 kPa) a aproximadamente 100 psia (690 kPa), ainda mais preferencialmente na faixa de aproximadamente 5 psia (34,5 kPa) a aproximadamente 90 psia (621 kPa), e mais preferencialmente na faixa de aproximadamente 5 psia (34,5 kPa) a aproximadamente 80 psia (552 kPa).

Produto de Polímero da Invenção

[0086] Os polímeros produzidos pelo processo da invenção são úteis em fabricar uma ampla variedade de produtos e úteis em muitas aplicações de uso final. Os polímeros produzidos pelo processo da invenção incluem polietilenos de baixa densidade linear, elastômeros, plastômeros, polietilenos de alta densidade, polietilenos de baixa densidade, polipropileno, e copolímeros de polipropileno.

[0087] Os polímeros produzidos, tipicamente polímeros baseados em etileno, têm uma densidade na faixa de 0,86 g/cc a 0,97 g/cc, preferencialmente na faixa de 0,88 g/cc a 0,965 g/cc, mais preferencialmente na faixa de 0,900 g/cc a 0,96 g/cc, ainda mais preferencialmente na faixa de 0,905 g/cc a 0,95 g/cc, ainda mais preferencialmente na faixa de 0,910 g/cc a 0,940 g/cc, e mais preferencialmente

mais de 0,915 g/cc.

[0088] Em uma modalidade, os polímeros produzidos pelo processo da invenção tipicamente têm uma distribuição de peso molecular, um peso molecular médio para numerar o peso molecular médio (M_w/M_n) de mais de 1,5 a aproximadamente 30, particularmente mais de 2 a aproximadamente 15, mais preferencialmente mais de 2 a aproximadamente 10, ainda mais preferencialmente mais de aproximadamente 2,2 a menos de aproximadamente 8, e mais preferencialmente de 2,5 a 8. A relação de M_w/M_n é medida por técnicas de cromatografia de permeação em gel bem conhecidas na técnica.

[0089] Em ainda outra modalidade, os polímeros baseados em etileno produzidos pelo processo da invenção tipicamente têm uma distribuição de composição estreita ou ampla se medida por Índice de Largura de Distribuição de Composição (CDBI). Detalhes adicionais de determinar o CDBI de um copolímero são conhecidos por aqueles versados na técnica. Ver, por exemplo, Pedido de Patente PCT WO 93/03093, publicado em 18 de Fevereiro de 1993, que é completamente incorporado aqui por referência. Tipicamente quando um catalisador de polimerização do tipo metalloceno de ligante volumoso é utilizado no processo da invenção produzindo um copolímero de etileno, terpolímero e seus similares, os CDBIs estão geralmente na faixa de mais de 50% a 99%, preferencialmente na faixa de 55% a 85%, e mais preferencialmente de 60% a 80%, ainda mais preferencialmente mais do que 60%, ainda mais preferencialmente mais do que 65%. Tipicamente quando um catalisador de polimerização de metal de transição do tipo convencional é utilizado no processo da invenção produzindo um copolímero de etileno, terpolímero e seus similares, os CDBIs são geralmente menos de 50%, mais preferencialmente menos de 40%, e mais preferencialmente menos de 30%. Também, se um catalisador de polimerização do tipo metalloceno de ligante volumoso ou um catalisador de polimerização de metal de transição do tipo convencional está sendo usado e o processo está fabricando um homopolímero de etileno, o CDBI é 100%.

[0090] Geralmente, os polímeros produzidos pelo processo da invenção em

uma modalidade têm um índice de fusão (MI) ou (I_2) se medido por ASTM-D-1238 (190°C/2,16 kg) na faixa de 0,01 dg/min a 1000 dg/min, mais preferencialmente de aproximadamente 0,01 dg/min a aproximadamente 100 dg/min, ainda mais preferencialmente de aproximadamente 0,1 dg/min a aproximadamente 50 dg/min, e mais preferencialmente de aproximadamente 0,1 dg/min a aproximadamente 10 dg/min. Também, geralmente, os polímeros da invenção em uma modalidade têm uma relação de índice de fusão (I_{21}/I_2) [I_{21} é medido por ASTM-D-1238 (190°C/2,16 kg)] de 10 a menos de 25, mais preferencialmente de aproximadamente 15 a menos de 25. Ademais, em outra modalidade, os polímeros têm uma relação de índice de fusão (I_{21}/I_2) [I_{21} é medido por ASTM-D-1238 (190°C/2,16 kg)] de preferencialmente mais de 25, mais preferencialmente mais de 30, ainda mais preferencialmente mais de 40, ainda mais preferencialmente mais de 50 e mais preferencialmente mais de 65. Em ainda outra modalidade, os polímeros, particularmente polímeros produzidos no processo da invenção usando um catalisador de polimerização do tipo Ziegler-Natta, têm uma relação de índice de fusão (I_{21}/I_2) [I_{21} é medido por ASTM-D-1238 (190°C/2,16 kg)] na faixa de 15 a 40, preferencialmente na faixa de aproximadamente 20 a aproximadamente 35, mais preferencialmente na faixa de aproximadamente 22 a aproximadamente 30, e mais preferencialmente na faixa de 24 a 27.

[0091] Em ainda outra modalidade, os polímeros baseados em propileno são produzidos no processo da invenção. Esses polímeros incluem polipropileno atático, polipropileno isotático, e polipropileno sindiotático. Outros polímeros incluem copolímeros de impacto, de bloco, e randomizados de propileno.

[0092] Os polímeros produzidos pelo processo da invenção são úteis em tais operações de formação como extrusão e coextrusão de fibra, lâmina e película bem como moldagem por sopro, moldagem por injeção, e moldagem giratória. As películas incluem películas por sopro ou por moldagem formadas por coextrusão ou por laminação, película de encolhimento, película de cling, película de estiramento, películas de vedação, e películas orientadas. As películas são úteis

em embalagem de aperitivo, sacolas resistentes, sacolas de comestíveis, embalagem de alimentos congelados e assados, embalagem médica, revestimentos industriais, membranas, etc., aplicações de contato com alimento e de não contato com o alimento. As fibras incluem operações de rotação de fusão, rotação de solução, e fibra soprada por fusão para uso na forma tecido ou não tecida para fabricar filtros, tecidos de fralda, vestuários médicos, geotêxteis, etc. Os artigos extrudados incluem tubos médicos, revestimentos de fio ou de cabo, geomembranas, e revestimentos para lagos. Os artigos moldados incluem construções de única camada e de múltiplas camadas na forma de garrafas, tanques, grandes artigos ocos, recipientes de alimento rígidos e brinquedos, etc.

Exemplos

[0093] De modo a fornecer um melhor entendimento da presente invenção incluindo vantagens representativas dessa, os seguintes exemplos são oferecidos.

[0094] Testes foram conduzidos em sistemas de reação de fase gasosa comerciais para investigar o efeito de substituir uma parte de um componente de aumento de ponto de condensação de alto peso molecular com um componente de aumento de ponto de condensação de baixo peso molecular. Para os Exemplos 1 a 7, o processo foi inicialmente operado alimentando somente um componente de aumento de ponto de condensação de alto peso molecular e usando um sistema de recuperação de ventilação. Uma mistura de n-butano e isobutano foi então alimentada ao sistema de reação de fase gasosa, e a alimentação de isopentano reduzida de modo a construir uma concentração de componente de aumento de ponto de condensação de baixo peso molecular. As condições de teste e os resultados são mostrados na Tabela 1. Os Exemplos 1-3 foram operados sem recuperação de ventilação melhorada (somente recuperação de ventilação convencional). Os Exemplos 4-7 foram obtidos usando um sistema de recuperação melhorado compreendendo um dispositivo de separação de membrana em uma configuração mostrada na figura 4.

TABELA 1

	Pré-Membrana			Pós-Membrana			
Exemplo #	1	2	3	4	5	6	7
Início	2-Out-02	11-Dez-02	20-Mai-02	15-Mai-03	14-Out-03	24-Jun-03	28-Jul-03
Duração (dias)	4	2	2	2	1	2	
Limite de Fluidização de Aproximação	N	S	S	S	N	N	S
Parâmetros Rx							
MI	1	1	2	1	1	2	2
Taxa de Produção (t/h)	65,0	62,2	61,2	67,3	72,6	66,9	69,3
P, rx, saída (kPag)	2200	2200	2200	2200	2200	2200	2200
T, rx, leito (C)	85	85	84,2	85	85	85	85
Velocidade de Gás Superficial (m/s)	0,770	0,803	0,751	0,808	0,807	0,813	0,820
Taxa de Gás de Ciclagem (m3/h)	51,762	53,980	50,485	54,316	54,249	54,653	5,123
Taxa de Líquidos Recuperados (t/h)	6,17	6,44	7,12	8,14	8,88	8,05	8,77
T, entrada, ponto de condensação (C)	66,7	66,91	65,92	69,36	69,2	66,97	67,08

TABELA 1 continuação

	Pré-Membrana			Pós-Membrana			
Temp de Aproximação de Ponto de Condensação (C)	18,3	18,09	18,24	15,64	15,8	18,03	17,92
Composição de Gás de Ciclagem							
H2 (% mol)	6,79	7,05	9,92	7,56	6,94	9,93	9,80
N2 (% mol)	22,87	25,10	23,25	21,64	19,91	20,65	20,39
C2= (% mol)	38,22	38,54	36,51	36,69	37,49	36,62	36,53
C2= (% mol)	3,43	1,80	2,19	3,85	2,72	3,33	2,94
C4= (% mol)	14,65	14,02	13,97	13,23	14,80	13,53	14,74
nC4 + iC4 (% mol)	3,21	2,65	3,69	5,71	8,53	6,04	6,51
Outros C4 inertes (% mol)	1,13	0,31	1,01	0,99	1,26	0,67	0,25
iC5 (% mol)	5,82	6,08	5,67	6,24	4,97	5,73	5,53
nC5 (% mol)	3,88	4,45	3,79	4,09	3,38	3,50	3,31
Total de C4 inertes (% mol)	4,34	2,96	4,70	6,70	9,79	6,71	6,76
Total de Hidrocarbonetos pesados	28,69	27,51	28,13	30,26	32,94	29,47	30,34
Total	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

TABELA 1 continuação

	Pré-Membrana			Pós-Membrana			
C4 inertes / Total de Inertes de Condensação	0,31	0,22	0,33	0,39	0,54	0,42	0,43
Condições de Sistema de Resfriamento							
T, rx, entrada (C)	47,23	47,91	46,3	50,80	49,60	49,98	48,91
T, resfriador, processo, saída (C)	49,37	50,27	48,26	52,50	51,40	50,71	50,65
T, phe, água temperada, entrada (C)	51,64	51,77	52,09	56,01	54,02	53,88	54,09
T, phe, água temperada, saída (C)	34,04	34,35	34,26	34,62	31,58	35,34	33,78
T, água temperada, controle (C)	37,94	38,51	39,64	42,58	38,31	40,51	39
T, água do mar, entrada (C)	29,50	29,82	30,67	30,51	29,46	30,48	29,62
Q, água temperada, total (t/h)	4330	4320	4357	4642	4200	4590	4141
Q, água do mar (t/h)	5371	5269	5575	5698	7867	5578	5766

[0095] Os exemplos da Tabela 1 mostram que para a mesma temperatura de leitor de reator, o sistema opera apropriadamente à medida que a quantidade de componente de aumento de ponto de condensação de baixo peso molecular presente no sistema aumenta e a temperatura de ponto de condensação aumenta. À medida que a temperatura de ponto de condensação aumenta, a capacidade de produção do sistema de reação de fase gasosa aumenta. Comparando o Exemplo 2 com o Exemplo 7, à medida que a relação dos componentes de aumento de ponto de condensação de baixo peso molecular (mistura de n-butano e isobutano) para o componente de aumento de ponto de condensação de alto peso molecular (isopentano) aumentou de uma relação de aproximadamente 20/70 para uma relação de aproximadamente 50/50, a temperatura de ponto de condensação aumentou de 67,4°C para aproximadamente 69,0°C, a temperatura de aproximação de ponto de condensação diminuiu em aproximadamente 1,5°C, e a taxa de produção aumentou em aproximadamente 10,4 toneladas por hora. Claramente, a quantidade mais alta de componentes de aumento de ponto de condensação n-butano/isobutano presentes fornece capacidade de remoção de calor aumentada e assim capacidade de produção aumentada. A figura 3 mostra um gráfico da aproximação de ponto de condensação dos dados dos exemplos, com a temperatura de aproximação de ponto de condensação extrapolada fora das relações mais altas de componentes de aumento de ponto de condensação de baixo peso molecular com o total de todos os componentes de aumento de ponto de condensação de baixo peso molecular. Os dados da figura 3 foram gerados a partir de operações comerciais, onde a prática não é executar no limite último da estabilidade de leito fluidizado. As temperaturas de aproximação de ponto de condensação apresentadas na figura 3 são aquelas nas quais a primeira aparição de aglomerados (pedras pesadas) é notada. A operação sustentada pode ser possível em temperatura de aproximação de ponto de condensação 3 a 5 graus mais próximo da temperatura de leito. Entretanto, os dados demonstram que melhoria substancial na aproximação de ponto de condensação alcançável obtida

por relações mais altas de ICA de baixo peso molecular para ICA de alto peso molecular. Os dados apresentados na figura 3 referem-se à operação em temperaturas de leito de 85°C. A operação comercial em temperatura de leito mais baixa demonstrou temperaturas de aproximação de ponto de condensação ainda menores.

[0096] Comparando os Exemplos 1-3 e os Exemplos 4-7, é óbvio que é benéfico instalar um sistema de recuperação de ventilação melhorada. Isso ocorre porque o conteúdo de nitrogênio no sistema de reação de fase gasosa deve ser reduzido para níveis menores (19-21% mol versus 23-25% de mol) de modo a "obter espaço" no reator para a quantidade aumentada de componentes de aumento de ponto de condensação exigidos quando usando componente de aumento de ponto de condensação de baixo peso molecular. Quanto menor a concentração de nitrogênio, pode ser necessário ter uma ventilação maior a partir do sistema de reação de fase gasosa.

[0097] O sistema de recuperação de ventilação melhorado permite a recuperação dos comonômeros valiosos e componentes de aumento de ponto de condensação a partir de um fluxo de ventilação potencialmente mais alto. Essa recuperação permite a operação comercialmente econômica com os componentes de aumento de ponto de condensação de baixo peso molecular. Além disso, algumas instalações operacionais podem ser limitadas no fornecimento de comonômero e componente de aumento de ponto de condensação. A recuperação reduz a taxa de alimentação exigida de comonômero e componente de aumento de ponto de condensação, assim permitindo a operação dessas instalações para usar componentes de aumento de ponto de condensação de baixo peso molecular.

[0098] Todos os documentos descritos são completamente incorporados aqui por referência, incluindo quaisquer documentos de prioridade e/ou procedimentos de teste, exceto no caso de eles serem inconsistentes com esta especificação.

[0099] Embora a presente invenção tenha sido descrita em detalhes

consideráveis com relação a certas versões preferenciais e exemplos dessa, outras versões são possíveis. Por exemplo, qualquer combinação de componente de aumento de ponto de condensação de alto peso molecular pode ser usada. Além disso, o sistema de recuperação melhorado pode compreender uma membrana, um PSA, ou qualquer outro sistema adequado para separar gases inertes ou outros gases de hidrocarbonetos condensáveis. Claramente, a invenção atual pode ser usada em uma variedade de processos, incluindo outros tipos de produção de polietileno e polipropileno. Portanto, o espírito e escopo das reivindicações em anexo não deveriam estar limitadas à descrição das versões preferenciais contidas aqui.

[0100] Todas as características descritas nesta especificação (incluindo quaisquer reivindicações em anexo, resumo e desenhos) podem ser substituídas por características servindo ao mesmo propósito, equivalente ou similar, a menos que expressamente determinado ao contrário. Assim, a menos que expressamente determinado ao contrário, cada característica descrita é um exemplo somente de uma série genérica de características equivalentes ou similares.

REIVINDICAÇÕES

1. Processo de polimerização em fase gasosa, caracterizado pelo fato de compreender as etapas de:

passar um fluxo de reciclagem através de um leito fluidizado em um reator de leito fluidizado de fase gasosa, em que o fluxo de reciclagem compreende um componente de aumento de ponto de condensação de baixo peso molecular e um componente de aumento de ponto de condensação de peso molecular mais alto;

polimerizar pelo menos um monômero de alfa-olefina na presença de catalisador, sendo que o processo de polimerização em fase gasosa opera em um modo condensado com um nível de condensação do fluxo de reciclagem maior que 25% em peso; e

controlar uma quantidade de componente de aumento de ponto de condensação de baixo peso molecular no fluxo de reciclagem, tal que uma temperatura de aproximação de ponto de condensação do fluxo de reciclagem seja menor do que a temperatura de aproximação do ponto de condensação quando operando com o componente de aumento de ponto de condensação de peso molecular mais alto sozinho.

2. Processo, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que pelo menos um monômero de alfa-olefina é selecionado a partir do grupo consistindo em etileno, propileno, buteno, hexeno, octeno, e misturas desses.

3. Processo de polimerização em fase gasosa, caracterizado pelo fato de compreender as etapas de:

passar um fluxo de reciclagem através de um leito fluidizado em um reator de leito fluidizado de fase gasosa, em que o fluxo de reciclagem compreende um componente de aumento de ponto de condensação de baixo peso molecular e um componente de aumento de ponto de condensação de alto peso molecular;

polimerizar um monômero de alfa-olefina na presença de catalisador;

e

controlar uma relação da quantidade de componente de aumento de ponto de condensação de baixo peso molecular com a quantidade de componente de aumento de ponto de condensação de alto peso molecular no fluxo de reciclagem, sendo que a razão molar do componente de aumento de ponto de condensação de baixo peso molecular com o componente de aumento de ponto de condensação de alto peso molecular é maior que 20/80.

4. Processo, de acordo com a reivindicação 3, caracterizado pelo fato de que a razão molar do componente de aumento de ponto de condensação de baixo peso molecular com o componente de aumento de ponto de condensação de alto peso molecular está na faixa de 30/70 a 90/10.

5. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 3 ou 4, caracterizado pelo fato de que a relação do componente de aumento de ponto de condensação de baixo peso molecular com o componente de aumento de ponto de condensação de alto peso molecular é controlada tal que uma temperatura de aproximação de ponto de condensação do fluxo de reciclagem é menor do que uma temperatura de aproximação de ponto de condensação quando operando com o componente de aumento de ponto de condensação de peso molecular mais alto sozinho.

6. Processo de polimerização em fase gasosa, caracterizado pelo fato de compreender:

passar um fluxo de reciclagem através de um leito fluidizado em um reator de leito fluidizado de fase gasosa;

polimerizar pelo menos um monômero de alfa-olefina na presença de um catalisador no reator de leito fluidizado de fase gasosa em uma taxa de produção inicial;

estabelecer uma composição do fluxo de reciclagem, em que o fluxo de reciclagem compreende um componente de aumento de ponto de condensação de baixo peso molecular e um componente de aumento de ponto de condensação de alto peso molecular;

determinar uma temperatura inicial máxima permitida do ponto de

condensação do fluxo de reciclagem; e

aumentar a quantidade de componente de aumento de ponto de condensação de baixo peso molecular no fluxo de reciclagem, tal que uma temperatura real do ponto de condensação do fluxo de reciclagem é maior do que a temperatura inicial máxima permitida do ponto de condensação.

7. Processo, de acordo com a reivindicação 6, caracterizado pelo fato de que adicionalmente inclui a etapa de aumentar a taxa de produção inicial no reator de fase gasosa tal que a taxa de produção real seja maior do que a taxa de produção inicial.

8. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 6 ou 7, caracterizado pelo fato de que adicionalmente compreende a etapa de controlar uma relação da quantidade de componente de aumento de ponto de condensação de baixo peso molecular com a quantidade de componente de aumento de ponto de condensação de alto peso molecular no fluxo de reciclagem.

9. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 6 a 8, caracterizado pelo fato de que a temperatura real do ponto de condensação esta dentro de 20°C da temperatura de leito.

10. Processo de polimerização em fase gasosa, caracterizado pelo fato de compreender:

passar um fluxo de reciclagem através de um leito fluidizado em um reator de leito fluidizado de fase gasosa;

polimerizar pelo menos um monômero de alfa-olefina na presença de catalisador no reator de leito fluidizado de fase gasosa;

estabelecer uma composição do fluxo de reciclagem em uma taxa de produção inicial no reator de leito fluidizado de fase gasosa, onde o fluxo de reciclagem compreende um componente de aumento de ponto de condensação de baixo peso molecular e um componente de aumento de ponto de condensação de alto peso molecular;

determinar um nível de condensação máximo permitido inicial do fluxo de reciclagem; e

aumentar a quantidade de componente de aumento de ponto de condensação de baixo peso molecular no fluxo de reciclagem, tal que um nível de condensação real maior que 20% em peso do fluxo de reciclagem é maior do que o nível de condensação máximo permitido inicial.

11. Processo, de acordo com a reivindicação 10, caracterizado pelo fato de que adicionalmente inclui a etapa de aumentar uma taxa de produção real no reator de fase gasosa, tal que a taxa de produção real seja maior do que a taxa de produção inicial.

12. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 10 ou 11, caracterizado pelo fato de que adicionalmente compreende a etapa de controlar uma relação do componente de aumento de ponto de condensação de baixo peso molecular com o componente de aumento de ponto de condensação de alto peso molecular.

13. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1, 3, 6 ou 10, caracterizado pelo fato de que o componente de aumento de ponto de condensação de baixo peso molecular é selecionado a partir do grupo que consiste em propano, n-butano, isobutano e misturas desses.

14. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1, 3, 6 ou 10, caracterizado pelo fato de que o componente de aumento de ponto de condensação de alto peso molecular compreende hidrocarboneto insaturado não-polimerizável ou saturado C₅ a C₁₀.

15. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1, 3, 6 ou 10, caracterizado pelo fato de que o componente de aumento de ponto de condensação de alto peso molecular é selecionado a partir do grupo que consiste em n-pentano, isopentano, neopentano, n-hexano, isoexano, n-heptano, n-octano e misturas desses.

16. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1, 3 ou 10, caracterizado pelo fato de que a temperatura de aproximação do ponto de condensação é menor do que 20°C.

17. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1, 6 ou 10,

caracterizado pelo fato o catalisador é selecionado a partir do grupo que consiste em um sistema de catalisador do tipo Ziegler-Natta; um sistema de catalisador de óxido de cromo; um sistema de catalisador de organocromo; um sistema de catalisador de sítio único; e misturas desses.

18. Processo de polimerização em fase gasosa, caracterizado pelo fato de compreender as etapas de:

passar um fluxo de reciclagem através de um leito fluidizado em um reator de leito fluidizado de fase gasosa, em que o fluxo de reciclagem compreende um componente de aumento de ponto de condensação de baixo peso molecular;

polimerizar pelo menos um monômero de alfa-olefina na presença de um catalisador;

formar um fluxo de ventilação de sistema compreendendo gases do reator de leito fluidizado de fase gasosa;

passar o fluxo de ventilação de sistema através de um sistema de recuperação, em que uma parte do fluxo de ventilação do sistema é condensado e recuperado, e em que um fluxo de ventilação não condensado é formado;

passar o fluxo de ventilação não condensado a um sistema de recuperação aperfeiçoado;

separar um fluxo rico em hidrocarboneto e um fluxo pobre em hidrocarboneto do fluxo de ventilação não condensado no sistema de recuperação aperfeiçoado; e

reciclar o fluxo rico em hidrocarboneto para o sistema de recuperação para recuperar uma parte condensável do fluxo rico em hidrocarboneto.

19. Processo, de acordo com a reivindicação 18, caracterizado pelo fato de que o fluxo de ventilação de sistema compreende um gás de ventilação de reator.

20. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 18 ou 19, caracterizado pelo fato de que adicionalmente compreende as etapas de:

transferir um polímero e gases arrastados do reator de leito fluidizado de fase gasosa a um recipiente de purga, em que o polímero compreende uma

pluralidade de gases dissolvidos, e em que os gases dissolvidos e os gases arrastados compreendem o componente de aumento de ponto de condensação de baixo peso molecular;

purgar os gases dissolvidos e os gases arrastados do polímero no recipiente de purga; e

formar o fluxo de ventilação de sistema, em que o fluxo de ventilação de sistema compreende os gases dissolvidos e os gases arrastados.

21. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 18 a 20, caracterizado pelo fato de que o componente de aumento de ponto de condensação de baixo peso molecular compreende n-butano e isobutano.

22. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 18 a 21, caracterizado pelo fato de que o sistema de recuperação aperfeiçoado compreende uma unidade de membrana.

23. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 18 a 21, caracterizado pelo fato de que o sistema de recuperação aperfeiçoado compreende uma unidade PSA.

24. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 18 a 21, caracterizado pelo fato de que o sistema de recuperação aperfeiçoado compreende um sistema de condensação de recuperação aperfeiçoado.

25. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 18 a 24, caracterizado pelo fato de que o dito sistema de condensação de recuperação aperfeiçoado expõe o fluxo de ventilação de sistema a uma temperatura de menos de -30°C e uma pressão maior do que 0,3 MPa (3 Barg).

26. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 18 a 24, caracterizado pelo fato de que o dito sistema de condensação de recuperação aperfeiçoado expõe o fluxo de ventilação de sistema a uma temperatura de menos de -20°C e uma pressão maior do que 0,5 MPa (5 Barg).

27. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 18 a 24, caracterizado pelo fato de que o dito sistema de condensação de recuperação aperfeiçoado expõe o fluxo de ventilação de sistema a uma temperatura de

menos de -15°C e uma pressão maior do que 0,65 MPa (6,5 Barg).

28. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 18 a 24, caracterizado pelo fato de que o dito sistema de condensação de recuperação aperfeiçoado expõe o fluxo de ventilação de sistema a uma temperatura de menos de -10°C e uma pressão maior do que 0,8 MPa (8 Barg).

29. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 18 a 24, caracterizado pelo fato de que o dito sistema de condensação de recuperação aperfeiçoado expõe o fluxo de ventilação de sistema a uma temperatura de menos de -5°C e uma pressão maior do que 1,05MPa (10,5 Barg).

30. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 18 a 24, caracterizado pelo fato de que o dito sistema de condensação de recuperação aperfeiçoado expõe o fluxo de ventilação de sistema a uma temperatura de menos de 0°C e uma pressão maior do que 1,3 MPa (13 Barg).

FIG. 1

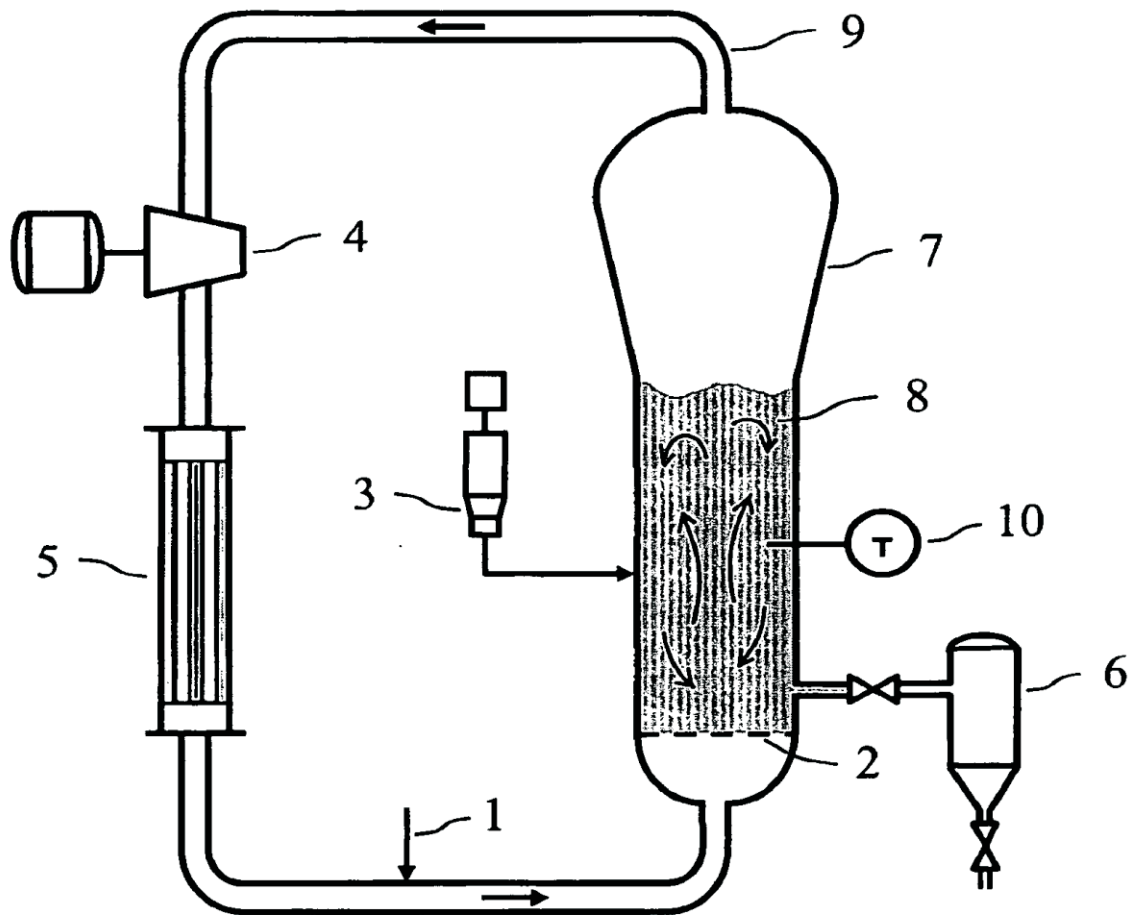


FIG. 2

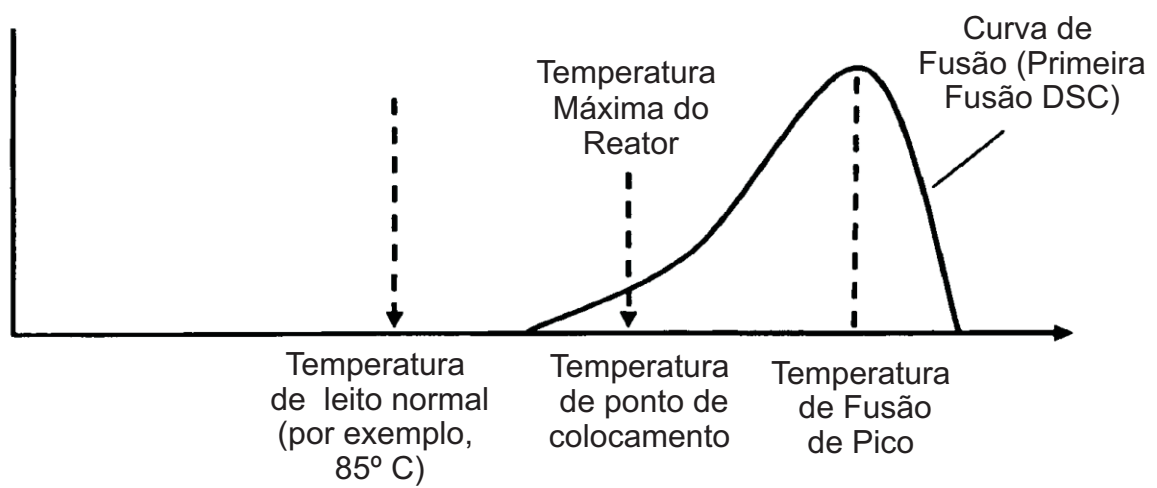


FIG. 3

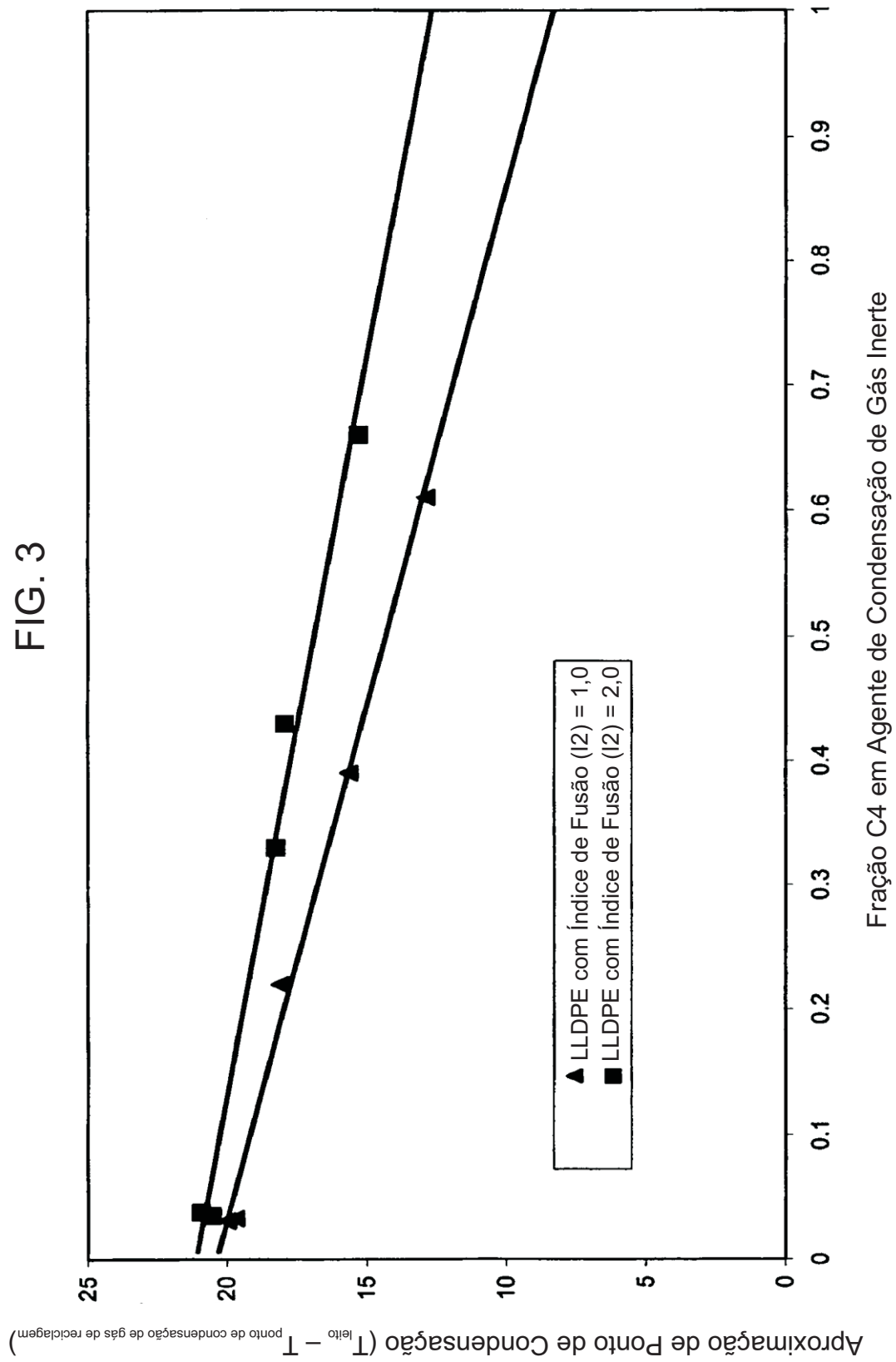


FIG. 4

