



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

(21) PI 0720422-1 A2



* B R P I 0 7 2 0 4 2 2 A 2 *

(22) Data de Depósito: 12/12/2007
(43) Data da Publicação: 31/12/2013
(RPI 2243)

(51) Int.Cl.:
C07C 2/74

(54) Título: MÉTODO PARA A REDUÇÃO E/OU PREVENÇÃO DE PRODUÇÃO DE UM PRODUTO DE POLÍMERO DE DENSIDADE EXCESSIVAMENTE BAIXA DURANTE TRANSIÇÕES DE POLIMERIZAÇÃO

(57) Resumo:

(30) Prioridade Unionista: 18/12/2006 US 60/875,444

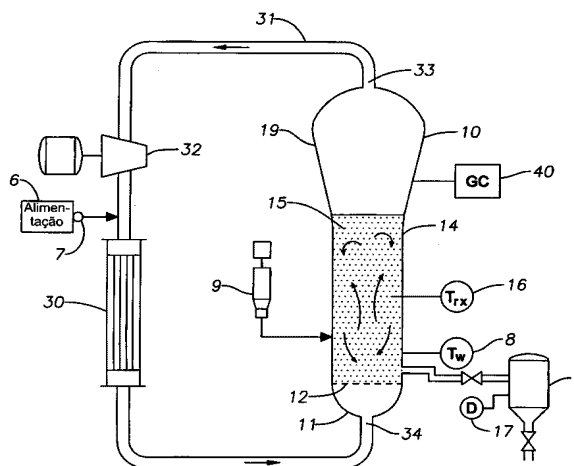
(73) Titular(es): Univation Technologies, LLC

(72) Inventor(es): Bruce J. Savatsky, Daniel P. Zilker, Jr.

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

(86) Pedido Internacional: PCT US2007025678 de 12/12/2007

(87) Publicação Internacional: WO 2008/076386de 26/06/2008



Relatório Descritivo da Patente de Invenção para **"MÉTODO PARA A REDUÇÃO E/OU PREVENÇÃO DE PRODUÇÃO DE UM PRODUTO DE POLÍMERO DE DENSIDADE EXCESSIVAMENTE BAIXA DURANTE TRANSIÇÕES DE POLIMERIZAÇÃO"**.

5 Referência Cruzada Com Pedidos de Patente Relacionados

O presente pedido de patente reivindica o benefício do Pedido de Patente U.S. Nº de Série 60/875.444, depositado em 18 de dezembro de 2006, a descrição da qual é incorporada em sua totalidade ao presente documento à guisa de referência.

10 Campo da Invenção

A presente invenção refere-se a métodos de controle de reações de polimerização (por exemplo, reações de polimerização de olefina em reatores de fase gasosa de leito fluidizado) a fim de implementar as transições de uma reação inicial (na qual um produto de polímero é produzido de modo a atender um primeiro conjunto de especificações) para uma reação alvo (na qual um produto de polímero é produzido de modo a atender um segundo conjunto de especificações). Mais particularmente, a presente invenção se refere a métodos para reduzir a quantidade de produto e/ou impedir a produção de polímeros (com densidade excessivamente baixa), produzidos no momento da implementação deste tipo de transição.

20 Antecedentes da Invenção

Com referência a dois monômeros (ou seja, de um conjunto de pelo menos dois monômeros que são polimerizados de modo a produzir um copolímero), o termo "comonômero" é usado no presente documento de modo a designar o monômero que diminui a densidade do copolímero quando aumenta a sua quantidade relativa no copolímero. Inversamente, com referência aos mesmos dois monômeros, o termo "monômero" (em vez de "comonômero") é usado para designar o um destes monômeros que aumenta a densidade do copolímero quando aumenta a sua quantidade relativa no copolímero. Por exemplo, quando hexeno e etileno são polimerizados (tipicamente, na presença de um sistema catalisador) a fim de produzir polietileno, o etileno é referido no presente documento como sendo um "monômero"

e o hexeno é referido como sendo um "comonômero" (uma vez que ao aumentar a quantidade relativa de hexeno no polietileno, diminui-se a densidade do polietileno).

5 Em toda esta descrição, a expressão polietileno designa um polímero de etileno e opcionalmente uma ou mais alfa olefinas $C_3 - C_{10}$ (as ditas alfa olefinas alfa sendo comonômeros) e a expressão poliolefina designa um polímero de uma ou mais alfa olefinas $C_2 - C_{10}$, de preferência alfa olefinas.

10 Em toda esta descrição, a expressão "produto de nível baixo" (por exemplo, uma resina polimérica "de nível baixo") pressupõe que o produto é produzido em um reator com a intenção de atender a um conjunto de especificações (um conjunto de uma ou mais especificações para uma ou mais propriedades do produto) e indica que o produto tem, pelo menos, uma propriedade que não atende a, pelo menos, uma especificação do conjunto de especificações. Por exemplo, quando a especificação requer que o produto tenha uma propriedade de escoamento de resina (por exemplo, um índice de fusão) dentro de uma primeira faixa de densidade específica, o produto será um produto de nível baixo se a sua propriedade de escoamento de resina estiver fora da primeira faixa e/ou se a sua densidade estiver fora da
15
20 faixa de densidade.

Um produto (por exemplo, um produto de nível baixo) com uma densidade "excessivamente baixa" denota no presente documento um produto de reação com uma densidade abaixo de uma faixa de densidade final baixa especificada por um conjunto de especificações. Com referência a
25 uma reação de polimerização inicial concebida de modo a produzir um produto com propriedades que atendem a um conjunto de especificações inicial (inclusive a faixa de densidade inicial para o produto) e uma reação de polimerização alvo projetada para produzir um produto com propriedades que atendam a um conjunto de especificações alvo (inclusive uma faixa de densidade alvo para o produto), a expressão de que um produto tem uma "densidade excessivamente baixa" no presente documento indica que o produto
30 tem uma densidade abaixo da faixa de densidade inicial como também abai-

xo da faixa de densidade alvo.

Com referência a um produto que é produzido por meio de uma reação contínua, a expressão valor "instantâneo" de uma propriedade do produto indica no presente documento o valor da propriedade da quantidade
5 mais recentemente produzida do produto. A quantidade mais recentemente produzida normalmente se submete a uma mistura com quantidades anteriormente produzidas do produto antes de a mistura do produto recentemente ou anteriormente produzido sair do reator. Em contrapartida, com referência a um produto que é produzido por meio de uma reação contínua, o valor
10 "médio" (ou o valor "médio do leito") (em um momento "T") de uma propriedade indica no presente documento o valor da propriedade do produto que sai do reator no momento T.

Em toda esta descrição, a sigla "MI" indica índice de fusão e a abreviatura "FI" indica índice de escoamento.

15 Um método comumente utilizado para a produção de polímeros é a polimerização de fase gasosa. Um reator de leito fluidizado de fase gasosa convencional, durante uma operação para a produção de poliolefinas por polimerização, contém um leito fluidizado de fase densa, incluindo, por exemplo, uma mistura de gás de reação, partículas de polímero (resinas),
20 um catalisador, ou um co-catalisador. Normalmente, qualquer uma dentre as diversas variáveis de controle de processo pode ser controlada de modo a fazer com que o produto de reação apresente as características desejadas.

25 Geralmente em um processo de leito fluidizado de fase gasosa para a produção de polímeros a partir de monômeros, um fluxo gasoso contendo um ou mais monômeros é continuamente passada por um leito fluidizado sob condições reativas, na presença de um catalisador. Este fluxo gasoso é retirado do leito fluidizado e reciclado novamente no reator. Simultaneamente, o produto de polímero é retirado do reator e um novo monômero e/ou comonômero é adicionado de modo a substituir o monômero polimerizado.
30 O fluxo gasoso reciclado é aquecido no reator pelo calor da polimerização. Este calor é removido em uma outra parte do ciclo por meio de um sistema de refrigeração externo ao reator.

A quantidade de polímero produzido em um processo de polimerização de leito fluidizado está diretamente relacionada à quantidade de calor que pode ser retirada da zona de reação de leito fluidizado, uma vez que o calor exotérmico gerado pela reação é diretamente proporcional à taxa de produção de polímero. Em uma operação de estado estacionário do processo de reação, a taxa de remoção de calor do leito fluidizado deve ser igual à taxa de geração de calor, de tal forma que a temperatura do leito permaneça substancialmente constante. Convencionalmente, o calor é removido do leito fluidizado por meio do refrigeração do fluxo gasoso de reciclo em um trocador de calor externo ao reator.

É importante remover o calor gerado pela reação a fim de manter a temperatura da resina e do fluxo gasoso dentro do reator a uma temperatura inferior à do ponto de fusão de polímero e/ou a uma temperatura de desativação catalítica. A remoção de calor é também importante para evitar a excessiva pegajosidade das partículas de polímero, que, se não for devidamente controlada, poderá resultar na aglomeração de partículas pegajosas, que, por sua vez, poderão levar à formação de blocos ou folhas de polímero que não poderão ser removidos como produto (por exemplo, as placas que causam folhas de domo ou de parede) ou poderão causar perda de fluidização. Esses blocos ou folhas de resina podem cair placa do distribuidor do reator, provocando uma fluidização insuficiente e, em muitos casos, forçando a paralisação do reator (um evento de "descontinuidade"). A prevenção à pegajosidade de resina é feita por meio do controle da temperatura do leito fluidizado a uma temperatura abaixo da temperatura de fusão ou de sinterização de partículas de polímero. Acima desta temperatura de fusão ou sinterização, a evidência empírica sugere que essa fusão ou sinterização resulta em uma aglomeração ou aderência da resina, o que, por sua vez, poderá, se não for devidamente controlada, levar à formação de blocos ou folhas de resina e a uma fluidização prejudicada.

É sabido que na produção de uma resina polimérica com uma densidade excessivamente baixa durante reações de polimerização de produção de resina em leito fluidizado, os reatores de fase gasosa são tipica-

mente indesejáveis, uma vez que tais resinas podem ser ou se tornarem pegajosas em temperaturas normais de reação, e que essa pegajosidade da resina durante uma reação poderá provocar um evento de descontinuidade do reator (por exemplo, devido à formação de folhas ou blocos, como acima mencionado).

Uma mudança na produção de um grau de polímero para outro normalmente requer um período de transição para um reator de polimerização mudar para um novo conjunto de especificações de resina e novas condições de processo correspondentes, tais como temperatura de reação, reagentes, e razões de concentração de reagente. Durante o período de transição de uma reação de polimerização inicial destinada a produzir um produto de resina inicial que atenda a um primeiro conjunto de especificações para uma reação de polimerização alvo destinada a produzir um produto de resina alvo que atenda a um segundo conjunto de especificações, pode ser produzido um polímero de nível baixo, cuja densidade (ou outra propriedade) não atende ao primeiro nem ao segundo conjunto de especificações. Por exemplo, durante essa transição, pode ser produzido um polímero de nível baixo, com uma densidade excessivamente baixa (como aqui definida). A menos que a transição seja implementada de maneira adequada, esse produto de nível baixo pode se tornar pegajoso sob as condições (inclusive de temperatura) presentes durante o período de transição, podendo resultar em uma aglomeração ou formação de folhas (na parede ou domo do reator), bem como problemas de descarga de produto. Evidentemente, tanto a reação inicial como a reação alvo são normalmente destinadas à produção de uma resina que não se torne pegajosa sob condições de reação em estado estacionário.

No típico caso de uma transição de reação de polimerização implicar em mudanças, pelo menos, de: temperatura de reator, concentração de monômero (por exemplo, uma pressão parcial de etileno, no caso de uma polimerização de polietileno) no reator, concentração de isopentano ou outro agente de condensação induzido no reator, concentração de um agente de continuidade no reator, ou concentração de hidrogênio no reator, ou qual-

quer combinação de tais parâmetros de reação, pode não ser possível prever, a priori, a razão de concentração de gases de comonômero para concentração de gases de monômero no reator (por exemplo, uma razão de pressão parcial de C_6 a C_2 quando a reação é uma reação de polimerização de polietileno) ou a razão necessária de taxas de alimentação de comonômero e monômero no reator durante (ou no final) da transição de modo a prevenir e/ou reduzir a produção de um produto com uma densidade excessivamente baixa, a não ser que um banco de dados relativo a cada produto e condições de processo para a produção de cada produto esteja disponível.

10 A temperatura de reator ou as mudanças de concentração de monômero durante tais transições geralmente fazem com que a solubilidade (no polímero) dos reagentes ou dos materiais inertes ou dos agentes de condensação induzidos (por exemplo, o isopentano) no reator e as reatividades dos reagentes variem. Devido a essas mudanças na termodinâmica e na

15 cinética, normalmente não será possível saber com precisão o valor no qual a concentração de comonômero no reator ou a taxa de alimentação do comonômero que flui para o reator deve ser mantida, durante ou no fim da transição. Sendo assim, um controle convencional deste tipo de transição tipicamente inclui as etapas de escolher, ou a razão de concentração de comonômero para concentração de monômero no reator (por exemplo, uma

20 razão de concentração de C_6 / C_2) ou a razão de alimentação de comonômero para monômero (por exemplo, uma razão de alimentação de C_6 / C_2) e de manter a razão escolhida em um valor constante (ou seja, o valor no início da transição), ao se implementar as mudanças de processo necessárias no

25 sentido de colocar o polímero produzido em conformidade com o conjunto de especificações alvo (pós-transição). Quando a razão correta é selecionada, a transição poderá se desenvolver como desejado, sem um evento de descontinuidade. Muitas vezes, porém, a razão correta não é conhecida, e, como um resultado, a transição controlada de maneira convencional produzirá

30 um polímero de densidade excessivamente baixa que, muitas vezes, provoca vários problemas associados ou até mesmo a indesejável paralisação do reator (por exemplo, devido à formação de folhas provocada pela pegajosi-

dade da resina). Em contrapartida a esse tipo de controle convencional, existe a necessidade de se evitar ou reduzir de maneira confiável a produção de um polímero com uma densidade excessivamente baixa durante transições e, deste modo, evitar problemas relacionados.

5 As referências de antecedentes incluem a Patente U.S. Nº 6.649.710, as Publicações de Pedido de Patente U.S. Nºs 2005/267267, 2007/073010, WO 00/32651, WO 03/044061, e WO 2005/049663.

Sumário da Invenção

10 Com referência à operação ou ao controle de um reator de leito fluidizado, a expressão "razão de concentração" (ou "razão de concentração de comonômero para monômero") indica a razão de concentração de gases de comonômero para a concentração de gases de monômero no reator (por exemplo, a razão de pressões parciais de gases de comonômero e de monômero no reator) e a expressão "razão de alimentação" (ou "razão de ali-
15 mentação de comonômero para monômero") indica a razão da taxa de alimentação de comonômero no reator para a taxa de alimentação de monômero no reator.

Em uma classe de modalidades, a presente invenção vem a ser um método para controlar o período de transição de uma reação de polime-
20 rização inicial para uma reação de polimerização alvo em um reator de leito fluidizado de uma forma que reduza significativamente a quantidade de um produto de nível baixo com uma densidade excessivamente baixa produzido durante uma transição, ao manter uma razão selecionada dentre uma razão de concentração (por exemplo, uma razão de concentração de C_6 / C_2) e um
25 valor pelo menos substancialmente constante durante pelo menos parte da transição. Uma "redução significativa" da quantidade de produto produzido indica uma significativa redução inferior ao montante que seria produzido se a razão selecionada não fosse mantida em um valor constante (ou substancialmente constante) e que fosse possível variar durante a transição.

30 A reação de polimerização inicial vem produzir um produto de polímero com propriedades que atendem a um primeiro conjunto ou conjunto inicial de especificação, e a reação de polimerização vem produzir um produ-

to de resina polimérica com propriedades que atendem a um segundo conjunto ou conjunto alvo de especificação, incluindo uma faixa de densidade alvo para o produto. Em alguns modalidades, o método inclui as etapas de:

5 (a) durante o período de transição, manter (de preferência, começando do início da transição) uma primeira dentre uma razão de concentração ou uma razão de alimentação em um valor, pelo menos, substancialmente constante (tipicamente, o valor da dita uma primeira dentre a razão de concentração ou a razão de alimentação no início da transição), enquanto se implementa mudanças de processo em um esforço para colocar o polímero produzido em

10 conformidade com o segundo conjunto de especificações e monitorar a outra uma dentre a razão de concentração e a razão de alimentação de modo a gerar primeiros dados sem controlar a dita outra uma dentre a razão de concentração e a razão de alimentação; e (b) durante o período de transição, determinar a partir dos primeiros dados se o polímero com uma densidade

15 excessivamente baixa é suscetível de ser produzido durante a transição, e após determinar a partir dos primeiros dados se o polímero com a densidade excessivamente baixa é suscetível de ser produzidos durante a transição, mantendo, durante o resto da transição, a dita outra uma razão dentre a razão de concentração e a razão de alimentação relação em um valor que seja

20 pelo menos substancialmente constante (tipicamente, em seu valor desde a determinação de que polímero com a densidade excessivamente baixa é suscetível de ser produzido), e, ao mesmo tempo, permitindo que uma primeira dentre a razão de concentração e a razão de alimentação varie. Em algumas modalidades, a determinação na etapa (b) de que o polímero com

25 densidade excessivamente baixa é suscetível de ser produzido durante a transição vem a ser uma determinação de que a dita outra dentre a razão de concentração e a razão de alimentação aumenta para um valor limite predefinido.

Em uma classe de modalidades, tanto a reação de polimerização

30 inicial como a reação de polimerização alvo produzem polietileno em um reator de leito fluidizado, a razão de alimentação de comonômero para monômero vem a ser a razão de alimentação de hexeno ou buteno (um como-

nômero) no reator para a taxa de alimentação de etileno (um monômero) no reator, e a razão de concentração de comonômero para monômero vem a ser a razão de concentração gasosa de hexeno ou buteno para a concentração gasosa de etileno no reator. Até a presente invenção não se sabia como
5 escolher entre o controle da razão de concentração de comonômero para monômero e da taxa de alimentação de comonômero para monômero no sentido de implementar tais transições, de modo a evitar a ocorrência de um evento de descontinuidade de reator ou de aderência de resina durante tais transições.

10 Em algumas modalidades, o método de controle da presente invenção impede ou reduz a produção de produto de polímero com uma densidade excessivamente baixa durante a transição. A redução ou a prevenção de produção de resina polimérica com uma densidade excessivamente baixa torna a transição mais segura e robusta e reduz a baixa de reatores devido a paralisações.
15

Diversas modalidades do método da presente invenção podem ser realizadas de modo a controlar uma variedade de diferentes transições (por exemplo, de alta a baixa pressão parcial de etileno, de baixa a alta pressão parcial de etileno, de baixa a alta temperatura de reator, ou de alta a
20 baixa temperatura de reator). Embora sejam descritos exemplos específicos a seguir, a presente invenção, tal como definida pelas reivindicações mais amplas, não se destina a ficar limitada a estas modalidades.

As modalidades típicas da presente invenção são os métodos para controlar transições em reações de polimerização, nas quais o monômero é etileno, o comonômero é hexeno e/ou buteno, a reação acontece na presença de um catalisador ou sistema catalítico (por exemplo, um catalisador de metalloceno de háfnio ou zircônio), por exemplo, conforme descrito nas Patentes U.S. N^{os} 6.242.545, 6.528.597, ou na Publicação de Pedido de Patente U.S. N^o 2005/0282980 A1, e o produto de polímero é polietileno.
25

30 Breve Descrição dos Desenhos

A figura 1 é uma vista simplificada em seção transversal de um sistema de reação, incluindo um reator de leito fluidizado (10), cuja operação

pode ser controlada e, opcionalmente, também monitorada de acordo com a presente invenção.

A figura 2 é um diagrama em blocos de alguns elementos do sistema e elementos adicionais da figura 1 para a geração de sinais de controle (60), de acordo com uma classe de modalidades da presente invenção para uso no controle do período de transição de uma reação de polimerização realizada pelo sistema da figura 1.

A figura 3 consiste em gráficos dos parâmetros medidos (versus tempo) de uma reação de polimerização de polietileno em um reator de leito fluidizado. Os parâmetros são a temperatura de reator triplicada (a curva "T"), conforme marcada ao longo do eixo geométrico vertical à direita da figura 3, a pressão parcial de monômero (curva "A") em unidades de PSI, conforme marcadas ao longo do eixo geométrico vertical à direita, a razão de alimentação de comonômero para monômero (curva "B") em unidades de mol / mol, conforme marcado ao longo do eixo geométrico vertical à esquerda, e a razão de concentração de comonômero para monômero (curva "C") em unidades de mol / mol, conforme marcado ao longo do eixo geométrico vertical à esquerda.

A figura 4 é um gráfico da densidade medida do polietileno produzido durante a reação da figura 3 (em gramas por centímetro cúbico, conforme marcado ao longo do eixo geométrico vertical à esquerda) versus tempo, com as curvas A e T da figura 3 sobrepostas ao mesmo.

A figura 5 é um gráfico da densidade medida do polietileno produzido durante a reação da figura 3 (em gramas por centímetro cúbico, conforme marcado ao longo do eixo geométrico vertical à esquerda) versus tempo, com as curvas B e C da figura 3 sobrepostas ao mesmo.

Descrição Detalhada da Invenção

Um sistema de reator cuja operação pode ser controlada (e opcionalmente também monitorada) pode ser descrito com referência à figura 1. O sistema da figura 1 inclui um reator de leito fluidizado 10, O reator 10 tem uma extremidade de fundo 11, uma seção estendida de topo 19, uma seção cilíndrica (reta) 14 entre a extremidade de fundo 11 e uma chapa dis-

tribuidora 12 dentro da seção 14. Um leito fluidizado 15 de partículas granu-
ladas de polímero e catalisador fica contido dentro da seção reta 14. O leito
é fluidizado pelo fluxo estacionário do gás de reciclo através da chapa distri-
buidora 12. A proporção de escoamento do gás é regulada de modo a prover
5 o leito fluidizado com uma mistura relativamente boa, conforme ilustrado na
figura.

O sistema do reator da figura 1 tem um subsistema de alimenta-
ção de reagente 6 para realizar a adição controlada de monômero e de cada
comonômero no reator 10, O subsistema 6 permite o controle independente
10 da taxa de alimentação do monômero e de cada comonômero. O subsistema
de monitoramento de taxa de alimentação 7 monitora a taxa de alimentação
do monômero no reator e a taxa de alimentação de cada comonômero no
reator. O sistema de reator inclui um monitor a fim de acompanhar os parâ-
metros de reação, de preferência incluindo a composição gasosa do reator,
15 por exemplo, as concentrações (e as pressões parciais) de todos os gases
de monômero e de comonômero e dos agentes de condensação induzidos
(ICA), bem como outros componentes, tais como, por exemplo, ar, gases
(tais como nitrogênio, gases inertes de hidrocarboneto, etc.) que se encon-
tram presentes em quantidades relevantes. A composição gasosa do reator
20 pode ser medida com um sistema de cromatografia gasosa 40.

O sistema do reator da figura 1 inclui ainda um alimentador cata-
lítico 9 para a adição controlada do catalisador de polimerização na zona de
reação de leito fluidizado. Dentro da zona de reação (isto é, no leito fluidiza-
do), as partículas de catalisador reagem com o monômero (por exemplo,
25 etileno) e com o gás de comonômero de modo a produzir partículas polimé-
ricas granuladas. Quando novas partículas poliméricas são produzidas, ou-
tras partículas poliméricas são retiradas do leito fluidizado através do siste-
ma de descarga de produto 1. Depois de passar pelo sistema de descarga
de produto, os grânulos de polímero são desgaseificados (ou "purgados")
30 com um fluxo de gás inerte, como o nitrogênio, a fim de remover substanci-
almente todos os materiais de hidrocarboneto dissolvidos.

O sistema de reator da figura 1 tem um circuito de controle de

refrigeração que inclui um tubo de gás de reciclo 31, um refrigerador de gás circulante 30 e um compressor 32, acoplados ao reator 10, conforme mostrado. Durante a operação, o gás circulante refrigerado do refrigerador 30 flui pela entrada 34 para o reator 10 e, em seguida, se propaga para cima através do leito e para fora do reator 10 através da saída 33.

A seção expandida 19, por vezes referida como a zona de redução de velocidade, é concebida de modo a minimizar a quantidade de partículas arrastadas que saem do leito fluidizado. Cada diâmetro de cada seção transversal horizontal da seção expandida 19 é maior que o diâmetro da seção reta 14. O aumento de diâmetro provoca uma redução na velocidade do gás de fluidização, o que permite que a maior parte das partículas arrastadas (catalisador e partículas de resina) se assente novamente no leito fluidizado, desta forma minimizando as quantidades de partículas sólidas que são transportadas ao longo do leito fluidizado (em uma dada quantidade de velocidade de gás de fluidização), através do tubo de gás de reciclo 31.

Normalmente, um ou mais sensores de temperatura 16 ficam localizados no leito fluidizado, e são usados com um sistema de controle (não mostrado na figura 1, mas que pode incluir o processador 50 da figura 2) e um circuito externo de refrigeração a fim de controlar a temperatura do leito fluidizado próximo ao ponto de ajuste do processo. Um gás do reator relativamente quente (cujas temperatura aumenta durante o seu escoamento através de reator 10) sai pela saída 33 e é bombeado pelo compressor 32 para o refrigerador 30, onde a temperatura do gás (o fluido de refrigeração) é reduzida. O fluido relativamente frio (que pode conter líquido condensado) do refrigerador 30 escoar para a entrada do reator 34 no sentido de esfriar o leito fluidizado. Os sensores de temperatura (não mostrados) próximos da entrada e da saída do refrigerador 30 podem prover uma retroalimentação ao sistema de controle a fim de regular a extensão de redução de temperatura que o refrigerador 30 proporciona ao fluido que entra no reator.

O sistema da figura 1 inclui ainda sensores de "temperatura de revestimento" 8 (tipicamente implementados como sensores de pilha termelétrica com um desenho de resposta rápida) montados em posições ao

longo da seção reta 14 da parede do reator de modo a se projetar para o leito a partir da parede do reator a uma pequena proporção (por exemplo, de um oitavo a um quarto de uma polegada). Os sensores 8 são configurados e posicionados de modo a detectar a temperatura da resina próximo à parede do reator 10 durante uma operação.

O um ou mais sensores de temperatura 16 no leito fluidizado pode incluir pelo menos um sensor de temperatura de resistência posicionado e configurado de modo a detectar a temperatura do leito durante a operação do reator em um local dentro do reator 10 longe da parede do reator. O sensor de temperatura de resistência pode ser montado de forma a se projetar para dentro do leito (por exemplo, 20,32 cm a 45,72 cm (8 a 18 polegadas) de distância da parede do reator) mais fundo que os sensores 8.

Outros sensores ou opcionalmente ainda outros aparelhos são utilizados para medir outros parâmetros de reação durante uma reação de polimerização no reator 10, Estes outros parâmetros incluem tipicamente as propriedades do produto de resina instantâneas ou reguladas no leito (por exemplo, o índice de fusão e a densidade do produto de resina polimérica produzido pelo sistema da figura 1 durante uma reação de polimerização). Por exemplo, o subsistema de determinação de densidade de produto 17 pode ser empregado para medir a densidade (ou seja, o valor instantâneo da densidade) do produto de resina polimérica produzido pelo sistema da figura 1. A densidade do produto de polímero e outras propriedades do produto podem ser determinadas de uma maneira convencional por meio de uma amostragem periódica da resina à medida que sai do reator (por exemplo, uma vez a cada hora), ou por meio da realização de testes adequados (por exemplo, utilizando o equipamento incluído no subsistema 17) em um laboratório de controle de qualidade.

É bem-conhecido como controlar as diversas variáveis de controle de processo no sentido de controlar as distintas reações realizadas pelo sistema da figura 1. Por exemplo, é bem-conhecido como controlar a composição da fase gasosa dentro do reator 10, incluindo a concentração de agentes de condensação induzidos (ICA) e o comonômero introduzido no

reator 10, a pressão parcial de cada reagente (por exemplo, o etileno ou outro monômero), como controlar o tipo e as propriedades de cada catalisador introduzido no reator 10, e como usar os elementos 30 e 32 da maneira descrita acima de modo a controlar a temperatura.

5 Para controlar uma reação de polimerização durante uma transição por meio do controle das variáveis de controle de processo de tal forma que o produto (uma resina polimérica granulada) apresente propriedades compatíveis com um conjunto de especificações inicial no início da transição, que o produto produzido durante a transição deixe de atender ao conjunto de
10 especificações inicial em um primeiro momento, e que o produto apresente propriedades compatíveis com um conjunto de especificações final no fim da transição, sujeito à limitação de que uma razão de concentração de comonômero para monômero e uma razão de alimentação de comonômero para monômero serem mantidas em um valor pelo menos substancialmente cons-
15 tante (embora deva ser preferivelmente determinado qual destas razões deva ser mantida constante ou substancialmente constante de acordo com a presente invenção). Em particular, encontra-se dentro da capacidade da técnica como programar o processador 50 da figura 2 de modo a gerar sinais de controle a fim de controlar uma reação de polimerização durante uma
20 transição passível da limitação de que uma dentre a razão de concentração de comonômero para monômero ou a razão de alimentação de comonômero para monômero deva ser mantida em um valor pelo menos substancialmente constante durante a transição. O processador 50 pode ser um processador separado, independente, ou pode ser integrado a outros computadores
25 de controle de processo convencionalmente usados para monitorar e controlar um sistema de reator.

 Em uma classe de modalidades, a transição entre uma reação inicial e uma reação alvo realizada por um reator de polimerização é controlada por meio de sinais de controle 60 gerados pela processador programa-
30 do 50 da figura 2. Em algumas destas modalidades, o processador 50 é programado para gerar, pelo menos, um sinal de controle 60 (para a unidade de alimentação 6 e opcionalmente para outros subsistemas de controle de pro-

cesso), de acordo com a presente invenção, em resposta aos dados da taxa de alimentação de comonomero e monomero (do subsistema 7) indicativos das taxas de alimentação de comonomero e monomero durante o período de transição, ou aos dados (do cromatógrafo a gás processo 40) indicativos da concentração de gás de comonomero (por exemplo, a pressão parcial) e da concentração de gás de monomero no reator durante o período de transição. Este sinal de controle faz com que (ou indica aos operadores do reator se eles devem fazer com que) uma dentre a razão de concentração de comonomero para monomero ou a razão de alimentação de comonomero para monomero (mantidas em um valor pelo menos substancialmente constante) deve ser variada ou qual outra dentre a razão de concentração de comonomero para monomero ou a razão de alimentação de comonomero para monomero deve começar a ser mantida em um valor pelo menos substancialmente constante. Em uma segunda classe de modalidades do método de controle da presente invenção, um operador de reator determina (de acordo com a presente invenção) qual dentre uma razão de concentração de comonomero para monomero e a razão de alimentação de comonomero para monomero deve ser mantida em um valor pelo menos substancialmente constante durante o período de transição, e o processador 50 gera os sinais de controle 60 de uma forma convencional de modo a controlar a reação durante a transição passível de limitação de uma dentre a razão de concentração de comonomero para monomero ou a razão de alimentação de comonomero para monomero ser mantida pelo menos substancialmente constante.

Em algumas modalidades, o processador 50 é normalmente programado de modo a gerar convencionalmente alguns sinais de controle 60 (para controlar a reação durante a transição), em resposta à saída do subsistema 7 e do cromatógrafo a gás processo 40 além de outros dados indicativos de parâmetros de reação determinados pelo monitoramento da reação durante a transição (por exemplo, os dados de temperatura determinados pela saída dos sensores de temperatura 8 e 16, e dos dados indicativos de densidade de resina e de índice MI além de outras propriedades de resina). A transição é controlada em resposta aos sinais de controle 60 ge-

rados pelo processador 50 e normalmente também em resposta às ações afirmativamente assumidas pelos operadores de reator.

A fim de implementar algumas modalidades do método da presente invenção, o processador 50 recebe (ou gera, em resposta aos dados do cromatógrafo 40) os dados indicativos da razão de concentração de comonomero para monômero, e recebe (ou gera, em resposta aos dados do subsistema 7) os dados indicativos da razão de alimentação de comonomero para monômero, e gera pelo menos um sinal de controle 60 para uso ao fazer com que uma razão adequada dentre a razão de concentração de comonomero para monômero ou a razão de alimentação de comonomero para monômero seja mantida em um valor pelo menos substancialmente constante nos momentos adequados durante a transição (por exemplo, durante toda a transição, quando apropriado).

Serão descritas várias modalidades da presente invenção em maior detalhe com referência às figuras 3 a 5. As figuras 3 a 5 representam os dados gerados por uma reação de polimerização de polietileno em um reator de fase gasosa de leito fluidizado durante duas transições de reação. Em cada uma das figuras 3 a 5, o tempo (em unidades de hora) é marcada ao longo do eixo geométrico horizontal, uma primeira transição começa aproximadamente no tempo $T = 55$ horas, e a segunda transição começa aproximadamente no tempo $T = 113$ horas.

Na figura 3, a curva "T" é um gráfico da temperatura de reator triplicada (três vezes a temperatura de reator) em unidades de graus C versus tempo, com valores de temperatura triplicados marcados ao longo do eixo geométrico vertical à direita da figura 3, a curva "A" é um gráfico da pressão parcial do monômero (etileno) (em unidades de PSI, conforme marcado ao longo do eixo geométrico vertical à direita) versus tempo, a curva "B" é uma razão de alimentação de comonomero (hexeno) para monômero (etileno) ("razão de alimentação de C_6 / C_2 ", em unidades de mol / mol conforme marcado ao longo do eixo geométrico vertical à esquerda) versus tempo, e a curva "C" é a razão de concentração de comonomero (hexeno) para monômero (etileno) ("razão de concentração de C_6 / C_2 ", em unidades

de mol / mol, conforme marcado ao longo do eixo geométrico vertical à esquerda) versus tempo. Em cada uma das figuras 4 e 5, as medições de densidade do polietileno produzido (em gramas por centímetro cúbico conforme marcado ao longo do eixo geométrico vertical à esquerda) traçadas versus tempo. Na figura 4, as curvas A e T encontram-se superpostas a estas medições, e na figura 5, as curvas B e C encontram-se superpostas a estas medições.

Durante a geração dos dados traçados nas figuras 3 a 5, o reator não se adequava a um sistema de recuperação de ventilação para a reciclagem de monômeros não-reagidos e para a condensação de agentes de volta para o reator. Uma vez que a recuperação de ventilação não é usada, as relações entre as razões de concentração de reagentes e as razões de alimentação são deslocadas devido às perdas de ventilação. Em um grande processo de fabricação moderno e econômico, é típico se usar um sistema de recuperação de ventilação que coleta e recicla monômeros não-reagidos e agentes de condição de volta para o reator. Tornar-se-á prontamente aparente àqueles versados na técnica, a partir do presente documento, como modificar a metodologia aqui descrita com referência a um reator não ajustado a uma recuperação de ventilação no sentido de controlar transições em reatores dotados de sistemas de recuperação de ventilação.

A reação de polimerização em desenvolvimento durante a geração dos dados traçados nas figuras 3 a 5 continua (e outras reações de polimerização controladas de acordo com as modalidades típicas da presente invenção podem se desenvolver) na presença de um sistema catalisador de metaloceno de háfnio ou zircônio (do tipo descrito, por exemplo, na Patente U.S. Nº 6.528.597, e na Publicação do Pedido de Patente U.S. Nº 2005/0282980 A1). Outras reações de polimerização controladas de acordo com modalidades típicas da presente invenção podem se desenvolver na presença de outros catalisadores ou sistemas catalisadores (por exemplo, outros sistemas catalisadores de metaloceno).

Com referência às figuras 3 a 5, a reação de polimerização inicial (antes de $T = 55$) produz um produto de polietileno tendo um índice de

fusão (MI) de 0,6 e uma densidade de 0,918 g/cc a uma pressão parcial de etileno de $1,52 \times 10^6$ Pa (220 psi) e uma temperatura de reator de 76 graus C, em que a razão de concentração de C_6 / C_2 é de 0,016 mol / mol e a razão de alimentação de C_6 / C_2 é de 0,02 mol / mol. No tempo $T = 55$, a pressão parcial de etileno (indicada pela curva "A") diminui de $1,52 \times 10^6$ para $1,17 \times 10^6$ Pa (220 para 170 psi) e a temperatura de reator (indicada pela curva "T") diminui de 76 para 74 graus C, com a intenção de continuar a produzir um polietileno tendo uma densidade de 0,918 g/cc (isto é, para produzir um polietileno de acordo com um conjunto de especificações alvo incluindo uma densidade alvo de 0,918 g/cc). Durante o início da transição no tempo $T = 55$, a razão de concentração de C_6 / C_2 se mantém substancialmente constante (a 0,016 mol / mol) a fim de controlar a transição embora a razão de alimentação de C_6 / C_2 possa variar. A curva C da figura 3 indica que a razão de concentração de C_6 / C_2 diminui ligeiramente e em seguida volta a um ponto de ajuste de 0,016 mol / mol (devido aos efeitos de solubilidade dinâmica e reatividade). No entanto, a razão de alimentação de C_6 / C_2 aumenta dramaticamente até aproximadamente um tempo $T = 75$ na medida em que tenta manter a concentração do reator.

As figuras 4 e 5 mostram que do tempo $T = 55$ ao tempo $T = 76$, a densidade de polímero diminui muito rapidamente e no tempo $T = 76$, a densidade diminui para cerca de 0,912 gm/cc. Deste modo, no tempo $T = 76$, a reação produz instantaneamente um polímero com uma com uma densidade excessivamente baixa (bem abaixo da densidade alvo de 0,918 g/cc). É provável que esta produção de polímero com densidade excessivamente baixa provoque a paralisação do reator, devido à pegajosidade do polímero e à dificuldade de se descarregar o produto do reator. Felizmente, neste caso em particular, o reator não pára de funcionar, e (tendo em vista o monitoramento da densidade instantânea do produto indicada, a produção de um polímero de densidade excessivamente baixa) a razão de concentração de C_6 / C_2 diminui a um ponto de ajuste de 0,014 mol / mol (quase em um tempo $T = 76$). Este ponto de ajuste da razão de concentração de C_6 / C_2 faz com que a razão de alimentação de C_6 / C_2 diminua e estas duas mudanças

faz com que a densidade de polímero aumente novamente para a densidade mais elevada (alvo) de 0,918 g/cc.

5 Não se sabia a priori que a razão de concentração de C_6 / C_2 deveria ser de 0,014 mol / mol durante o início de uma transição em um tempo $T = 55$. Caso isso fosse conhecido, a transição poderia ter sido controlada ao manter a razão de concentração de C_6 / C_2 a 0,014 durante a transição (ao se iniciar a transição). Isto teria evitado as digressões de baixa densidade.

10 Depois da mudança em um tempo $T = 76$ para uma razão de concentração inferior de C_6 / C_2 de 0,014, a razão de alimentação de C_6 / C_2 se estabiliza em 0,0213 mol / mol em um tempo quase $T = 100$, Esta razão de alimentação de C_6 / C_2 fica maior que o valor estacionário original de 0,02 antes do início de uma transição. Em suma, determina-se que a transição (no início a um tempo $T = 55$) para baixar a concentração de monômero (a
15 pressão parcial de C_2) e baixar a temperatura de reator requer a execução de uma razão de concentração inferior a C_6 / C_2 e uma razão de alimentação superior a C_6 / C_2 a fim de obter as propriedades alvo do produto, mas isto não era conhecido a priori. Ao invés de saber a razão de concentração ou a razão de alimentação de C_6 / C_2 para se usar em uma transição que se inicia
20 em um tempo $T = 55$, as duas opções de controle eram manter a razão de concentração de C_6 / C_2 ou a razão de alimentação de C_6 / C_2 constante (sendo conhecido a priori que ambas as razões não poderiam se manter constantes). Tendo em vista a escolha aleatória de se manter uma razão de concentração de C_6 / C_2 substancialmente fixa durante uma transição, é pro-
25 duzido um polímero com uma densidade excessivamente baixa durante o período de transição. Isto, por sua vez, provoca uma operação de reator insegura e arriscada.

Os inventores reconhecem que é preferível se controlar a razão de concentração de comonômero para monômero (ao invés da razão de ali-
30 mentação de comonômero para monômero) durante certos tipos de transição em certos tipos de reações de polimerização (por exemplo, as reações de polimerização de polietileno do tipo caracterizado pelos dados traçados

nas figuras 3 a 5, feitas em um reator de leito fluidizado de fase gasosa sem um sistema de recuperação de ventilação na presença de um catalisador de metaloceno de háfnio) e que é preferível controlar a razão de alimentação de comonômero para monômero (ao invés da razão de concentração de comonômero para monômero) durante outros tipos de transições nestas reações. Em termos específicos, os inventores reconhecem que um método preferido para controlar uma transição de uma reação de polimerização inicial (de um destes tipos) para uma reação de polimerização alvo (de um destes tipos) inclui as etapas de: (a) determinar se a reação de polimerização alvo tem uma temperatura de reator maior ou uma concentração de monômero maior (por exemplo, uma pressão parcial de etileno) do que a reação de polimerização inicial, e se a reação de polimerização alvo tem uma temperatura de reator menor e uma concentração de monômero menor do que a reação de polimerização inicial; (b) após determinar se a reação de polimerização alvo tem uma temperatura de reator maior e uma concentração de monômero maior do que a reação de polimerização inicial, manter uma razão de concentração de comonômero para monômero em um valor pelo menos substancialmente constante durante o período de transição e permitir que a razão de alimentação de comonômero para monômero varie durante a transição; e (c) após determinar que a reação de polimerização alvo tem uma temperatura de reator menor e uma concentração de monômero menor do que a reação de polimerização inicial, manter a razão de alimentação de comonômero para monômero em um valor pelo menos substancialmente constante durante a transição e permitir que a razão de concentração de comonômero para monômero varie durante o período de transição.

Deste modo, para se controlar uma transição (iniciando em um tempo $T = 55$) descrita com referência à figura 3, de acordo com tal método, a razão de alimentação de C_6 / C_2 é mantida em um valor constante ou substancialmente constante (por exemplo, o seu valor em um tempo $T = 55$) durante a transição e a razão de concentração de C_6 / C_2 varia (e não é controlada) durante a transição. A razão de alimentação de C_6 / C_2 pode ser mantida em uma sequência de diferentes valores durante o período de tran-

sição quando apropriado, com o seu valor mantido constante (ou substancialmente constante) durante cada etapa de tal sequência, mas a razão de concentração de C_6 / C_2 varia (e não é controlada) durante toda a transição. Quando uma transição (iniciando em um tempo $T = 55$) é controlada conforme descrito neste parágrafo, a densidade de polímero produzido durante o período de transição se torna maior que a densidade alvo (não inferior à densidade alvo de acordo com as figuras 4 e 5) e, deste modo, a transição é implementada de uma maneira mais segura ao se prevenir a produção de um polímero de densidade excessivamente baixa.

Os métodos descritos nos dois parágrafos anteriores se baseiam no reconhecimento por parte dos inventores que, para uma classe ampla de transições de uma reação de polimerização inicial para uma reação de polimerização alvo com uma temperatura de reator maior e uma concentração de monômero maior do que a reação de polimerização inicial, ao se manter (em um valor pelo menos substancialmente constante) a razão de alimentação de comonômero para monômero, e ao mesmo tempo ao se deixar variar a razão de concentração de comonômero para monômero, será inútil impedir a fabricação de um produto com uma densidade excessivamente baixa durante o período de transição (e, deste modo, não será possível prevenir com confiança uma aglomeração indesejável de polímero), e que, para uma classe ampla de transições de uma reação de polimerização inicial para uma reação de polimerização alvo com uma temperatura de reator menor e uma concentração de monômero menor do que a reação de polimerização inicial, ao se manter (em um valor pelo menos substancialmente constante) a razão de concentração de comonômero para monômero e ao mesmo tempo ao se permitir que a razão de alimentação de comonômero para monômero varou seja, será ineficaz impedir a fabricação de um produto com uma densidade excessivamente baixa durante o período de transição (e, deste modo, não será possível impedir, de maneira confiável, uma aglomeração indesejada de polímero).

Mais uma vez com referência ao exemplo acima descrito com referência às figuras 3 a 5, a razão de alimentação de C_6 / C_2 no fim de uma

transição fica de fato maior do que no início (em um tempo $T = 55$) de uma transição. Ao se controlar uma transição de acordo com a presente invenção ao manter a razão de alimentação de C_6 / C_2 em um valor pelo menos substancialmente constante (durante toda a transição ou durante cada qual dentre uma sequência de intervalos durante o período de transição), a densidade de polímero é tipicamente monitorada. Durante a transição (por exemplo, depois de muitas horas de transição), se os dados gerados ao se monitorar a densidade de polímero mostram que a densidade de polímero aumentou acima da densidade alvo, o operador (em resposta aos dados que indicam o aumento da densidade acima da densidade alvo) aumenta ligeiramente a razão de alimentação de C_6 / C_2 aos poucos até que a densidade de polímero diminua novamente para a densidade alvo, deste modo controlando a transição até o seu término sem permitir a produção de quantidades significativas de polímero com uma densidade excessivamente baixa.

Um exemplo de controle de razão de alimentação de comonômero para monômero de acordo com a presente invenção é o controle da segunda transição indicada nas figuras 3 a 5, ou seja, o início da transição no tempo $T = 113$ horas. No tempo $T = 113$ horas, a pressão parcial de etileno (indicada pela curva "A") diminui de 170 para 130 psi e a temperatura de reator (indicada pela curva "T") diminui de 74 para 73 graus C, com a intenção de continuar a produzir um polietileno com uma densidade de 0,918 g/cc (ou seja, produzir um de acordo com um conjunto de especificações alvo incluindo uma densidade alvo de 0,918 g/cc). Não se sabia a priori que a razão de concentração de C_6 / C_2 ou a razão de alimentação de C_6 / C_2 deveria ficar no fim desta segunda transição, mas foi feita a escolha de se manter a razão de alimentação de C_6 / C_2 em um valor substancialmente igual a 0,021 mol / mol durante a segunda transição iniciando em um tempo $T = 113$, e uma vez que a razão de concentração de C_6 / C_2 (monitorada durante a segunda transição de acordo com a presente invenção) começa a diminuir (o que foi reconhecido como indicativo do aumento de densidade de polímero), decidiu-se continuar a controlar a razão de alimentação de C_6 / C_2 durante a transição. No tempo $T = 121$ durante a segunda transição, o ope-

rador determina (a partir dos dados de densidade de polímero monitorados) que a densidade de polímero aumentou acima da densidade alvo. Embora tal aumento de densidade de polímero desejavelmente evita a produção de um polímero de densidade excessivamente baixa, este aumento determinou a decisão do operador (também de acordo com a presente invenção) de 5 manter a razão de alimentação de C_6 / C_2 em um valor maior (0,023 mol / mol) iniciando no tempo $T = 122$ de modo a fazer com que a densidade instantânea do polímero caia à densidade alvo. Ao se controlar assim a razão de alimentação de C_6 / C_2 durante a segunda transição de acordo com a 10 presente invenção, tornou-se possível se garantir que a densidade de polímero não caísse abaixo da densidade alvo durante a transição e permitiu que o operador ajustasse a razão de alimentação de C_6 / C_2 de uma maneira controlada (embora permitindo que a razão de concentração de C_6 / C_2 varie de uma maneira não controlada) a fim de chegar ao término de uma transi- 15 ção obtendo a produção de um polímero com uma densidade alvo.

De acordo com outras modalidades da presente invenção, uma transição em uma reação de polimerização (por exemplo, uma reação de polimerização de polietileno feita no reator das figuras 3 a 5 na presença de um catalisador de metaloceno de háfnio) no qual tanto o aumento da tempe- 20 ratura do reator como da pressão parcial do monômero são controlados ao se manter a razão de concentração de comonômero para monômero (por exemplo, de C_6 / C_2) em um valor pelo menos substancialmente constante (durante toda a transição ou durante cada qual dentre uma sequência de intervalos durante o período de transição) e deixar que a razão de alimenta- 25 ção de comonômero para monômero (por exemplo, de C_6 / C_2) varie (sem controlar a razão de alimentação). Isto garante que a densidade instantânea do polímero produzido durante a reação não seja menor que a densidade alvo e deste modo reduza o risco de uma paralisação do reator (e outros problemas) associados à produção de um polímero de densidade excessi- 30 vamente baixa. Quando a densidade de produto de polímero é monitorada como uma transição realizada, podem então ser tomadas pequenas providências na razão de concentração de comonômero para monômero (ao

mesmo tempo permitindo que a razão de alimentação de comonômero para monômero varie) de modo a fazer com que a densidade de produto mude em conformidade com o valor (ou faixa de valores) especificado pelo conjunto de especificações alvo.

5 Durante uma transição mal controlada (não controlada de acordo com a presente invenção) iniciando em um tempo $T = 55$ da figura 3, a razão de alimentação não controlada rapidamente desenvolve uma excursão (aparente a partir da curva B da figura 3) consistente com a produção de um polímero de densidade excessivamente baixa. Os inventores reconhecem que
10 ao manter uma dentre a razão de concentração de comonômero para monômero e a razão de alimentação em um valor constante ou substancialmente constante (durante toda uma transição ou durante cada qual dentre uma sequência de intervalos durante o período de transição) e ao permitir que a outra uma dentre a razão de concentração de comonômero para monômero
15 ou a razão de alimentação varie, a razão não controlada é de preferência monitorada durante a transição de modo a determinar se a mesma (por exemplo, a sua magnitude ou a magnitude de sua primeira derivada de tempo) é indicativa da produção de um polímero de densidade excessivamente baixa, e os resultados deste monitoramento devem ser usados no sentido de
20 determinar se a razão apropriada dentre a razão de concentração de comonômero para monômero ou a razão de alimentação está sendo controlada durante o período de transição.

Deste modo, em uma classe de modalidades, o método da presente invenção para controlar uma transição de uma reação de polimerização
25 inicial (destinada a produzir um produto de polímero com propriedades que atendam a um primeiro conjunto de especificações, incluindo uma faixa de densidade inicial para o produto) para uma reação de polimerização alvo (destinada a produzir um produto de polímero com propriedades que atendam a um segundo conjunto de especificações, incluindo uma faixa de densidade alvo para o produto) inclui as etapas de: (a) durante a transição, manter
30 (de preferência no início de uma transição) uma primeira dentre uma razão de concentração e uma razão de alimentação em um valor pelo menos

substancialmente constante (tipicamente, o valor da dita uma primeira dentre a razão de concentração e a razão de alimentação no início de uma transição), ao mesmo tempo implementar mudanças de processo em um esforço no sentido de colocar o polímero produzido em conformidade com o segundo conjunto de especificações, e monitorar a outra dentre a razão de concentração e a razão de alimentação de modo a gerar dados de razão variáveis sem controlar a dita outra entre a razão de concentração e a razão de alimentação; e (b) durante a transição, determinar a partir dos dados de razão variáveis se o polímero com uma densidade excessivamente baixa é passível de ser produzido durante a transição, e após determinar a partir dos dados de razão variáveis se um polímero com uma densidade excessivamente baixa é passível de ser produzido durante a transição, manter durante a porção restante da transição a dita outra dentre a razão de concentração e a razão de alimentação em um valor que seja pelo menos substancialmente constante (tipicamente, em seu valor quando da determinação se um polímero com uma densidade excessivamente baixa é passível de ser produzido), e permitir que uma primeira dentre a razão de concentração e a razão de alimentação varie. Em modalidades típicas desta classe, a determinação na etapa (b) de que um polímero com uma densidade excessivamente baixa é passível de ser produzido durante uma transição é uma determinação de que a razão presentemente não controlada dentre a razão de concentração e a razão de alimentação aumenta para um valor limite predeterminado. Podem ser executados algoritmos por meio de uma lógica de controle de modo a controlar o reator (durante a etapa (b)) e/ou podem ser usados grampos e/ou alarmes de razão de escoamento de comonômero para monômero (durante a etapa (b)) a fim de sinalizar que a razão incorreta foi inicialmente mantida em um valor constante ou substancialmente constante durante a etapa (a), e o controle desta razão pode ser finalizado ou o controle da outra razão iniciado (na etapa (b)) automaticamente por meio do controlador de processo (por exemplo, em resposta aos sinais de controle 60 gerados pelo processador 50 da figura 2). De maneira alternativa, aqueles com habilidade simples na técnica poderão monitorar a razão não controlada dentre a razão

de concentração de comonômero para monômero ou a razão de alimentação (e/ou outras orientações do processo) durante o período de transição, e poderão acionar manualmente uma mudança no sentido de controlar uma outra dentre a razão de concentração ou a razão de alimentação em resposta aos dados monitorados (e/ou cada orientação de processo monitorada).

Com referência mais uma vez à transição mal controlada que se inicia no tempo $T = 55$ da figura 3, a excursão em desenvolvimento ascendente na razão de alimentação de C_6 / C_2 (conforme indicado pela curva "B") começa a ocorrer no início de uma transição, uma vez que o ponto de ajuste final para a razão de concentração de C_6 / C_2 é de fato inferior, portanto anterior a uma transição. Quando este ponto de ajuste final para a razão de concentração de C_6 / C_2 é conhecido a priori, neste caso será possível se impedir uma excursão de razão de alimentação de comonômero (reduzindo o valor no qual a razão de concentração de C_6 / C_2 foi mantida). No entanto, o ponto de ajuste final adequado para a razão de concentração de C_6 / C_2 não é conhecido a priori e não é determinado até após a produção de uma quantidade significativa de um produto com uma densidade excessivamente baixa.

Ainda com referência à transição mal controlada que se inicia no tempo $T = 55$ da figura 3, quando a razão de alimentação de C_6 / C_2 não controlada é monitorada durante a transição e é determinado a partir da razão monitorada (de acordo com a presente invenção) logo após o início da transição de que a excursão em desenvolvimento ascendente na razão de alimentação de C_6 / C_2 é indicativa de uma produção provavelmente iminente de um polímero com uma densidade excessivamente baixa, sinais de controle podem ser gerados de modo a acionar (ou o operador pode, de outra forma, acionar) uma mudança no método de controle de transição (de acordo com a presente invenção), de tal modo que, durante a porção restante de uma transição, a razão de alimentação de C_6 / C_2 seja mantida em um valor constante ou substancialmente constante (por exemplo, o seu valor como o da determinação de que um polímero com uma densidade excessivamente baixa era passível de ser produzido) e a razão de concentração de

C_6 / C_2 pode variar sem ser controlada durante a porção restante da transição. Em outras palavras, tendo em vista a escolha incorreta da razão a ser controlada no início de uma transição, se ou quando o monitoramento da razão não controlada indicasse a produção provavelmente iminente de um polímero com uma densidade excessivamente baixa, a razão incorreta inicialmente não controlada pode ser imediata ou prontamente iniciada de modo a ser controlada ou pode ser continuada de modo a ser controlada durante a porção restante de uma transição (embora a razão incorreta inicialmente controlada possa variar durante a porção restante de uma transição). Quando a escolha correta da razão a ser controlada é feita no início de uma transição, o monitoramento, então, da razão não controlada indicará (tipicamente, ao indicar que a razão não controlada diminuiu ou permaneceu constante) que a transição está se desenvolvendo com segurança sem a possibilidade de um polímero com uma densidade excessivamente baixa ser produzido.

Em seguida, são descritos exemplos de reações em escala comercial (por exemplo, reações de polimerização de fase gasosa de leito fluidizado em escala comercial) que podem ser controladas de acordo com a presente invenção. Algumas destas reações podem ocorrer em um reator com a geometria do reator 10 da figura 1; outras poderão ocorrer em outros reatores. Em diferentes modalidades da presente invenção, as transições em reações de polimerização realizadas em qualquer uma dentre uma variedade de diferentes reatores são controladas de acordo com a presente invenção.

Em algumas modalidades, um reator de leito fluidizado de fase gasosa contínuo é controlado de acordo com a presente invenção, embora o mesmo opere de modo a realizar uma polimerização como se segue. O leito fluidizado é constituído de grânulos de polímero. Os fluxos gasosos de alimentação de monômero primário e de hidrogênio juntamente com um comonômero líquido ou gasoso são misturados entre si em uma disposição de misturação em T e introduzidos abaixo do leito do reator para um tubo de gás de reciclo. Por exemplo, o monômero primário é etileno e o comonômero

é hexeno. As proporções de escoamento individuais de etileno, hidrogênio e comonômero são controladas de modo a manter alvos de composição fixos. A concentração de etileno é controlada de modo a manter uma pressão parcial de etileno constante. O hidrogênio é controlado de modo a manter uma razão molecular constante de hidrogênio para etileno. O hexeno é controlado de modo a manter uma razão molecular constante de hexeno para etileno. A concentração de todos os gases é medida por meio de um cromatógrafo a gás on-line de modo a garantir uma composição relativamente constante no fluxo de gás de reciclo. Um catalisador sólido ou líquido é injetado diretamente no leito fluidizado usando-se um nitrogênio purificado como carreador. A sua taxa é ajustada de modo a manter uma taxa de produção constante. O leito de reação das partículas de polímero em crescimento é mantido em um estado fluidizado por meio do fluxo contínuo do gás de alimentação e de reciclo de constituição através de uma zona de reação. Em algumas implementações, é usada uma velocidade de gás superficial de 0,30 metros a 0,91 metros por segundo (30,48 centímetros a 91,44 cm por segundo (de 1 a 3 pés por segundo)) para se chegar a este efeito, e o reator é operado a uma pressão total de $2,07 \times 10^6$ Pa (300 psig). A fim de manter uma temperatura constante do reator, a temperatura do gás de reciclo é continuamente ajustada para cima ou para baixo de modo a acomodar quaisquer mudanças na taxa de geração de calor devido à polimerização. O leito fluidizado é mantido a uma altura constante por meio da remoção de uma parte do leito a uma taxa igual à taxa de formação de um produto particulado. O produto é removido de maneira semicontínua através de uma série de válvulas em uma câmara de volume fixo, que é simultaneamente ventilada de volta para o reator. Isto permite uma remoção altamente eficiente do produto, e ao mesmo tempo a reciclagem de uma grande porção dos gases não-reagidos de volta ao reator. Este produto é purgado de modo a remover os hidrocarbonetos arrastados e tratados com um vapor pequeno de nitrogênio umidificado de modo a desativar qualquer quantidade de traço de catalisador residual.

Em outras modalidades, o reator é controlado de acordo com a

presente invenção e opera de modo a executar uma polimerização utilizando qualquer dentre uma variedade de diferentes processos (por exemplo, solução, pasta fluida, ou processos de fase gasosa). Por exemplo, o reator pode ser um reator de leito fluidizado que opera de modo a produzir polímeros de poliolefina por meio de um processo de polimerização de fase gasosa. Este tipo de reator e o meio de operar tal reator são bem-conhecidos. Na operação de tais reatores de modo a realizar processos de polimerização de fase gasosa, o meio de polimerização pode ser mecanicamente agitado ou fluidizado por meio do fluxo contínuo de um monômero gasoso e diluente.

Em algumas modalidades, a reação de polimerização é controlada de acordo com a presente invenção. A reação pode ser um processo de fase gasosa contínuo (por exemplo, um processo de leito fluidizado). Um reator de leito fluidizado para a execução de tal processo tipicamente compreende uma zona de reação e uma assim chamada zona de redução de velocidade. A zona de reação compreende um leito de partículas de polímero crescentes, de partículas de polímero formadas e uma quantidade menor de partículas de catalisador fluidizadas por meio do fluxo contínuo de um monômero gasoso e diluente de modo a remover o calor da polimerização através da zona de reação. Opcionalmente, alguns dos gases recirculados podem ser resfriados e comprimidos de modo a formarem líquidos que aumentam a capacidade de remoção de calor do fluxo de gás circulante quando readmitido na zona de reação. Este método de operação é referido como "modo condensado". Uma taxa adequada de fluxo gasoso pode ser prontamente determinado por meio de um teste simples. A constituição de um monômero gasoso para o fluxo de gás circulante é de uma taxa igual à taxa na qual um produto de polímero particulado e seu monômero associado são retirados do reator e a composição do gás que passa pelo reator é ajustada de modo a manter uma composição gasosa de estado essencialmente estacionário dentro de uma zona de reação. O gás que sai da zona de reação passa para a zona de redução de velocidade na qual as partículas arrastadas são removidas. As partículas arrastadas mais finas e poeira podem ser removidas em um ciclone e/ou filtro fino. O gás passa por um trocador de

calor no qual o calor de polimerização é removido, comprimido em um compressor e em seguida retornado para a zona de reação.

A temperatura de reator do processo de leito fluido pode variar de 30° C a 40° C ou de 50° C a 90° C ou de 100° C a 110° C ou de 120° C a 150° C. Em geral, a temperatura de reator é operada à temperatura mais elevada possível, levando em consideração a temperatura de sinterização do produto de polímero dentro do reator. A temperatura de polimerização, ou a temperatura de reação tipicamente deve ficar abaixo da temperatura de fusão ou de "sinterização" do polímero a ser formado. Deste modo, o limite superior de temperatura em uma modalidade é a temperatura de fusão da poliolefina produzida no reator.

Em outras modalidades, um reator cuja operação é controlada de acordo com a presente invenção realiza uma polimerização por meio de um processo de polimerização de pasta fluida. Um processo de polimerização de pasta fluida de modo geral utiliza pressões na faixa de 1 a 50 atmosferas ou ainda mais e temperaturas na faixa de 0° C a 120° C, e mais particularmente de 30° C a 100° C. Em uma polimerização de pasta fluida, uma suspensão de polímero particulado, sólido é formada em um meio diluente líquido de polimerização ao qual são adicionados monômero e comonômeros e com frequência hidrogênio juntamente com o catalisador. A suspensão incluindo um diluente é intermitente ou continuamente removida do reator no qual os componentes voláteis são separados do polímero e reciclados, opcionalmente após uma destilação, para o reator. O diluente líquido empregado no meio de polimerização é tipicamente um alcano tendo de 3 a 7 átomos de carbono, um alcano ramificado em uma modalidade. O meio empregado deve ser líquido de acordo com as condições de polimerização e relativamente inerte. Quando um meio de propano é usado, o processo deve ser operado acima de uma temperatura e pressão críticas do diluente de reação. Em uma modalidade, é empregado um meio de hexano, isopentano ou isobutano.

Em outras modalidades, uma reação controlada de acordo com a presente invenção é ou inclui uma polimerização em forma de partícula, ou

um processo de pasta fluida no qual a temperatura é mantida abaixo da temperatura na qual o polímero entra na solução. Em outras modalidades, uma reação controlada de acordo com a presente invenção é um reator do tipo loop ou um dentre uma pluralidade de reatores agitados em série, paralelos, ou combinações dos mesmos. Exemplos não-limitantes de processos de pasta fluida incluem os processos de tanque agitado ou do tipo loop contínuo.

Uma reação controlada de acordo com algumas modalidades da presente invenção pode produzir homopolímeros de olefinas, por exemplo, etileno, e/ou copolímeros, terpolímeros, ou similares, de olefinas, particularmente etileno, e pelo menos uma outra olefina. As olefinas, por exemplo, podem conter de 2 a 16 átomos de carbono em uma modalidade; e em uma outra modalidade, etileno e um comonômero compreendendo de 3 a 12 átomos de carbono em uma outra modalidade; e etileno e um comonômero compreendendo de 4 a 10 átomos de carbono em ainda uma outra modalidade; e etileno e um comonômero compreendendo de 4 a 8 átomos de carbono em ainda uma outra modalidade. A reação controlada de acordo com a presente invenção pode produzir polietilenos. Estes polietilenos podem ser homopolímeros de etileno e interpolímeros de etileno e pelo menos uma α -olefina na qual o teor de etileno tem pelo menos cerca de 50 % em peso dos monômeros totais envolvidos. Olefinas exemplares que podem ser utilizadas em modalidades da presente invenção são o etileno, o propileno, o 1-buteno, o 1-penteno, o 1-hexeno, o 1-hepteno, o 1-octeno, o 4- metilpent-1-eno, o 1-deceno, o 1-dodeceno, o 1-hexadeceno ou similares. São também utilizáveis na presente invenção os polienos, tais como o 1,3-hexadieno, o 1,4-hexadieno, o ciclopentadieno, o dicitopentadieno, o 4-vinilciclohex-1-eno, o 1,5-ciclo-octadieno, o 5- vinilideno-2-norbomeno e o 5-vinil-2-norbomeno, e as olefinas formadas in situ no meio de polimerização. Quando as olefinas são formadas in situ no meio de polimerização, pode ocorrer a formação de poliolefinas contendo uma ramificação de cadeia longa.

Na produção de polietileno ou polipropileno, comonômeros podem estar presentes no reator de polimerização. Quando presente, o como-

número pode estar presente em qualquer nível com o monômero de etileno ou propileno que atingirá a incorporação de um percentual em peso desejado de comonômero na resina acabada.

O gás de hidrogênio é com frequência usado na polimerização da olefina de modo a controlar as propriedades finais da poliolefina. Para alguns tipos de sistemas catalisadores, é sabido que maiores concentrações (pressões parciais) de hidrogênio aumentam o fluxo de fusão (MF) e/ou o índice de fusão (MI) da poliolefina gerada. O fluxo MF ou o índice MI podem, portanto, ser influenciados pela concentração de hidrogênio. A quantidade de hidrogênio na polimerização pode ser expressa como uma razão molecular com relação ao monômero polimerizável total, por exemplo, ao etileno, ou a uma mistura de etileno e hexeno ou propeno. A quantidade de hidrogênio utilizado em alguns processos de polimerização é uma quantidade necessária para se obter o fluxo MF ou o índice MI desejado da resina de poliolefina final. Em uma modalidade, a razão molecular de hidrogênio para o monômero total (H_2 : monômero) é maior que 0,00001. A razão molecular é maior que 0,0005 em uma outra modalidade, maior que 0,001 em ainda uma outra modalidade, menor que 10 em uma outra modalidade, menor que 5 em ainda uma outra modalidade, menor que 3 em ainda uma outra modalidade, e menor que 0,10 em ainda uma outra modalidade, em que uma faixa desejável pode compreender qualquer combinação de qualquer limite superior de razão molecular com qualquer limite inferior de razão molecular descritos no presente documento. Dito de outra maneira, a quantidade de hidrogênio no reator em qualquer tempo pode variar a até 10 ppm em uma modalidade, ou até 100 ou 3000 ou 4000 ou 5000 ppm em outras modalidades, ou entre 10 ppm e 5000 ppm em ainda uma outra modalidade, ou entre 500 ppm e 2000 ppm em uma outra modalidade.

Um reator controlado de acordo com algumas modalidades da presente invenção pode ser um elemento de um reator de fases que emprega dois ou mais reatores em série, sendo que um reator pode produzir, por exemplo, um componente de alto peso molecular e um outro reator pode produzir um componente de baixo peso molecular.

Um reator controlado de acordo com a presente invenção pode implementar um processo de pasta fluida ou de fase gasosa na presença de um sistema catalisador do tipo metalloceno ligante volumoso e na ausência de, ou essencialmente livre de, quaisquer removedores, tais como o trietil alumínio, o trimetil alumínio, tri-isobutil alumínio e o tri-n-hexil alumínio e o cloreto de dietil alumínio, o dibutil zinco ou similares. O termo "essencialmente livre" significa que estes compostos não são deliberadamente adicionados ao reator ou a qualquer componente do reator, e quando presentes, encontram-se presentes menores que 1 ppm no reator.

Um reator controlado de acordo com a presente invenção pode empregar um ou mais catalisadores combinados com até 10 por cento em peso de um composto de metal de ácido graxo, como, por exemplo, um estearato de alumínio, com base no peso do sistema catalisador (ou seus componentes). Outros metais que podem ser adequados incluem outros metais do Grupo 2 ou dos Grupos 5 a 13. Em outras modalidades, a solução do composto de metal de ácido graxo é alimentada para o reator. Em outras modalidades, o composto de metal de ácido graxo é misturado com o catalisador e alimentado para o reator separadamente. Estes agentes podem ser misturados com o catalisador ou podem ser alimentados para o reator em uma solução ou em uma pasta fluida com ou sem o sistema catalisador ou seus componentes.

Em um reator controlado de acordo com algumas modalidades da presente invenção, os catalisador(es) suportados podem ser combinados com ativadores e podem ser combinados por meio de decaagem em tambor rotativo e/ou outro meio adequado, com até 2,5 por cento em peso (por peso da composição catalisadora) de um agente antiestático, como, por exemplo, uma amina etoxilada ou metoxilada, sendo exemplo desta a Kemamine AS-990 (da ICI Specialties, Bloomington Delaware). Outras composições antiestáticas incluem a família dos compostos Octastat, mais especificamente o Octastat 2000, 3000, e 5000.

O metal de ácidos graxos e os agentes antiestáticos pode ser adicionado tanto como pastas fluidas sólidas ou soluções como alimenta-

ções separadas para o reator. Uma vantagem deste método de adição é que o mesmo permite o ajuste on-line do nível do aditivo.

Exemplos de polímeros que podem ser produzidos de acordo com a presente invenção incluem o seguinte: homopolímeros e copolímeros de alfa olefinas de $C_2 - C_{18}$; policloreto de vinila, borrachas de etileno propileno (EPR); borrachas de etileno propileno dieno (EPDM); poliisopreno; poliestireno; polibutadieno; polímeros de butadieno copolimerizados com estireno; polímeros de butadieno copolimerizados com isopreno; polímeros de butadieno com acrilonitrila; polímeros de isobutileno copolimerizados com isopreno; borrachas de etileno buteno e borrachas de etileno buteno dieno; e policloropreno; homopolímeros e copolímeros de norborneno com uma ou mais alfa olefinas de $C_2 - C_{18}$; terpolímeros de uma ou mais alfa olefinas de $C_2 - C_{18}$ com um dieno.

Monômeros que podem estar presentes em um reator controlado de acordo com a presente invenção incluem uma ou mais dentre: alfa olefinas de $C_2 - C_{18}$, tais como o etileno, o propileno, e opcionalmente pelo menos um dieno, por exemplo, o hexadieno, o dicitopentadieno, o octadieno incluindo um metil octadieno (por exemplo, o 1-metil-1,6-octadieno e o 7-metil-1,6-octadieno), o norbornadieno, e o etilideno norborneno; e os monômeros prontamente condensáveis, por exemplo, o isopreno, o estireno, o butadieno, o isobutileno, o cloropreno, a acrilonitrila, as olefinas cíclicas, tais como os norbornenos.

As reações de polimerização de leito fluidizado (por exemplo, as mecanicamente agitadas e/ou as fluidizadas a gás) podem ser controladas de acordo com algumas modalidades da presente invenção. A reação pode ser qualquer tipo de reação de polimerização fluidizada e pode ser executada em um único reator ou em múltiplos reatores, como, por exemplo, em dois ou mais reatores em série.

Em várias modalidades, qualquer dentre muitos tipos diferentes de catalisadores de polimerização pode ser usados em um processo de polimerização controlado de acordo com a presente invenção. Um único catalisador pode ser usado, ou uma mistura de catalisadores pode ser empregada

da, se desejado. O catalisador pode ser solúvel ou insolúvel, suportado ou não suportado. Pode ser um prepolímero, um spray seco com ou sem uma carga, um líquido, ou uma solução, uma pasta fluida / suspensão ou dispersão. Estes catalisadores são usados com co-catalisadores e promotores bem-conhecidos na técnica. Tipicamente estes são os alquil alumínios, os haletos de alquil alumínio, os hidretos de alquil alumínio, assim como os aluminóxanos. Tão-somente para fins ilustrativos, exemplos de catalisadores adequados incluem os catalisadores de Ziegler-Natta, o cromo, o óxido de cromo, o AlCl_3 , o ferro, o paládio, ou os catalisadores à base de vanádio (por exemplo, o oxicloreto de vanádio e o acetil acetato de vanádio), os catalisadores de metalloceno (por exemplo, os catalisadores de metalloceno de háfnio, incluindo qualquer dos tipos descritos na Patente U.S. Nº 6.242.545, na Patente U.S. Nº 6.528.597, ou na Publicação do Pedido de Patente U.S. Nº 2005/0282980 A1) ou outros catalisadores de único sítio ou do tipo sítio único, as formas catiônicas dos metais haletos (por exemplo, os tri-haletos de alumínio), os iniciadores aniônicos (por exemplo, os butil lítios), os catalisadores de cobalto e suas misturas, os catalisadores de níquel e suas misturas, e os catalisadores de metal de terra rara (ou seja, os que contêm um metal tendo um número atômico na Tabela de Periódicos de 57 a 103), como, por exemplo, os compostos de cério, de lantano, de praseodímio, de gadolínio e de neodímio.

Em diversas modalidades, a reação de polimerização controlada de acordo com a presente invenção pode empregar outros aditivos, tais como (por exemplo) partículas inertes de particulados.

As expressões, a menos que de outra forma especificado, "consiste essencialmente em" e "consistindo essencialmente em" não excluem a presença de outras etapas, elementos, ou materiais, quer ou não especificamente mencionados no presente relatório descritivo, contanto que estas etapas, elementos, ou materiais não afetem as características básicas e novas da presente invenção, e além disso, as mesmas não excluem as impurezas normalmente associadas aos elementos e materiais usados.

Para fins de brevidade, apenas determinadas faixas são expli-

tamente aqui apresentadas. No entanto, as faixas de qualquer limite inferior podem ser combinadas com qualquer limite superior de modo a mostrar uma faixa não explicitamente apresentada, assim como também as faixas de qualquer limite inferior podem ser combinadas com qualquer outro limite inferior de modo a mostrar uma faixa não explicitamente apresentada, e da mesma maneira as faixas de qualquer limite superior podem ser combinadas com qualquer outro limite superior de modo a mostrar uma faixa não explicitamente apresentada. Além disso, dentro de uma faixa inclui-se qualquer ponto ou valor individual entre os seus pontos de extremidade, mesmo que não explicitamente apresentado. Sendo assim, cada ponto ou valor individual pode servir como o seu próprio limite inferior ou superior combinado com qualquer outro ponto ou valor individual ou qualquer outro limite inferior ou superior de modo a mostrar uma faixa não explicitamente apresentada.

Todos os documentos de prioridade são incorporados em sua totalidade ao presente documento à guisa de referência para todas as jurisdições nas quais tal incorporação é permitida, na medida em que tal descrição esteja de acordo com a descrição da presente invenção. Além disso, todos os documentos e referências citadas no presente documento, inclusive os procedimentos de teste, as publicações, as patentes, os artigos periódicos etc. são incorporados em sua totalidade ao presente documento à título de referência para todas as jurisdições nas quais tal incorporação é autorizada, na medida em que tal descrição esteja coerente com a descrição da presente invenção.

Embora a presente invenção tenha sido descrita com relação a um número de modalidades e exemplos, os versados na técnica, com o benefício desta descrição, apreciarão que outras modalidades podem ser pensadas, desde que não se afastem do âmbito de aplicação e espírito da presente invenção, tal como aqui apresentada.

REIVINDICAÇÕES

1. Método para controlar uma transição de uma reação de polimerização inicial para uma reação de polimerização alvo em um reator de leito fluidizado, em que a reação de polimerização inicial deve produzir um produto de polímero com propriedades que atendam a um primeiro conjunto de especificações, a reação de polimerização alvo deve produzir um produto de polímero com propriedades que atendam a um segundo conjunto de especificações, incluindo uma faixa de densidade alvo para o produto, e uma razão de concentração e uma razão de alimentação para a transição controláveis, o dito método incluindo as etapas de:

(a) durante a transição, manter uma primeira dentre uma razão de concentração e uma razão de alimentação em um valor pelo menos substancialmente constante, e, ao mesmo tempo, implementar mudanças de processo em um esforço para colocar o polímero produzido em conformidade com o segundo conjunto de especificações, e monitora, sem controle, a outra dentre a razão de concentração ou a razão de alimentação de modo a gerar os primeiros dados; e

(b) durante a transição, determinar a partir dos primeiros dados se um polímero com uma densidade excessivamente baixa é suscetível de ser produzido durante a transição, e após determinar, a partir dos primeiros dados, se um polímero com uma densidade excessivamente baixa é suscetível de ser produzido durante a porção restante da transição, manter, durante a porção restante da transição, a dita outra dentre a razão da concentração ou a razão de alimentação em um valor que seja pelo menos substancialmente constante, e, ao mesmo tempo, permitir que a primeira dentre uma razão de concentração ou uma razão de alimentação varie.

2. Método de acordo com a reivindicação 1, em que o produto de polímero é polietileno, a razão de concentração é um razão de concentração de comonômero para etileno no reator, e a razão de alimentação é uma razão de taxa de alimentação de comonômero para a taxa de alimentação de etileno no reator.

3. Método de acordo com a reivindicação 2, em que a razão de

concentração é uma razão de concentração de hexeno para etileno no reator, e a razão de alimentação é uma razão de taxa de alimentação de hexeno para a taxa de alimentação de etileno no reator.

5 4. Método de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes, em que cada qual dentre a reação de polimerização inicial e a reação de polimerização alvo polimeriza um etileno e pelo menos um comonômero na presença de um catalisador selecionado dentre um grupo que consiste em catalisadores de Ziegler-Natta, de cromo, de óxido de cromo, de $AlCl_3$, de cobalto, de ferro, de paládio e de metaloceno.

10 5. Método de acordo com qualquer uma das reivindicações 1, 2 ou 4, em que o comonômero é uma alfa olefina de $C_3 - C_{10}$.

15 6. Método de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes, em que o produto de polímero é polietileno, cada qual dentre a reação de polimerização inicial, a transição, e a reação de polimerização alvo é realizada em um reator de leito fluidizado de fase gasosa, a razão de concentração é uma razão de concentração de comonômero para etileno no reator de leito fluidizado de fase gasosa, e a razão de alimentação é uma razão de taxa de alimentação de comonômero para uma taxa de alimentação de etileno no reator de leito fluidizado de fase gasosa.

20 7. Método de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes, em que, durante a etapa (a) e no início da transição, uma primeira dentre a razão de concentração ou a razão de alimentação é mantida em um valor pelo menos substancialmente constante.

25 8. Método de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 6, em que, durante a etapa (a), uma primeira dentre a razão de concentração ou a razão de alimentação é mantida em um valor pelo menos substancialmente constante durante um intervalo inicial da transição, enquanto uma outra dentre a razão de concentração e a razão de alimentação varia, e a dita uma primeira dentre a razão de concentração ou a razão de alimentação
30 é mantida em um outro valor pelo menos substancialmente constante durante um intervalo subsequente da transição, enquanto a dita uma outra dentre a razão de concentração e a razão de alimentação varia.

9. Método de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes, em que a etapa (b) inclui a etapa de determinar, a partir dos primeiros dados, se o polímero com uma densidade excessivamente baixa é suscetível de ser produzido durante a transição ao determinar se a dita outro
5 dentre uma razão de concentração ou uma razão de alimentação aumentou para um valor limite predeterminado.

10. Método de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes, em que pelo menos uma dentre a temperatura de reator e a concentração de monômero no reator é alterada durante uma transição.

10 11. Método de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes, em que a concentração de pelo menos um dentre um agente de continuidade e hidrogênio no reator é alterado durante uma transição.

15 12. Método de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes, em que a concentração de pelo menos um dentre isopentano e hidrogênio no reator é alterado durante uma transição.

Fig. 1

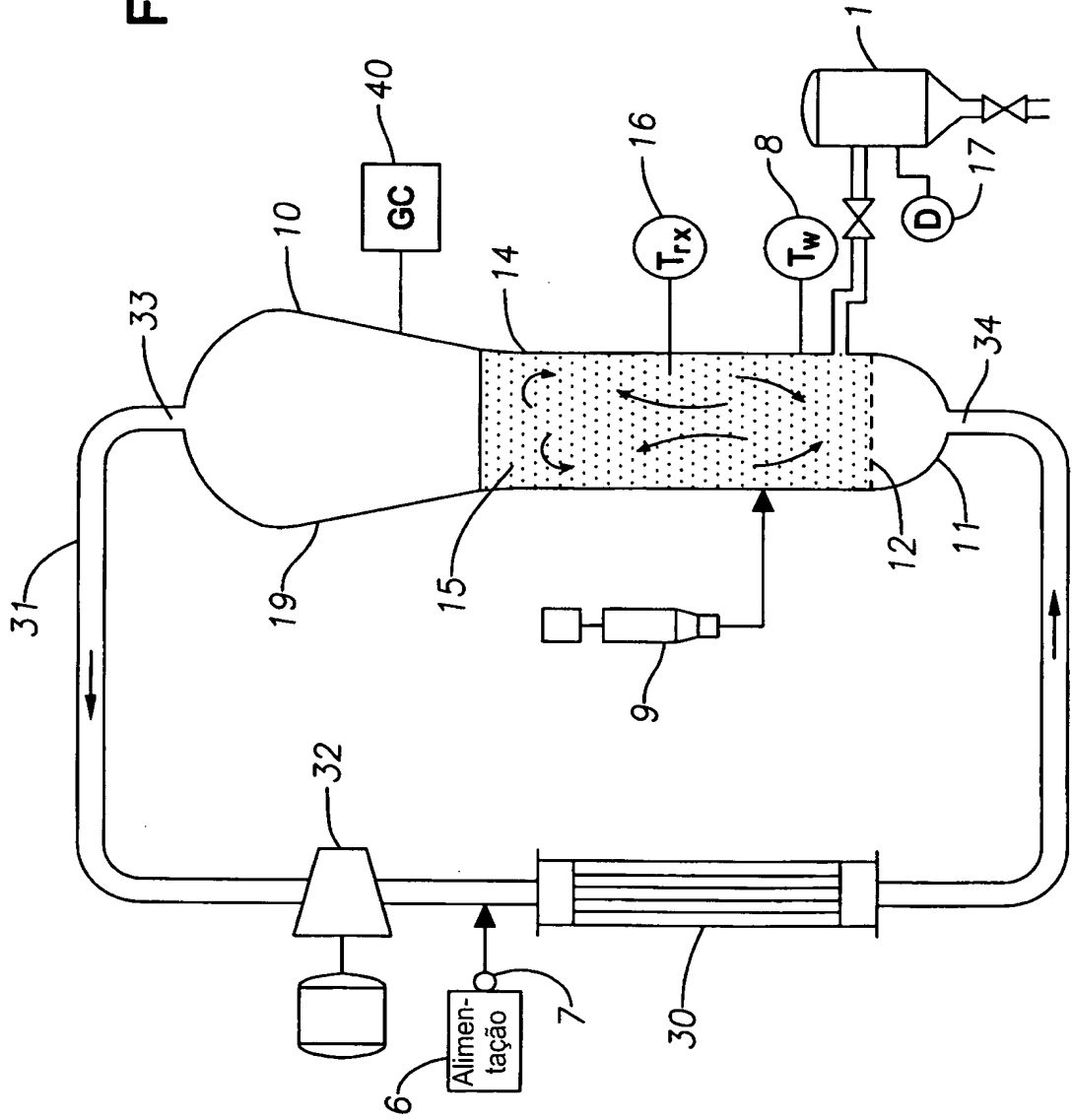
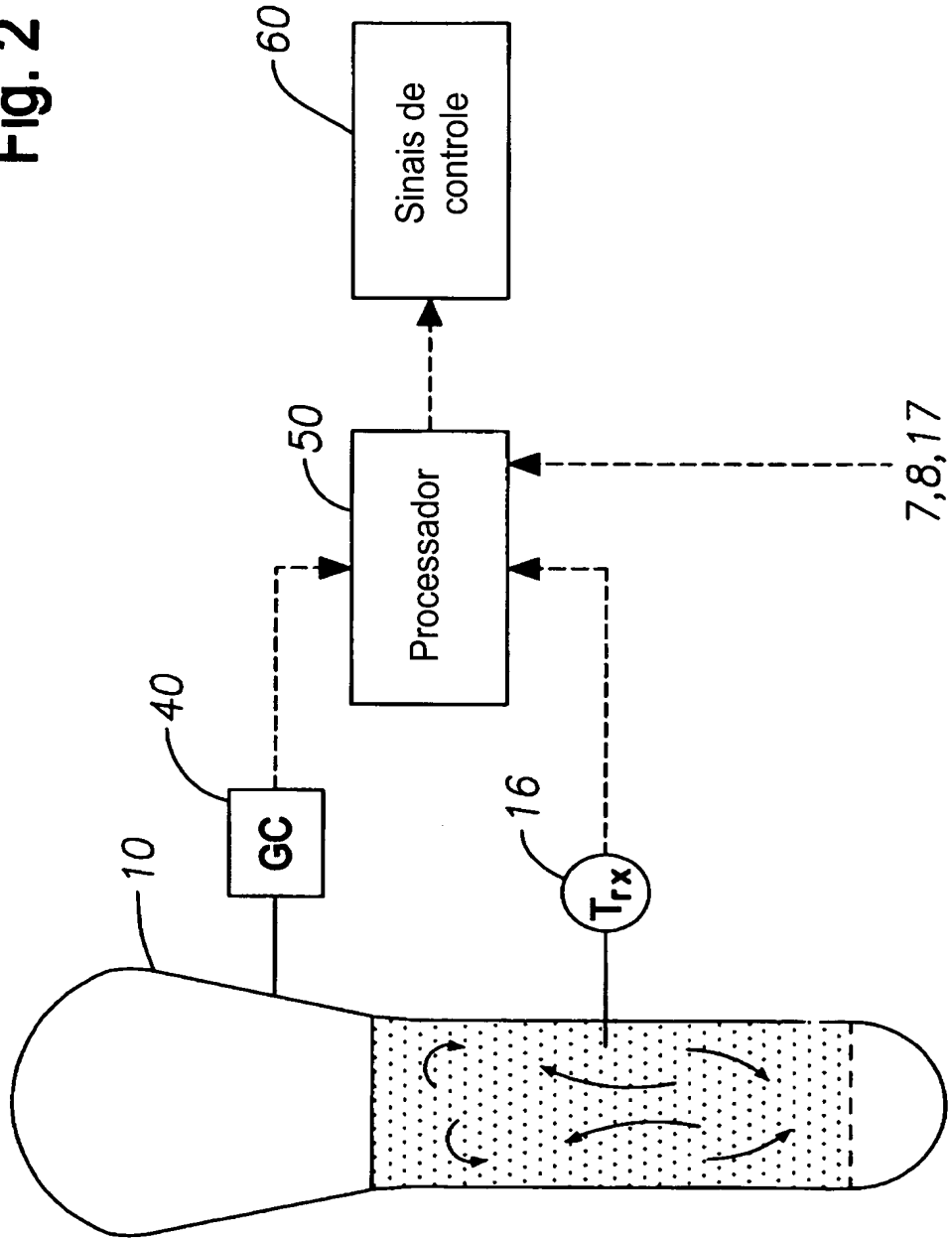


Fig. 2



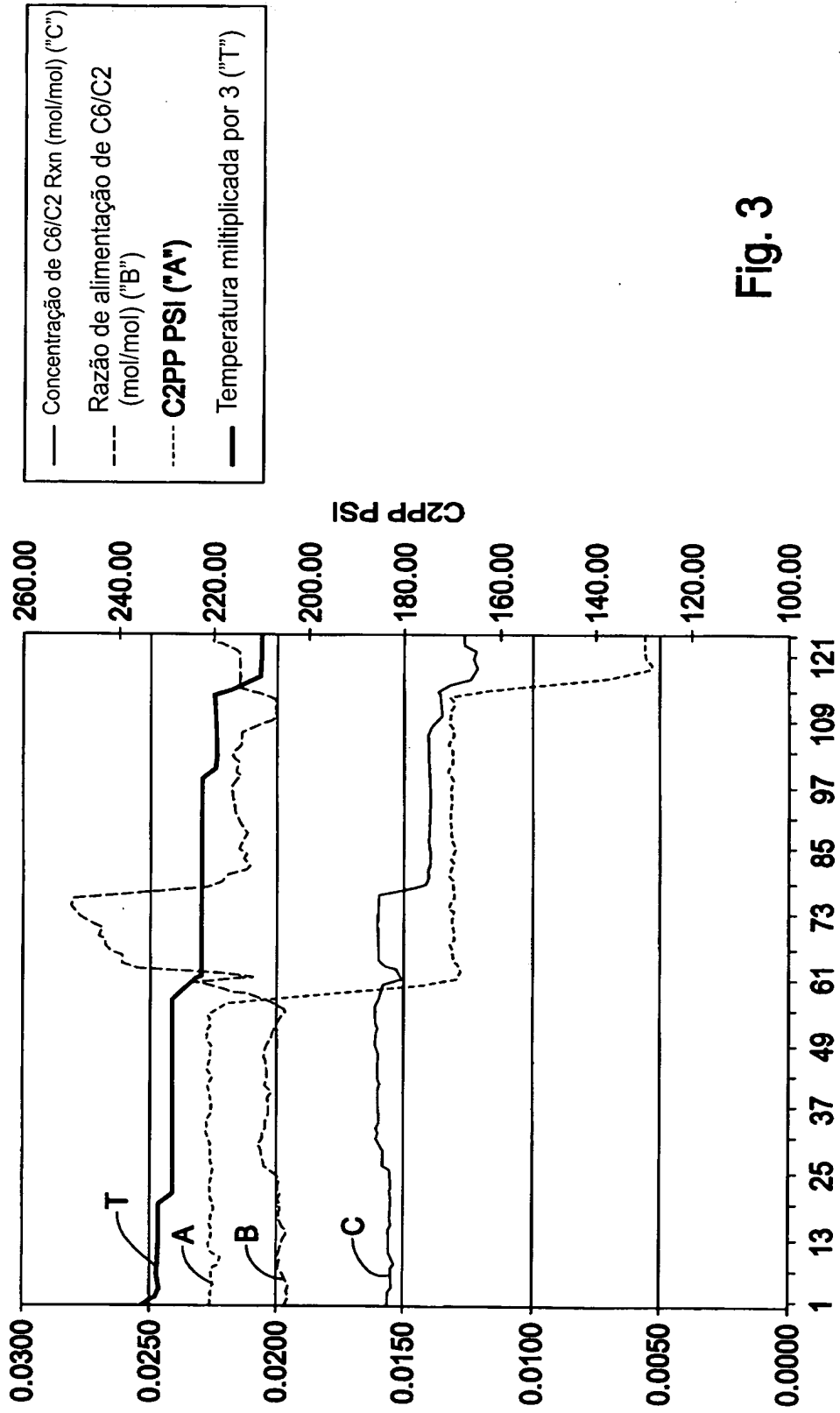


Fig. 3

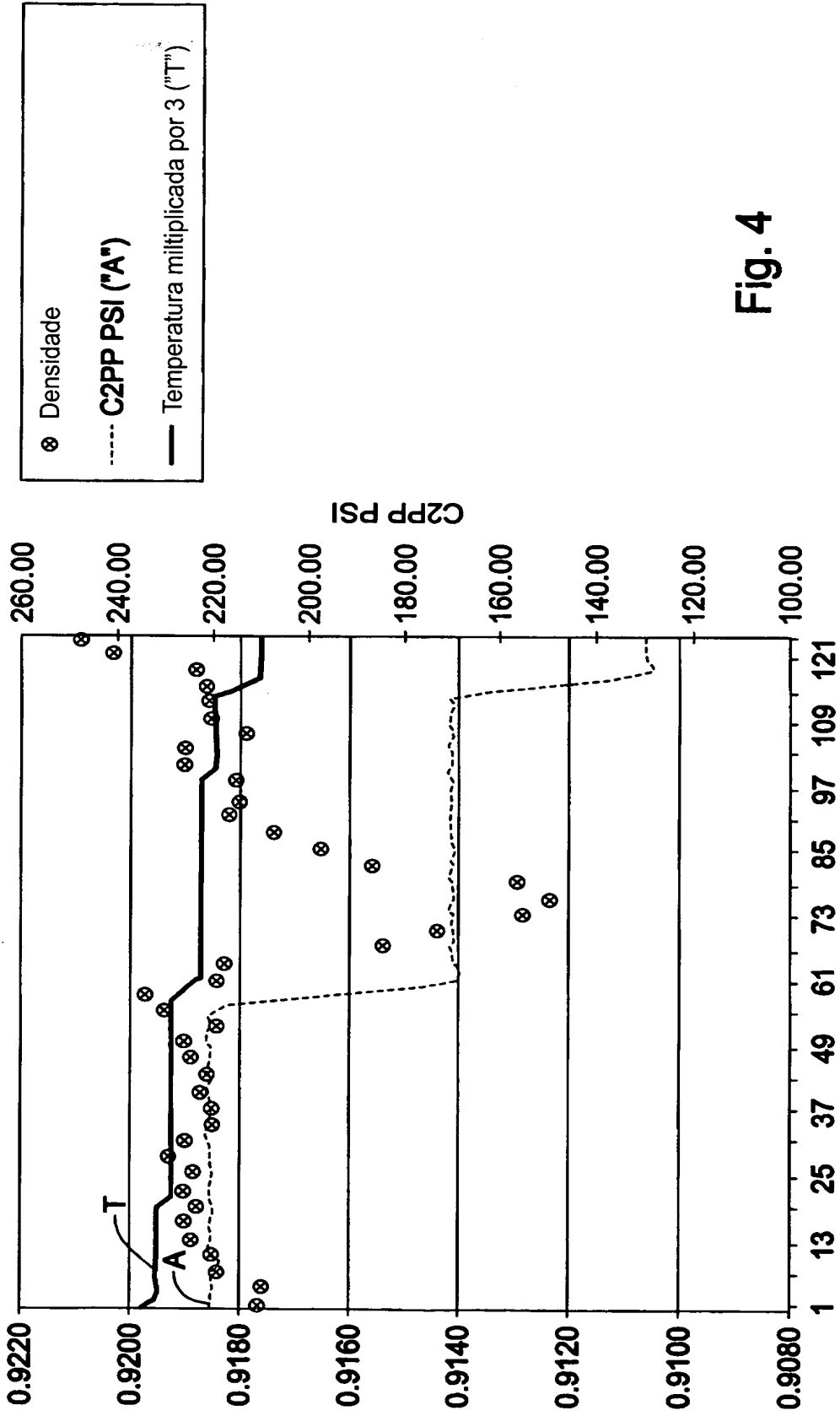


Fig. 4

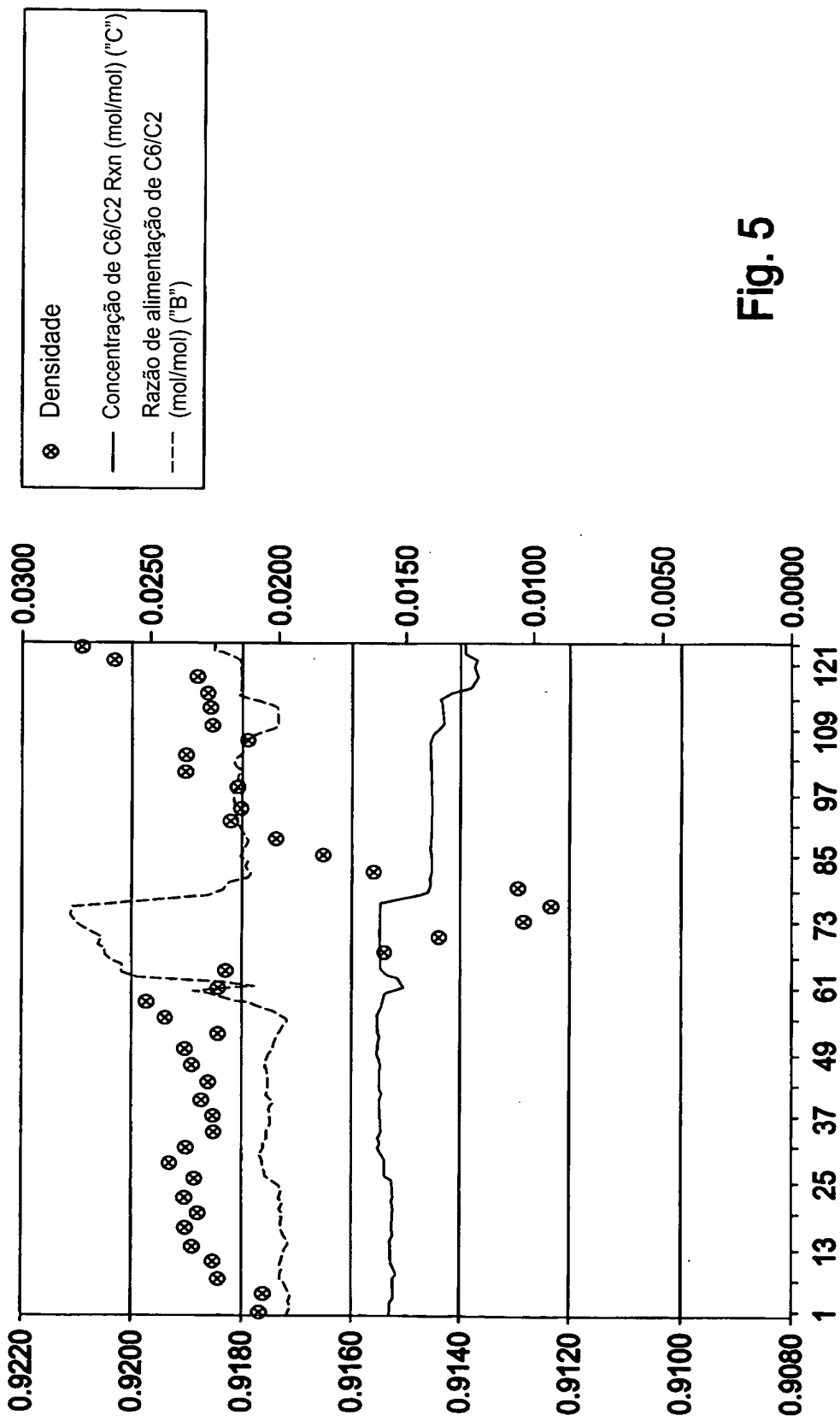


Fig. 5

RESUMO

Patente de Invenção: **"MÉTODO PARA A REDUÇÃO E/OU PREVENÇÃO DE PRODUÇÃO DE UM PRODUTO DE POLÍMERO DE DENSIDADE EXCESSIVAMENTE BAIXA DURANTE TRANSIÇÕES DE POLIMERIZAÇÃO"**.

5 A presente invenção refere-se a um método para controlar uma transição de uma reação de polimerização inicial para uma reação de polimerização alvo de uma forma a reduzir significativamente a quantidade de um produto de nível baixo com uma densidade excessivamente baixa que é
10 produzido durante uma transição, incluindo as etapas de: durante a transição, manter uma primeira dentre uma razão de concentração e uma razão de alimentação em um valor pelo menos substancialmente constante, e ao mesmo tempo implementar mudanças de processo em um esforço para colocar o polímero produzido em conformidade com um conjunto de especificações alvo e monitorar (sem controlar) a outra dentre a razão de concen-
15 tração ou a razão de alimentação de modo a gerar os primeiros dados; e durante a transição, determinar, a partir dos primeiros dados, se um polímero com uma densidade excessivamente baixa é suscetível de ser produzido durante a transição, e manter, durante a porção restante da transição, a outra razão em um valor que seja pelo menos substancialmente constante, e,
20 ao mesmo tempo, permitir que a primeira razão varie.