



INPI
NACIONAL
DA PROPRIEDADE
INDUSTRIAL
Assinado
Digitalmente

REPÚBLICA FEDERATIVA DO BRASIL
MINISTÉRIO DA ECONOMIA
INSTITUTO NACIONAL DA PROPRIEDADE INDUSTRIAL

CARTA PATENTE Nº PI 0923478-0

O INSTITUTO NACIONAL DA PROPRIEDADE INDUSTRIAL concede a presente PATENTE DE INVENÇÃO, que outorga ao seu titular a propriedade da invenção caracterizada neste título, em todo o território nacional, garantindo os direitos dela decorrentes, previstos na legislação em vigor.

(21) Número do Depósito: PI 0923478-0

(22) Data do Depósito: 17/12/2009

(43) Data da Publicação Nacional: 26/12/2018

(51) Classificação Internacional: C08F 10/00; C08F 2/34; C08F 4/24; C08F 4/78.

(30) Prioridade Unionista: US 61/203,390 de 22/12/2008.

(54) Título: SISTEMAS E PROCESSOS PARA A FABRICAÇÃO DE POLÍMEROS

(73) Titular: UNIVATION TECHNOLOGIES, LLC, Sociedade Norte-Americana. Endereço: 5555 San Felipe, Suite 1950, Houston TX 77056, ESTADOS UNIDOS DA AMÉRICA(US)

(72) Inventor: MARK G. GOODE; MARIA POLLARD; KEVIN J. CANN; RONALD S. EISINGER; BARBARA J. KOPP; JOHN H. MOORHOUSE.

(87) Publicação PCT: WO 2010/075160 de 01/07/2010

Prazo de Validade: 20 (vinte) anos contados a partir de 17/12/2009, observadas as condições legais

Expedida em: 05/11/2019

Assinado digitalmente por:

Liane Elizabeth Caldeira Lage

Diretora de Patentes, Programas de Computador e Topografias de Circuitos Integrados

"SISTEMAS E PROCESSOS PARA A FABRICAÇÃO DE POLÍMEROS".

CAMPO DA INVENÇÃO

[001] A presente invenção refere-se à produção de polímero e mais particularmente a sistemas e processos para o controle de propriedades de polímeros produzidos em processos em fase gasosa e em fase líquida.

ANTECEDENTES

[002] No processo em fase gasosa para a produção de poliolefinas tal como polietileno, um alceno gasoso (por exemplo, etileno), hidrogênio, comonômero e outras matérias-primas são convertidas a produto de poliolefina sólido. De modo geral, os reatores de fase gasosa incluem um reator de leito fluidizado, um compressor e um resfriador (trocador de calor). A reação é mantida em um leito fluidizado de duas fases de polietileno granular e reagentes gasosos pelo gás de fluidização que é passado através de uma placa de distribuição próxima do fundo do recipiente do reator. O catalisador é adicionado ao leito fluidizado. O calor da reação é transferido para a corrente de circulação de gás. Esta corrente de gás é comprimida e resfriada na linha de reciclagem externa e então é reintroduzida no fundo do reator onde ela passa através de uma placa de distribuição. São adicionadas correntes de alimentação de reposição para manter as concentrações desejadas de reagente.

[003] As propriedades do polímero formado por um tal processo podem ser controladas até certo ponto pela variação das condições de operação, inclusive a temperatura de operação, a quantidade de comonômero e o tipo e a quantidade de catalisador. Tais propriedades incluem o peso molecular do produto de polímero, a distribuição do peso molecular do

produto de polímero, a densidade do polímero e o índice de fluidez do produto de polímero.

[004] As propriedades do produto de polímero como extraído do sistema do reator, assim como na forma processada para venda aos consumidores, também é importante. Tipicamente, o produto de polímero é extraído do reator e extrudado em uma forma mais controlável, tais como péletes ou barras. O índice de fluidez de um produto de polímero produzido por um processo em fase gasosa que usa catalisadores à base de Cr, inclusive aqueles que contêm um alquil alumínio tal como etóxido de dietil alumínio (DEALE), tendem a apresentar uma diminuição ou então um desvio para baixo no índice de fluidez (um aumento nítido no peso molecular) quando passado através de uma linha de extrusão, comparado com o índice de fluidez de resina granular retirada diretamente do reator. Esta diferença no índice de fluidez entre o material extrudado e o produto bruto ou "desvio" de índice de fluidez, é tipicamente pequeno, chegando até apenas a algumas unidades, por exemplo, < 2 dg/minuto, para catalisadores à base de Cr. No entanto, para alguns processos, o desvio do índice de fluidez é alto, tal que o controle das propriedades do polímero pode ser perdido, assim como a possibilidade de que as propriedades do próprio polímero sejam mudadas ou sacrificadas devido à cisão da cadeia e/ou a recombinação e a reticulação. Portanto, seria desejável controlar o desvio do índice de fluidez até certo ponto.

[005] Em alguns casos, também é descoberto que os índices de fluidez das partículas de polímero de diferentes frações de tamanho variam substancialmente. Quando esta variação é

muito grande, é difícil obter dados confiáveis de índice de fluidez para o material a granel.

SUMÁRIO

[006] São descritos aqui vários processos e sistemas para a produção de polímero em fase gasosa, que inclui a produção de poliolefinas tal como polietileno. O processo pode incluir a introdução de catalisador à base de cromo a um sistema de reator em fase gasosa; o contato de um monômero gasoso e, opcionalmente, um ou mais comonômeros com o catalisador no sistema do reator para formar um polímero; extração do polímero do sistema do reator, em que o polímero extraído tem um primeiro índice de fluidez; processamento do polímero extraído, em que o polímero processado tem um segundo índice de fluidez; determinação do desvio do índice de fluidez, em que o desvio do índice de fluidez é a diferença entre o segundo índice de fluidez e o primeiro índice de fluidez; em que a quantidade de hidrogênio introduzida no reator é ajustada para manipular o desvio do índice de fluidez. Em algumas modalidades, o catalisador é um catalisador à base de óxido de cromo que foi reduzido com etóxido de dietil alumínio (DEALE).

[007] Também é descrito aqui um método para a produção de um polímero que inclui a seleção de um catalisador à base de óxido de cromo que foi reduzido com etóxido de dietil alumínio (DEALE) que produz um produto de polímero que possui aproximadamente um índice de fluidez de um produto desejado a condições de reação selecionadas; adição do catalisador a um sistema de polimerização; adição de hidrogênio e etileno ao sistema de polimerização a uma proporção molar de hidrogênio/etileno de aproximadamente 0,01 ou menor e o

contato do etileno com o catalisador para produzir um polímero granular que possua aproximadamente um mesmo índice de fluidez como um polímero peletizado formado a partir do polímero granular. Em algumas modalidades, a diferença entre o índice de fluidez do polímero peletizado e o índice de fluidez do polímero granular é menor do que ou igual a $\pm 0,2$ dg/min.

[008] Também é descrito neste caso um sistema de reator de polimerização que inclui um recipiente de reator; um mecanismo para a adição de um catalisador à base de cromo ao recipiente de reator; um mecanismo para a adição de um monômero e comonômeros opcionais ao sistema do reator, o monômero e os comonômeros opcionais em contato com o catalisador no sistema do reator e formando um polímero; um mecanismo para extrair o polímero para o sistema do reator, o polímero extraído tendo um primeiro índice de fluidez, o polímero extraído tendo um segundo índice de fluidez depois de processamento adicional e um mecanismo para adicionar hidrogênio ao sistema do reator a uma taxa selecionada para ter um efeito definido sobre um desvio de índice de fluidez, em que o desvio de índice de fluidez é a diferença entre o segundo índice de fluidez e o primeiro índice de fluidez.

BREVE DESCRIÇÃO DOS DESENHOS

[009] A figura 1 é uma representação esquemática que ilustra a implementação de certas modalidades em um sistema do reator de polimerização em fase gasosa.

[010] A figura 2 é um gráfico de distribuição do tamanho da partícula e índice de fluidez versus o tamanho da tela para um produto de polímero fabricado de acordo com uma modalidade.

[011] A figura 3 é um gráfico de distribuição do tamanho da partícula e índice de fluidez versus o tamanho da tela para um produto de polímero fabricado de acordo com uma modalidade.

[012] A figura 4 é um gráfico de distribuição do tamanho da partícula e índice de fluidez versus o tamanho da tela para um produto de polímero fabricado de acordo com uma modalidade.

[013] A figura 5 é um gráfico de distribuição do tamanho da partícula e índice de fluidez versus o tamanho da tela para um produto de polímero fabricado de acordo com uma modalidade.

DESCRIÇÃO DETALHADA

[014] Antes dos presentes compostos, componentes, composições e/ou processos terem sido descritos e definidos, precisa ser entendido que, a não ser se for indicado de outra maneira, esta invenção não está limitada aos compostos específicos, componentes, composições, reagentes, condições da reação, ligantes, estruturas de catalisador ou similares, como podem variar, a não ser se for especificado de outra maneira. Também precisa ser entendido que a terminologia usada neste caso tem a finalidade de descrever modalidades em particular apenas e não pretende ser limitativa.

[015] Precisa ser também observado que, como usado no relatório descritivo e nas reivindicações anexas, as formas no singular "um," "uma" e "o, a" incluem referentes do plural a não ser se for especificado de outra maneira.

[016] Foi surpreendentemente descoberto que, para um polímero formado em um processo em fase gasosa que usa um catalisador à base de Cr, o desvio do índice de fluidez o

índice de fluidez do polímero extrudado menos o índice de fluidez do polímero do produto bruto como retirado do sistema do reator, pode ser ajustado pelo controle da quantidade de hidrogênio adicionada ao sistema do reator. Por exemplo, o desvio de índice de fluidez pode ser feito para passar do negativo ao positivo por redução da quantidade de hidrogênio adicionada ao sistema do reator. O desvio do índice de fluidez pode mesmo ser ajustado até zero pelo controle da quantidade de hidrogênio adicionada ao sistema do reator.

[017] Um processo geral da invenção pode ser descrito, por exemplo, com referência à figura 1, em que um material a granel 10 está presente em um sistema do reator 100 para polimerização em fase gasosa. Um catalisador à base de cromo é adicionado ao sistema do reator 100 em fase gasosa por um mecanismo apropriado tal como uma linha de alimentação 148. Um monômero gasoso e comonômeros opcionais, adicionado ao sistema por um mecanismo apropriado tal como a linha de alimentação 111, está/estão em contato com o catalisador no sistema do reator 100 para polimerizar o monômero para formar um polímero. O polímero é extraído do sistema do reator 100 por um mecanismo apropriado tal como uma linha de descarga do produto 144, o polímero extraído tendo um primeiro índice de fluidez, o polímero extraído tendo um segundo índice de fluidez depois de processamento adicional. Hidrogênio é adicionado ao sistema do reator por um mecanismo apropriado tal como a linha de alimentação 113 para manipular um desvio de índice de fluidez, em que o desvio de índice de fluidez é a diferença entre o segundo índice de fluidez e o primeiro índice de fluidez. Por exemplo, o hidrogênio pode ser adicionado a uma taxa selecionada para ter um efeito definido

sobre o desvio do índice de fluidez.

[018] Em outra abordagem geral preferida do processo geral descrito, por exemplo, com referência à figura 1, um processo para a produção de um polímero inclui injetar um catalisador à base de óxido de cromo que foi reduzido com DEALE em um sistema do reator 100 em fase gasosa. Um monômero gasoso está em contato com o catalisador no sistema do reator para a polimerização do monômero para formar um polímero. O polímero é extraído do sistema do reator, o polímero extraído tendo um primeiro índice de fluidez. O primeiro índice de fluidez do polímero extraído é medido tal como por um indexador 162. O polímero extraído é processado, o polímero processado tendo um segundo índice de fluidez. O segundo índice de fluidez do polímero processado é medido, opcionalmente usando o mesmo indexador. Um desvio de índice de fluidez é determinado, em que o desvio de índice de fluidez é uma diferença entre o segundo índice de fluidez e o primeiro índice de fluidez. O hidrogênio é adicionado ao sistema do reator para manipular o desvio do índice de fluidez, uma taxa de alimentação do hidrogênio sendo selecionada baseada no desvio do índice de fluidez determinado.

[019] Outros detalhes de leito fluidizado e de outros sistemas de reatores para polimerização em fase gasosa que incluem materiais específicos usados na fabricação são descritos a seguir e cada um dos detalhes descritos a seguir é especificamente considerado em várias combinações com estas e outras abordagens geralmente preferidas descritas neste caso.

[020] A presente invenção também inclui dispositivos e

sistemas eficazes para a produção de poliolefinas de acordo com os processos mencionados acima. Em geral, tais dispositivos são sistemas ou aparelhagens que compreendem um ou mais mecanismos para alimentar hidrogênio em um sistema do reator de polimerização.

[021] Para facilidade de entendimento do leitor, assim como para colocar as várias modalidades da invenção em um contexto, grande parte da descrição a seguir será apresentada em termos de um sistema do reator comercial de polietileno em fase gasosa. Seria preciso lembrar que isto é feito por meio de exemplo não limitativo apenas.

[022] Efeito do Hidrogênio sobre o Desvio do Índice de Fluidez

[023] Tipicamente, propriedades tais como índice de fluidez, rigidez etc. de um polímero são pré-especificadas. Então o catalisador e as condições da reação necessárias para criar um polímero que possui as propriedades especificadas são selecionados e aplicados a uma reação de polimerização. O polímero resultante terá tipicamente aproximadamente as propriedades desejadas. No entanto, depois de um processamento adicional, tais como extrusão, peletização etc., as propriedades do polímero podem mudar, possivelmente até uma extensão que o polímero não seja mais adequado para esta finalidade pretendida.

[024] Uma medida da mudança mencionada acima nas propriedades é o desvio do índice de fluidez. O desvio do índice de fluidez de um polímero é definido como o índice de fluidez de um produto de polímero processado (por exemplo, extrudado, peletizado etc.) menos o índice de fluidez da resina granular retirada diretamente do sistema do reator.

[025] Foi descoberto surpreendentemente que o desvio do índice de fluidez pode ser manipulado e mantido pela variação da taxa de alimentação de hidrogênio para um reator de polimerização em fase gasosa em andamento. Para polietileno bruto e extrudado, por exemplo, o desvio do índice de fluidez pode ser variado para um valor negativo ou para um valor positivo por introdução de mais ou menos hidrogênio ao sistema do reator, respectivamente. O desvio do índice de fluidez pode mesmo ser ajustado até em torno de zero.

[026] O hidrogênio também pode controlar e afetar a inchação e a Resistência à Rachadura por Esforço Ambiental (ESCR) do polímero produzido. Conseqüentemente, uma pessoa que realize a invenção pode desejar selecionar um catalisador e a temperatura da reação que produzam um polímero que possua a inchação desejada e o índice de fluidez. O hidrogênio também pode ser usado independentemente ou em associação com outras considerações, para ajustar o desvio do índice de fluidez até zero ou algum valor positivo ou negativo desejado. Por exemplo, quando for usado um catalisador à base de cromo que foi reduzido com DEALE, a quantidade de hidrogênio adicionada pode ser selecionada à luz do efeito esperado ou real da proporção de DEALE/Cr do catalisador na reação.

[027] O efeito do hidrogênio sobre o desvio do índice de fluidez não parece ser linear em uma ampla faixa. Ao contrário, pelo menos para o polietileno produzido com um catalisador DEALE à base de óxido de cromo reduzido (CrOx) e extrudado em péletes, a variação no desvio do índice de fluidez positivo para nulo ocorre a uma proporção muito baixa de hidrogênio/etileno (H_2/C_2), por exemplo, em torno de 0,01

(0,01 ± 0,01), mais preferivelmente em torno de 0,01 ± 0,005 mol/mol, acima da qual o desvio do índice de fluidez aumenta menos.

[028] Desse modo, em uma abordagem, um processo para a produção de um polímero inclui selecionar um catalisador à base de óxido de cromo que foi reduzido com etóxido de dietil alumínio (DEALE) que produza um produto de polímero que possui aproximadamente um índice de fluidez do produto desejado a condições de reação selecionadas mantendo-se uma proporção molar de hidrogênio/etileno gasosos de em torno de 0,01 e adição do catalisador a um sistema de polimerização. O hidrogênio e o etileno também são adicionados ao sistema de polimerização a uma proporção molar de hidrogênio/etileno gasosos de em torno de 0,01 ou menor, por exemplo, em uma faixa de desde aproximadamente 0 até aproximadamente 0,01. O etileno é posto em contato com o catalisador para produzir um polímero granular que possua aproximadamente um mesmo índice de fluidez que um polímero peletizado formado partindo do polímero granular assim produzido. Como uma opção, a adição de oxigênio pode ser usada para manipular o índice de fluidez do polímero granular até uma faixa desejada ao mesmo tempo mantendo a proporção molar de hidrogênio/etileno gasosos na faixa desejada. Além disso, a abordagem anterior pode permitir a seleção de e a operação a uma temperatura da reação que consiga aproximadamente uma taxa máxima de produção do polímero para o sistema de polimerização, maximizando desse modo a produção enquanto se mantém um baixo desvio do índice de fluidez.

[029] Diversas vantagens que possam ser conseguidas por várias abordagens da presente invenção incluem melhor

controle do processo, redução do baixo nível e melhor desempenho do produto, etc.

Sistemas do Reator e Processos da Reação

[030] Os conceitos da invenção aqui descritos podem ser aplicados a polimerizações por qualquer processo em suspensão, em solução, em pasta aquosa ou em fase gasosa, usando equipamento e condições de reação conhecidas e não limitadas a qualquer tipo de sistema de polimerização. Assim, embora várias modalidades da presente invenção sejam descritas em relação à produção de poliolefina em fase gasosa, os amplos conceitos e ensinamentos aqui também podem ter aplicabilidade a muitos tipos de processos, inclusive, porém não limitados a, sistemas de reatores em fase gasosa, fase gasosa/sólida, fase líquida/sólida, fase gasosa/líquida e fase gasosa/líquida/sólida que incluem sistemas de reatores para polimerização; sistemas de transferência de massa em fase gasosa, fase gasosa/sólida, fase líquida/sólida, fase gasosa/líquida e fase gasosa/líquida/sólida; sistemas de misturação em fase gasosa, fase gasosa/sólida, fase líquida/sólida, fase gasosa/líquida e fase gasosa/líquida/sólida etc.

[031] O sistema de polimerização pode compreender um único reator ou dois ou mais reatores em série e a polimerização é conduzida de preferência substancialmente na ausência de venenos para catalisadores. Os compostos organometálicos podem ser empregados como agentes de expulsão de venenos para aumentar a atividade do catalisador. Exemplos de agentes de expulsão são metal alquilas, de preferência alumínio alquilas. Eles podem ser alimentados na forma líquida, em misturas líquidas ou suportados primeiro em um

suporte sólido tal como sílica porosa.

Sistema de Reatores para Polimerização em Leito Fluidizado

[032] Em cada uma das abordagens e/ou modalidades geralmente preferidas mencionadas acima, um sistema de leito fluidizado pode incluir um sistema de reator para polimerização em leito fluidizado. Como observado brevemente acima, as reações de polimerização em fase gasosa podem ser realizadas em reatores para polimerização em leito fluidizado e também podem ser realizadas em sistemas de reatores agitados ou do tipo pás (por exemplo, sistemas de leito agitado) que incluem sólidos em um ambiente gasoso. Embora a discussão a seguir irá apresentar sistemas de leito fluidizado, em que a foi descoberto que a presente invenção é preferida e especialmente vantajosa, precisa ser entendido que os conceitos gerais referentes à adição de hidrogênio para o controle do desvio do índice de fluidez, que são discutidos como sendo relevantes para os sistemas de leito fluidizado preferidos, também podem ser adaptados aos sistemas de reatores agitados ou do tipo pá da mesma forma. A presente invenção não é limitada a qualquer tipo específico de sistema do reator em fase gasosa.

[033] O leito fluidizado é geralmente formado por escoamento de um fluido gasoso em uma direção oposta à gravidade. O arraste por atrito do gás sobre as partículas sólidas supera a força da gravidade e suspende as partículas em um estado fluidizado denominado um leito fluidizado. Para manter um leito fluidizado viável, a velocidade superficial do gás através do leito precisa exceder o fluxo mínimo necessário para a fluidização. O aumento do fluxo do gás de fluidização aumenta a quantidade de movimento das partículas

no leito e pode resultar em uma mistura vantajosa ou detrimental tumultuada das partículas. A diminuição do fluxo resulta em menos arraste sobre as partículas, conduzindo definitivamente ao colapso do leito. Os leitos fluidizados formados por gases fluindo em direções sem ser verticalmente incluem partículas que fluem horizontalmente através de um tubo, partículas que fluem em direção descendente, por exemplo, através de um tubo que conduz a uma direção descendente etc.

[034] Os leitos fluidizados também podem ser formados por vibração ou então por agitação das partículas. A vibração ou a agitação mantém as partículas em um estado fluidizado.

[035] Em termos gerais, um processo para polimerização em um leito fluidizado convencional para a produção de resinas e de outros tipos de polímeros é conduzido por passagem de uma corrente gasosa que contenha um ou mais monômeros continuamente através de um reator de leito fluidizado sob condições da reação e na presença de um catalisador a uma velocidade suficiente para manter o leito de partículas sólidas em uma condição em suspensão. É empregado um ciclo contínuo em que a corrente de gás em ciclo, também conhecida como corrente de reciclagem ou meio de fluidização, é aquecida no reator pelo calor de polimerização. A corrente gasosa quente, que também contém monômero gasoso que não reagiu, é retirada continuamente do reator, comprimida, resfriada e reciclada para o reator. O produto é retirado do reator e são adicionados ao sistema monômeros de reposição e comonômeros opcionais, por exemplo, para a corrente de reciclagem ou para o recipiente do reator, para substituir o monômero polimerizado. Ver as Patentes U.S. N°s. 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, 5.668.228 e 6.689.847. Um sistema de leito fluidizado básico, convencional está ilustrado na figura 1. O reator 110 compreende uma zona de reação 112 e uma zona de redução da velocidade 114. Embora uma configuração de reator que compreende uma região geralmente cilíndrica abaixo de uma seção expandida seja apresentada na figura 1, também podem ser utilizadas configurações alternativas tal como uma configuração do reator que compreende um reator inteiramente ou parcialmente afunilado. Em tais configurações, o leito fluidizado pode estar localizado dentro de uma zona de reação afunilada, porém abaixo de uma região de maior área da seção transversal que serve como a zona de redução da velocidade da configuração mais convencional do reator apresentada na figura 1.

[036] Em geral, a proporção da altura para o diâmetro da zona da reação pode variar na faixa de desde aproximadamente 2,7: 1 até aproximadamente 5: 1. A faixa pode variar para proporções maiores ou menores e depende principalmente da capacidade de produção desejada. A área da seção transversal da zona de redução da velocidade 114 está tipicamente dentro da faixa de desde aproximadamente 2,5 até aproximadamente 2,9 multiplicado pela área da seção transversal da zona de reação 112.

[037] A zona de reação 112 inclui um leito de partículas de polímero em crescimento, de partículas de polímero formadas e de uma quantidade mínima de catalisador tudo fluidizado pelo fluxo contínuo de componentes gasosos polimerizáveis e modificadores, inclusive inertes, na forma

de alimentação de reposição e de fluido de reciclagem através da zona de reação. Para manter um leito fluidizado viável, a velocidade superficial de gás através do leito precisa exceder o fluxo mínimo necessário para a fluidização que é tipicamente de desde aproximadamente 0,061 a aproximadamente 0,152 m/s (0,2 até aproximadamente 0,5 pés/s), para poliolefinas. De preferência, a velocidade superficial de gás é de pelo menos 0,061 m/s (0,2 pés/s) acima do fluxo mínimo para a fluidização ou de desde aproximadamente 0,122 a aproximadamente 0,213 m/s (0,4 até aproximadamente 0,7 pés/s). Comumente, a velocidade superficial de gás não vai exceder 1,524 m/cm (5,0 pés/cm) e habitualmente não é mais do que 0,762 m/cm (2,5 pés/cm).

[038] A fluidização é conseguida por uma alta taxa de reciclagem de fluido circulando nos dois sentidos através do leito, tipicamente da ordem de aproximadamente 50 vezes a taxa de alimentação ou do fluido de reposição. Esta alta taxa de reciclagem fornece a velocidade superficial de gás necessária para manter o leito fluidizado. O leito fluidizado possui a aparência geral de uma massa densa de partículas que se movem individualmente quando criadas pela percolação de gás através do leito. A queda de pressão através do leito é igual a ou ligeiramente maior do que o peso do leito dividido pela área da seção transversal.

[039] Com referência novamente à figura 1, os fluidos de reposição podem ser alimentados nos pontos 118 e 119 pela linha de reciclagem 122. A composição da corrente de reciclagem é tipicamente medida por um analisador de gás 121 e a composição e a quantidade da corrente de reposição são então ajustadas conseqüentemente para manter uma composição

essencialmente em estado estacionário dentro da zona da reação. O analisador de gás 121 pode estar posicionado para receber o gás proveniente de um ponto entre a zona de redução da velocidade 114 e o trocador de calor 124, de preferência, entre o compressor 130 e o trocador de calor 124.

[040] Para garantir a fluidização completa, a corrente de reciclagem e, quando desejado, pelo menos parte da corrente de reposição pode ser retornada através da linha de reciclagem 122 para o reator, por exemplo, na entrada 126 abaixo do leito. De preferência, há uma placa de distribuição de gás 128 acima do ponto de retorno para auxiliar a fluidização do leito uniformemente e para suportar as partículas sólidas antes da partida ou quando o for interrompido o funcionamento do sistema. A corrente que passa em direção ascendente através e para fora do leito ajuda a remover o calor de reação gerado pela reação exotérmica de polimerização.

[041] A parte da corrente gasosa que flui através do leito fluidizado que não reagiu no leito se torna a corrente de reciclagem que sai da zona da reação 112 e passa para a zona de redução da velocidade 114 acima do leito em que uma grande parte das partículas entranhadas caem de volta sobre o leito reduzindo desse modo o transporte das partículas sólidas.

[042] A corrente de reciclagem é então comprimida no compressor 130 e passada através do trocador de calor 124 onde o calor da reação é removido da corrente de reciclagem antes de esta ser retornada para o leito. Observa-se que o trocador de calor 124 também pode estar posicionado antes do compressor 130. Uma ilustração do trocador de calor 124 é um

trocador de calor de carcaça e tubo, com o gás de reciclagem passando através dos tubos.

[043] A corrente de reciclagem que sai da zona de troca de calor é então retornada para o reator na sua base 126 e, portanto, para o leito fluidizado através da placa de distribuição de gás 128. Um defletor de fluxo de fluido 132 é de preferência instalado na entrada para o reator para evitar que as partículas de polímero contidas sejam sedimentadas e se aglomerem em uma massa sólida e para manter quaisquer partículas entranhadas ou reentranhadas ou o líquido que pode se sedimentar ou se tornar desentranhado.

[044] Nesta modalidade o produto de polímero é descarregado pela linha 144. Embora não seja apresentado, é desejável separar algum fluido do produto e retornar o fluido para o reator 110.

[045] De acordo com uma modalidade da presente invenção, o catalisador para polimerização entra no reator na forma sólida ou líquida em um ponto 142 pela linha 148. Se for preciso adicionar um ou mais cocatalisadores, um ou mais cocatalisadores podem ser introduzidos separadamente para a zona da reação onde eles irão reagir com o catalisador para formar o produto da reação cataliticamente ativo e/ou para afetar a reação que se processa no sistema do reator. No entanto, o catalisador e os (s) cocatalisador (es) podem ser misturados antes de sua introdução na zona da reação.

[046] O reator apresentado na figura 1 é particularmente útil para formar poliolefinas tais como polietileno, polipropileno etc. As condições do processo, as matérias-primas, os catalisadores etc. para formar várias poliolefinas e outros produtos da reação são encontrados nas referências

incorporadas neste caso. As condições de ilustração do processo para as reações de polimerização em geral estão relacionadas abaixo para fornecer um regulamento geral.

[047] O recipiente de reator, por exemplo, possui um diâmetro interno de pelo menos aproximadamente 0,36 metros (14 polegadas) e é de modo geral maior do que aproximadamente 3,048 metros (10 pés) e pode exceder 4,572 a 5,182 metros (15 ou 17 pés).

[048] A pressão no reator em um processo em fase gasosa pode variar desde aproximadamente 690 kPa (100 psig) até aproximadamente 4138 kPa (600 psig), de preferência na faixa de desde aproximadamente 1379 kPa (200 psig) até aproximadamente 2759 kPa (400 psig), mais preferivelmente na faixa de desde aproximadamente 1724 kPa (250 psig) até aproximadamente 2414 kPa (350 psig).

[049] A temperatura do reator em um processo em fase gasosa pode variar de desde aproximadamente 30°C até aproximadamente 120°C. Em uma abordagem, a temperatura do reator é menor do que aproximadamente 40°C ou menor do que aproximadamente 30°C, mais preferivelmente menor do que aproximadamente 20°C e até mesmo mais preferivelmente menor do que aproximadamente 15°C abaixo do ponto de fusão da poliolefina que está sendo produzida. O processo pode se realizar mesmo a temperaturas mais altas, por exemplo, menores do que aproximadamente 10°C ou 5°C abaixo do ponto de fusão da poliolefina que está sendo produzida. O polietileno, por exemplo, possui um ponto de fusão na faixa de desde aproximadamente 125°C até 130°C.

[050] A temperatura global em um processo em fase gasosa tipicamente varia de desde aproximadamente 30°C até

aproximadamente 120°C. Em uma abordagem, a temperatura no ponto de temperatura mais alta no sistema do reator é menor do que aproximadamente 30°C, mais preferivelmente menor do que aproximadamente 20°C e mesmo mais preferivelmente menor do que aproximadamente 15°C abaixo do ponto de fusão da poliolefina que está sendo produzida. Em um sistema tal como aquele apresentado na figura 1, o ponto de temperatura mais alta é tipicamente na saída do compressor 130.

[051] Outros processos em fase gasosa considerados incluem processos de polimerização em série ou em multiestágio. Também são considerados os processos em fase gasosa descritos nas Patentes U.S. N°s. 5.627.242, 5.665.818 e 5.677.375 e as publicações Europeias EP-A-O 794 200, EP-B1-O 649 992, EP-A-O 802 202 e EP-B-634 421.

[052] Em qualquer uma das modalidades aqui descritas, o processo em fase gasosa pode ser operado em um modo condensado, em que é introduzido no processo um fluido inerte que pode ser condensado para aumentar a capacidade de resfriamento do sistema do reator. Estes fluidos inertes que podem ser condensados são denominados agentes de condensação induzida ou ICA's. Para mais detalhes de processos em modo condensado vide as Patentes U.S. N°s. 5.342.749 e 5.436.304.

[053] Em uma modalidade, o reator utilizado na presente invenção é capaz de produzir mais do que 227 kg/h (500 libras por hora) de polímero até aproximadamente 136.100 kg/h (300.000 libras/h) ou mais de polímero, de preferência mais do que 454 kg/h (1000 libras/h), mais preferivelmente mais do que 4540 kg/h (10.000 libras/h), até mesmo mais preferivelmente mais do que 11.300 kg/h (25,000 libras/h), ainda mais preferivelmente mais do que 15.900 kg/h (35.000

libras/h), ainda mesmo mais preferivelmente mais do que 22.700 kg/h (50.000 libras/h) e mais preferivelmente ainda mais do que 29.500 kg/h (65.000 libras/h) até mais do que 45.400 kg/h (100.000 libras/h).

[054] Outro sistema do reator para polimerização em leito fluidizado ilustrativo é um sistema de recirculação que inclui um dispositivo de elevação rápido, um tubo de descida e uma bomba de recirculação. Neste tipo de sistema, o produto da polimerização é formado principalmente no dispositivo de elevação rápido, porém continua a se formar em todo o sistema. As partículas de polímero formadas no dispositivo de elevação rápido podem passar através de uma linha para um orifício de entrada superior do tubo de descida. As partículas de polímero se reúnem no tubo de descida, onde elas se movem em direção descendente em um leito denso, de movimento lento. O leito formado no tubo de descida pode ser considerado um leito fluidizado.

Outros Tipos de Sistemas de Leito

[055] Massas de partículas que se movem lentamente, embora consideradas "fluidizadas" para as finalidades deste caso, também são denominadas na técnica "leitos móveis." Os leitos móveis incluem partículas em coisas tais como depósitos de fluxo de massa, tubos de descida etc. onde os sólidos estão se movendo lentamente através de um recipiente.

[056] Os sistemas de leito agitados, embora considerados "fluidizados" para as finalidades deste caso, incluem leitos agitados ou que se misturam de outra maneira por uma peça tal como uma pá ou um êmbolo que gire ou se mova através do leito (por exemplo, reator de leito agitado, misturador etc.). Outros tipos de sistemas de leito agitado podem ser formados

por um tambor giratório (por exemplo, com ou sem chicanas para melhorar a misturação), um recipiente que se move à maneira de um serrote, agitação que inclua vibrações ultrassônicas aplicadas às partículas ou ao seu recipiente etc.

[057] Os processos aqui descritos podem ser úteis em um sistema de polimerização em fase líquida, tal como em um sistema do reator em pasta fluida, em suspensão ou em solução. O sistema de polimerização em fase líquida pode de modo geral compreender um reator ao qual são adicionados um monômero de olefina e uma composição de catalisador, seja individualmente ou como uma mistura combinada antes da adição ao reator. O reator tipicamente contém um meio de reação líquido para dissolver e/ou suspender a poliolefina. O meio de reação líquido pode consistir em um monômero líquido a granel ou em um hidrocarboneto líquido inerte que não reaja sob as condições de polimerização empregadas. Embora um tal hidrocarboneto líquido inerte não precise funcionar como um solvente para a composição de catalisador ou para o polímero obtido pelo processo, ele usualmente serve como solvente para os monômeros empregados na polimerização. Entre os hidrocarbonetos líquidos inertes adequados para esta finalidade estão isobutano, isopentano, hexano, ciclo-hexano, heptano, benzeno, tolueno e similares. Os sistemas de polimerização em suspensão ou em solução podem utilizar pressões subatmosférica ou superatmosférica e temperaturas na faixa de desde aproximadamente 40°C até aproximadamente 300°C. Um sistema de polimerização em fase líquida útil é descrito na Patente U.S. N°. 3.324,095.

Fluidos

[058] Os sistemas de reatores e os processos aqui descritos podem ser usados em associação com líquidos e/ou com gases que possuem uma ampla faixa de propriedades de fluido, tal como uma ampla faixa de viscosidades, de densidades e de constantes dielétricas (cada propriedade sendo considerada independentemente ou coletivamente como duas ou mais das mesmas). Por exemplo, os fluidos líquidos podem de modo geral possuir viscosidades na faixa de desde aproximadamente 0,1 cP até aproximadamente 100.000 cP e/ou podem apresentar densidades na faixa de desde aproximadamente 0,0005 g/cm³ até aproximadamente 20 g/cm³ e/ou podem possuir uma constante dielétrica na faixa de desde aproximadamente 1 até aproximadamente 100. Em muitas modalidades, o material a granel é um fluido gasoso. Os fluidos gasosos podem, por exemplo, de modo geral possuir viscosidades na faixa de desde aproximadamente 0,001 até aproximadamente 0,1 cP e/ou podem apresentar densidades na faixa de desde aproximadamente 0,0005 até aproximadamente 0,1 g/cm³ e/ou podem possuir uma constante dielétrica na faixa de desde aproximadamente 1 até aproximadamente 1,1.

[059] O material a granel pode incluir elementos gasosos relativamente puros (por exemplo, N₂ gasoso, H₂ gasoso, O₂ gasoso). Outros componentes podem incluir compostos líquidos, sólidos ou gasosos relativamente puros (por exemplo, catalisador líquido ou sólido, monômeros gasosos). Os vários sistemas também podem incluir misturas em uma fase ou em multifase de gases, sólidos e/ou líquidos, inclusive, por exemplo: misturas de sólidos e gases em duas fases (por exemplo, sistemas em leito fluidizado), misturas de gases com um único tipo de partícula, misturas de gases com diferentes

tipos de partículas (por exemplo, partículas de polímero e de catalisador) e/ou misturas de três fases de gases, líquidos e sólidos (por exemplo, leito fluidizado com catalisador líquido que é adicionado ou monômero líquido ou outro composto líquido). Exemplos em particular de fluidos preferidos são descritos aqui, inclusive em discussão a seguir referente às aplicações preferidas dos processos e dos dispositivos da invenção.

Hidrogênio

[060] Em algumas modalidades, a quantidade de hidrogênio alimentada ao sistema do reator mantém no sistema do reator em leito fluidizado uma proporção molar de hidrogênio para monômero na faixa de desde aproximadamente 0 até aproximadamente 0,5 mol/mol. Em outras modalidades, o hidrogênio é alimentado ao sistema do reator para manter no sistema do reator em leito fluidizado uma proporção molar de hidrogênio para monômero na faixa de desde aproximadamente 0 até aproximadamente 0,25 mol/mol, entre 0 e aproximadamente 0,1 mol/mol e na faixa de 0 e aproximadamente 0,05 mol/mol. Em modalidades preferidas, o hidrogênio é alimentado ao sistema do reator para manter no sistema do reator em leito fluidizado uma proporção molar de hidrogênio para monômero na faixa de desde aproximadamente zero até aproximadamente 0,01 mol/mol. Em algumas modalidades, o hidrogênio é introduzido no sistema do reator a uma taxa suficiente para manter no sistema do reator uma proporção molar de hidrogênio para monômero na faixa de 0,0001 a 0,01 mol/mol ou na faixa de 0,005 até 0,01 mol/mol ou na faixa de 0,01 a 0,01 mol/mol.

[061] A taxa de alimentação do hidrogênio pode ser ajustada até aproximadamente uma proporção molar

predeterminada de uma taxa de alimentação de um monômero. Por exemplo, a taxa de alimentação do hidrogênio pode ser fixa ou pode variar com a taxa de alimentação do monômero para manter a proporção molar predeterminada da taxa de alimentação do hidrogênio para a taxa de alimentação do monômero.

[062] Em uma abordagem, o hidrogênio pode ser adicionado a uma taxa que mantenha o desvio do índice de fluidez igual a, aproximadamente, zero. Isto tipicamente acarreta a alimentação de um pouco de hidrogênio ao sistema do reator, porém pode incluir uma taxa de alimentação de hidrogênio de zero algumas vezes.

[063] Em outras abordagens, o hidrogênio pode ser adicionado a uma taxa que mantenha um desvio do índice de fluidez positivo ou negativo. Em algumas modalidades, o hidrogênio pode ser adicionado a uma taxa que mantenha o desvio do índice de fluidez menor ou igual a aproximadamente 2 dg/min ou menor do que ou igual a aproximadamente 1 dg/min ou menor do que ou igual a aproximadamente 0,5 dg/min ou menor do que ou igual a aproximadamente 0,2 dg/min.

[064] Em algumas modalidades, o valor absoluto do desvio do índice de fluidez é menor do que ou igual a aproximadamente 2 dg/min ou menor do que ou igual a aproximadamente 1 dg/min ou menor do que ou igual a aproximadamente 0,5 dg/min ou menor do que ou igual a aproximadamente 0,2 dg/min.

[065] Em abordagens preferidas, a quantidade de hidrogênio adicionada é suficientemente pequena para ter efeito negligenciável sobre a produtividade do catalisador.

[066] Os versados na técnica irão considerar que o processo da reação, embora tipicamente sendo muito estável,

pode variar de tempos em tempos como um resultado de vários fatores inclusive a presença de impurezas, sujeiras, variações nas taxas de alimentação de outros componentes etc. Para verificar que o desvio do índice de fluidez está sendo mantido em torno do valor desejado, o desvio do índice de fluidez pode ser monitorado e ajustes feitos na taxa de alimentação do hidrogênio. Em uma abordagem, o índice de fluidez de uma amostra do polímero como extraído do sistema do reator e o índice de fluidez de uma amostra do polímero processado, pode ser medido e usado para determinar o desvio do índice de fluidez. Podem ser feitos quaisquer ajustes na vazão do hidrogênio baseados no desvio do índice de fluidez. Por exemplo, se o desvio negativo do índice de fluidez for menor do que desejado, a taxa de alimentação do hidrogênio pode ser aumentada. Ao contrário, se o desvio do índice de fluidez negativo for mais do que desejado, a taxa de alimentação do hidrogênio pode ser diminuída. Em modalidades preferidas, o desvio do índice de fluidez é determinado periodicamente e a taxa de alimentação de hidrogênio ajustada. O período pode ser qualquer período adequado, inclusive, por hora, varias vezes ao dia, diariamente etc. O período pode ser também irregular.

Catalisadores

[067] Os catalisadores e os sistemas de catalisador úteis incluem catalisadores à base de cromo, catalisadores à base de óxidos de cromo e catalisadores à base de óxido de cromo reduzidos.

[068] É desejável que qualquer sistema catalítico funcione bem durante a operação de rendimento durante grande espaço de tempo (isto é, a operação que maximize o polímero

produzido por unidade de tempo no reator e no espaço do reator), produzindo a maior quantidade de polietileno possível com alta atividade do catalisador em um tempo de residência mais curto. Os catalisadores de óxido de cromo possuem produtividade e atividade adequadas, também os polietilenos produzidos através do uso dos mesmos são menos do que ótimos para algumas aplicações em que são desejados grande peso molecular, ampla distribuição de peso molecular e opcionalmente a presença de algum grau de bimodalidade e distribuição de peso molecular.

[069] Um catalisador à base de óxido de cromo reduzido com um agente redutor terá certas propriedades baseadas na proporção de agente redutor para cromo. Os equivalentes citados aqui registrados são sempre a proporção de reagente para cromo. Em uma modalidade preferida, um catalisador à base de óxido de cromo usado para aplicações de poliolefina, por exemplo, de polietileno, inclui um óxido de cromo suportado em sílica reagido e subsequentemente reduzido com DEALE. Este tipo de catalisador fornece um polietileno com uma ampla distribuição de peso molecular.

[070] Em geral o catalisador de CrO_x reduzido com DEALE é usado para fabricar polietileno com ampla distribuição de peso molecular. Desse modo, a proporção de DEALE/Cr do catalisador em associação com as condições de operação de polimerização definem as características e a taxa de produção do produto.

[071] Informação a respeito de estes e de outros tipos de catalisadores assim como das características dos polímeros do produto formados é encontrada na Patente U.S. N°. 6.989.344. Diversos processos de preparação para catalisador à base de

óxidos de cromo são descritos na Patente U.S. N°. 6.989.344, que é aqui incorporada como referência.

Condições de Operação

[072] As condições de operação do reator e de outros sistemas não são limitadamente críticas para a invenção em algumas modalidades. Embora tenham sido fornecidas acima condições de operação generalizadas para sistemas do reator para polimerização em leito fluidizado, os sistemas para leito fluidizado e não fluidizado podem, além daqueles relacionados acima, ter condições do processo amplamente variáveis, tais como temperatura, pressão, vazão do fluido etc.

[073] As condições de operação do reator e de outros sistemas são críticas para a invenção em outras modalidades. Por exemplo, temperaturas de operação mais altas geralmente resultam em uma mais alta taxa de produção. Portanto, um aspecto da presente invenção usa uma alta temperatura de operação para se obter uma alta taxa de produção. Um catalisador pode ser selecionado para produzir um produto desejado na temperatura ótima selecionada. O aumento das proporções de DEALE para cromo na preparação do catalisador leva a um polímero de menor peso molecular sob condições de reação constantes. A quantidade de hidrogênio adicionado ao sistema é selecionada como apresentada neste caso.

[074] Como mencionado acima, as modalidades preferidas operam a uma temperatura ótima para maximizar a taxa de produção e/ou para obter aproximadamente um peso molecular alvo e distribuição de peso molecular do polímero. A temperatura ótima de operação, evidentemente, é um termo relativo, pois a temperatura em vários pontos no sistema do

reator será diferente. Portanto, a temperatura ótima de operação pode estar baseada em uma temperatura no leito fluidizado, na corrente de reciclagem (antes ou depois do trocador de calor) etc. A temperatura ótima de operação também pode estar baseada em uma média de temperaturas preferidas em vários pontos no sistema. As considerações quando se seleciona a temperatura ótima incluem a funcionalidade do catalisador a uma dada temperatura, o ponto de fusão do produto de polímero etc. Em modalidades preferidas de modo geral, a temperatura ótima irá ficar dentro das faixas fornecidas acima.

Unidade (s) de Computação

[075] Com referência às figuras 1, uma unidade de computação 50 pode controlar vários aspectos do sistema do reator, automaticamente e/ou como dirigido por um usuário. A unidade de computação 50 pode ser um simples dispositivo de monitoração que gera um sinal de controle do processo baseado em um sinal de entrada de um outro sistema componente ou de um usuário. Também são consideradas unidades de computação mais complexas, tais como sistemas computadorizados. A unidade de computação 50 pode ser acoplada a outros componentes do sistema tais como controladores do processo, medidores de fluxo nas várias linhas de alimentação e de saída, indexadores 162, analisador de gás 121 etc.

[076] Em modalidades preferidas, um ou mais módulos de circuito da unidade de computação 50 podem ser implementadas e realizadas como um circuito integrada específico de aplicação (ASIC). As partes do processamento também podem ser realizadas em software em associação com circuito apropriado e/ou com um sistema de computação do hospedeiro.

[077] Como observado acima, a vazão de hidrogênio adicionada ao sistema pode ser dependente de uma vazão ou de uma taxa de alimentação molar de um outro componente, tal como o monômero. A unidade de computação 50 pode assim controlar automaticamente a taxa de alimentação do hidrogênio adicionado ao sistema. Em uma modalidade e como apresentado na figura 1, a unidade de computação 50 pode ser acoplada a um medidor de fluxo 51 sobre a linha de alimentação do monômero 111. A unidade de computação recebe um sinal do medidor de fluxo 51 indicadora de uma vazão de monômero que passa através da linha 111. A unidade de computação então calcula a taxa de alimentação volumétrica, molar, apropriada etc. da alimentação do monômero ou do componente do mesmo, calcula a quantidade apropriada de hidrogênio a ser adicionada ao sistema e ajusta a vazão de hidrogênio pela válvula de controle do fluxo 154 etc. enquanto varia a taxa de alimentação do monômero.

[078] Em um outro aspecto da presente invenção, a unidade de computação 50 pode receber uma medida do índice de fluidez ou de um derivado da mesma, para o polímero que sai do sistema. A medida ou derivado da mesma pode ser recebido diretamente de um indexador 162 ou recebida pela entrada do usuário ou ambas. A unidade de computação pode então computar uma quantidade de hidrogênio a ser adicionada ao sistema baseada na medida do índice de fluidez ou de um derivado da mesma.

[079] Similarmente, a unidade de computação 50 pode receber medidas do índice de fluidez ou derivados das mesmas, para o polímero que sai do sistema e para o polímero processado. A medida, ou derivado da mesma, pode ser recebida

diretamente de um indexador 162 ou recebida pela entrada do usuário ou ambas. A unidade de computação pode então computar uma quantidade de hidrogênio a ser adicionada ao sistema baseada nas medidas do índice de fluidez ou de derivados da mesma.

Produtos

[080] As poliolefinas que podem ser produzidas incluem, porém não estão limitadas àquelas obtidas partindo de monômeros de olefina tais como monômeros de alfaolefina superiores lineares ou ramificados contendo desde 3 até aproximadamente 20 átomos de carbono. Podem ser obtidos homopolímeros ou interpolímeros de etileno e tais monômeros de alfa-olefina superiores, com densidades na faixa de desde aproximadamente 0,90 até aproximadamente 0,965. Os monômeros de alfa-olefina superiores adequados incluem, por exemplo, propileno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 4-metil-1-penteno, 1-octeno 3, 5, 5-trimetil-1-hexeno. As poliolefinas específicas que podem ser obtidas de acordo com a invenção incluem, for exemplo, polietileno de alta densidade, polietileno de média densidade (inclusive copolímeros de etileno-buteno e copolímeros de etileno-hexeno) homopolietileno, polipropileno e similares.

Processamento Pós-Reação

[081] O processamento pós-reação pode incluir a peletização do polímero criado no sistema do reator. Tais processos de peletização, conhecidos na técnica, incluem a extrusão do polímero bruto através de uma abertura estreita, após o que o polímero extrudado é cortado em péletes. O polímero pode ser aquecido para facilitar a extrusão. Antes da extrusão podem ser adicionados aditivos ao polímero.

[082] Em algumas modalidades, o polímero é processado para formar filamentos extrudados. Em outras modalidades, os grânulos de polímero são comprimidos em um bloco de composto maior. Os versados na técnica irão considerar que podem ser realizadas outras formas de processamento de pós-reação.

Medida do Fluxo e do Índice de Fluidiez

[083] O índice de fluidiez é uma medida da facilidade de escoamento da massa fundida de um polímero termoplástico. Ele é definido como o peso de polímero em gramas que escoam em 10 minutos através de um capilar de diâmetro e comprimento específicos por uma pressão aplicada por pesos gravimétricos alternativos para temperaturas prescritas alternativas. O índice de fluidiez é uma medida indireta de peso molecular, um alto índice de fluidiez correspondendo a um baixo peso molecular.

[084] O índice de fluidiez está relacionado ao índice de escoamento da massa fundida. O índice de fluidiez também é uma indicação de um peso molecular do polímero sob teste.

[085] Para o polietileno, o índice de fluidiez (I2) pode ser determinado por ASTM D-1238, Condição FR-190/2.16. A vazão da massa fundida (I5) pode ser determinada por ASTM D-1238, Condição FR-190/5.0, O índice de fluidiez (I21) pode ser determinado por ASTM D-1238, Condição FR-190/21.6.

[086] Os testes de índice de escoamento e de fluidiez podem ser conduzidos usando um indexador comercial 162 (figura 1). Os indexadores ilustrativos são indexadores modelos MP200 e MP600 da Tinius Olsen, Inc., 1065 Easton Road, PO Box 1009, Horsham, PA 19044-8009, USA.

[087] As proporções entre dois valores de índice de fluidiez para um material a diferentes pesos gravimétricos

podem ser usados como uma medida para a amplitude da distribuição do peso molecular.

[088] Precisaria ser lembrado que várias etapas realizadas na metodologia aqui apresentada podem ser realizadas em qualquer combinação em cada uma das várias combinações e permutações da presente invenção.

EXEMPLOS

[089] Precisa ser entendido que, embora a invenção tenha sido descrita em associação com as modalidades específicas da mesma, a descrição anterior pretende ilustrar e não limitar o âmbito da invenção. Outros aspectos, vantagens e modificações serão evidentes para os versados na técnica à qual pertence a invenção.

[090] Portanto, os exemplos a seguir são oferecidos de modo a fornecer aos versados na técnica uma descrição e uma descrição completas e não se pretende limitar o âmbito daquela que os inventores consideram como sua invenção.

Preparação do Catalisador

[091] Certos catalisadores empregados nos exemplos, especificamente aqueles que usam cromo 957HS sobre suporte de sílica, foram preparados em uma escala comercial como a seguir. Aproximadamente 408,2 kg (900 libras) de um suporte de sílica porosa que contém 2,5 por cento em peso de acetato de Cromo, que chega a um teor de até aproximadamente 0,5% de Cr (cromo sobre sílica Grade Sylopol 957HS, produzido por Davison Catalyst divisão da W. R. Grace and Co.) que possui um tamanho da partícula de aproximadamente 40 microns e uma área superficial de aproximadamente 300 metros quadrados por grama foi carregada a um recipiente com aquecimento de leito fluidizado. Foi aquecido lentamente a uma taxa de

aproximadamente 50°C por hora sob nitrogênio seco até 325 °C e mantido àquela temperatura durante aproximadamente 2 horas. A corrente de nitrogênio foi então substituída com uma corrente de ar seco e a composição do catalisador foi aquecida lentamente a uma taxa de em torno de 50°C por hora até 600°C onde ela foi ativada durante aproximadamente 6 horas. O catalisador ativado foi então resfriado com ar seco (à temperatura ambiente) até aproximadamente 300°C e ainda resfriado até 300°C até a temperatura ambiente com nitrogênio seco (à temperatura ambiente). O pó resfriador resultante foi armazenado sob atmosfera de nitrogênio até ser tratado com um agente redutor como descrito a seguir.

[092] Preparação de catalisador de óxido de cromo sobre suporte C35300MS: aproximadamente 1 kg de um suporte poroso de sílica contendo aproximadamente 5% em peso de acetato de cromo (Grade C35300MS cromo sobre sílica, produzido por PQ Corporation que possui escritório comercial em Malvern, Pensilvânia, USA), que chega até aproximadamente 1 por cento em peso de teor de Cr, que possui um tamanho da partícula de aproximadamente 90 microns e uma área superficial de em torno de 500 metros quadrados foi carregado a um recipiente para aquecimento com leito fluidizado. Foi aquecido lentamente a uma taxa de em torno de 50°C por hora sob nitrogênio seco até 200 °C e mantido àquela temperatura durante aproximadamente 4 horas. A seguir foi aquecido lentamente a uma taxa de em torno de 50°C por hora sob nitrogênio seco até 450°C e mantido àquela temperatura durante aproximadamente 2 horas. A corrente de nitrogênio foi então substituída por uma corrente de ar seco e a composição do catalisador foi aquecida lentamente a uma taxa de aproximadamente 50 °C por hora até

600°C e ali ativada durante em torno de 6 horas. O catalisador ativado foi então resfriado com ar seco (à temperatura ambiente) até em torno de 300°C e ainda resfriado de 300°C até a temperatura ambiente com nitrogênio seco (à temperatura ambiente). O pó resfriador resultante foi armazenado sob atmosfera de nitrogênio até tratado com um agente redutor como descrito a seguir.

[093] O catalisador A é obtido sobre 957HS e o catalisador B é obtido sobre C35300MS. O material ativado preparado acima foi colocado em um misturador vertical para catalisador com um agitador de fita helicoidal sob uma atmosfera inerte. Foi adicionado solvente hexano ou isopentano desgaseificado e seco para suspender adequadamente o catalisador suportado. Em torno de 7,1 litros de solvente foram carregados por quilograma de suporte (0,89 galão por libra). DEALE, disponível pela Akzo Nobel que possui um escritório comercial em Chicago, Illinois, USA e obtido como uma solução a 25% em peso em isopentano ou hexano foi então adicionada à superfície da pasta de catalisador durante um período de tempo de 40 minutos para obter uma quantidade selecionada de DEALE. A mistura foi agitada a uma taxa de agitação selecionada a uma temperatura de aproximadamente 45°C durante o tempo de adição selecionado. A mistura foi ainda agitada a uma taxa controlada durante aproximadamente 2 horas. Então o solvente foi substancialmente removido por secagem a uma temperatura da camisa de aproximadamente 70°C e ligeiramente acima da pressão atmosférica durante aproximadamente 14 a 18 horas. O pó seco, de escoamento livre resultante foi então armazenado sob nitrogênio até usado. A informação a respeito dos catalisadores produzidos por este

processo é encontrada na Patente U.S. N°. 6.989.344.

Procedimento Geral de Polimerização

[094] Exemplos foram conduzidos continuamente em um reator de leito fluidizado com 35,5 cm (14 polegadas) de diâmetro. O gás de reciclagem foi circulado através do reator e o calor de reação foi removido em um trocador de calor. Catalisador em pó foi introduzido continuamente no leito fluidizado. Monômeros, hidrogênio e oxigênio foram alimentados para a tubulação de gás de reciclagem. O produto foi transferido intermitentemente para uma câmara do produto, despressurizado, desgaseificado rapidamente e então descarregado para um tambor. O tambor continha hidroxitolueno butilado, um estabilizador antioxidante, como um estabilizador para armazenagem temporária e foi tratado com uma corrente de nitrogênio úmido. Certas condições do reator de leito fluidizado foram mantidas a um valor constante em uma faixa limitada. A pressão parcial do etileno era de aproximadamente 1,379 MPa (200 ps). A proporção gasosa molar de H₂/C₂ no gás de reciclagem foi variada. A pressão total do reator era de 2,5 - 2,7 MPa (360 - 390 psia). A velocidade superficial do gás dentro do leito fluidizado foi de 0,518 - 0,610 m/s (1,7 - 2,0 pés/s). As reações foram conduzidas de uma maneira similar àquela encontrada na Patente U.S. N°. 6.989.344, que é neste caso incorporada por referência.

[095] Os resultados para os exemplos são apresentados na tabela 1. Os detalhes de cada exemplo são apresentados a seguir.

Tabela 1

Exemplo	Catalisador			Condições do Processo						Produto		
		Carregamento de CR (% em peso)	DEALE (WT%)	Temp. do Reator (°C)	H2/C2 (proporção molar de gás)	C6/C2 (proporção molar de gás)	Oxigênio (ppb)	STY (Kg/h/metro cíclico)	Taxa de produção (Lb/h)	Índice de escoamento Granular (dg/min)	Índice de escoamento do Extrudado (dg/min)	Densidade (g/cm3)
1	A	0,5	4,9	101,0	0,050	0,0090	20,2	7,65	62,7	18,3	12,2	0,9484
2	A	0,5	4,9	104,0	0,000	0,0078	60,1	8,05	69,8	11,1	9,8	0,9491
3	B	0,9	7,2	98,2	0,040	0,0100	25,1	8,49	71,5	12,1	8,6	0,9445
4	B	0,9	7,2	98,2	0,007	0,0100	25,1	8,16	69,6	7,4	5,9	0,9428
5	B	0,9	7,2	98,2	0,000	0,0100	25,1	8,33	70,0	5,0	5,1	0,9431

[096] O exemplo 1 apresenta o índice de fluidez do polímero obtido com um catalisador A sob um certo conjunto de condições de reação que contém uma proporção fixa de hidrogênio para etileno. A distribuição do tamanho da partícula do polímero e o índice de fluidez para vários tamanhos de partículas é ilustrado na figura 2. O índice de fluidez do produto granular da reação é consideravelmente mais alto do que para o polímero que foi extrudado. Como apresentado na figura 2, uma comparação do índice de fluidez do polímero granular com o índice de fluidez do extrudado das partes fracionadas de tamanho deste polímero demonstra que todas as frações apresentam um desvio significativo no índice de fluidez. Também pode ser observado que há uma variação significativa no índice de fluidez dos polímeros versus o tamanho do polímero. As partículas de polímero de maior tamanho têm menores valores de índice de fluidez do que aquele encontrado com as partículas menores.

[097] O exemplo 2 apresenta o índice de fluidez do polímero obtido com um catalisador A sob um certo conjunto de condições da reação que não contenham hidrogênio; a temperatura e os níveis de oxigênio do reator aumentaram para se manter o índice de fluidez do produto. A distribuição do tamanho da partícula do polímero e o seu índice de fluidez para vários tamanhos de partícula também é ilustrado na figura 2. Neste exemplo pode ser observado que o índice de fluidez do polímero granular e extrudado são muito similares. Isto é verdadeiro para o material a granel e para as partes de tamanho fracionadas de polímero, como ilustrado na figura 2. Além disso, a variação no índice de fluidez do polímero versus o tamanho da partícula do polímero é

significativamente reduzida, produzindo um polímero mais uniforme.

[098] O exemplo 3 apresenta o índice de fluidez do polímero obtido com um catalisador B sob um certo conjunto de condições da reação com uma proporção de hidrogênio para etileno de 0,04. A distribuição do tamanho da partícula do polímero e o índice de fluidez para vários tamanhos de partícula são ilustrados na figura 3. O índice de fluidez do produto da reação granular é consideravelmente mais alto em comparação com o polímero que foi extrudado. Também pode ser observado que há uma variação significativa no índice de fluidez dos polímeros o tamanho da partícula do polímero. As partículas de polímero de maior tamanho possuem menores valores de índice de fluidez do que o encontrado com as partículas menores.

[099] O exemplo 4 apresenta o índice de fluidez do polímero obtido com um catalisador B sob um certo conjunto de condições da reação que contém uma menor proporção de hidrogênio para etileno de 0,007. A distribuição do tamanho da partícula do polímero e o seu índice de fluidez para vários tamanhos de partícula são ilustrados na figura 4. O índice de fluidez do produto da reação granular agora é apenas ligeiramente maior comparado ao polímero que foi extrudado. Pode ser observado que a variação do índice de fluidez dos polímeros versus o tamanho da partícula do polímero é reduzido, como apresentado na figura 4.

[100] O exemplo 5 apresenta o índice de fluidez do polímero obtido com um catalisador B sob um certo conjunto de condições da reação que não contém hidrogênio. A distribuição do tamanho da partícula do polímero e o índice de fluidez

para vários tamanhos de partículas é ilustrada na figura 5. O índice de fluidez do produto da reação granular é agora aproximadamente o mesmo comparado com o polímero que foi extrudado. O desvio entre o polímero granular e os valores de índice de fluidez extrudado foi virtualmente eliminado. Também pode ser observado que a variação no índice de fluidez dos polímeros versus o tamanho da partícula do polímero é reduzido ainda mais, como apresentado na figura 5.

[101] Estes resultados demonstram que pela escolha de proporções de hidrogênio/etileno é possível controlar o desvio observado nos valores do índice de fluidez entre o polímero granular e extrudado. O índice de fluidez do polímero versus o tamanho da partícula do polímero também pode ser controlado.

[102] Somente certas faixas são explicitamente descritas neste caso. No entanto, as faixas provenientes de qualquer limite inferior podem ser combinadas com qualquer limite superior para citar uma faixa não explicitamente citada, assim como, faixas provenientes de qualquer limite inferior podem ser combinadas com qualquer outro limite inferior para citar uma faixa não explicitamente citada, da mesma maneira, faixas provenientes de qualquer limite superior podem ser combinadas com qualquer outro limite superior para citar uma faixa não explicitamente citada. Adicionalmente, dentro de uma faixa inclui cada ponto ou valor individual entre seus pontos finais mesmo se não explicitamente citado. Desse modo, 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, para citar uma faixa não explicitamente citada.

[103] Todos os documentos citados neste caso são completamente incorporados como referência para todas as jurisdições em que é permitida tal incorporação e até a extensão em que tal descrição é coerente com a descrição da presente invenção.

[104] Embora a invenção tenha sido descrita em relação a algumas modalidades e exemplos, os versados na técnica, tendo se beneficiado desta descrição, irão considerar que outras modalidades podem ser desenvolvidas que não saiam do âmbito e do espírito da invenção como descrito neste caso.

REIVINDICAÇÕES

1. Processo para a produção de um polímero, caracterizado pelo fato de compreender:

a introdução de um catalisador à base de cromo em um sistema do reator em fase gasosa;

a introdução de hidrogênio no sistema do reator;

o contato de um monômero gasoso com o catalisador no sistema do reator para formar um polímero;

a extração do polímero do sistema do reator, em que o polímero extraído possui um primeiro índice de fluidez;

o processamento do polímero extraído, em que o polímero processado possui um segundo índice de fluidez e

a determinação do desvio do índice de fluidez, em que o desvio do índice de fluidez é a diferença entre o segundo índice de fluidez e o primeiro índice de fluidez;

em que a quantidade de hidrogênio introduzida no sistema do reator é ajustada para manipular o desvio do índice de fluidez.

2. Processo, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de o catalisador à base de cromo é um catalisador à base de óxido de cromo que foi reduzido com etóxido de dietil alumínio (DEALE).

3. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 ou 2, caracterizado pelo fato de o hidrogênio ser adicionado a uma taxa que mantém o desvio do índice de fluidez igual a zero.

4. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 ou 2, caracterizado pelo fato de o hidrogênio ser adicionado a uma taxa que mantém um desvio positivo do índice de fluidez.

5. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 ou 2, caracterizado pelo fato de o hidrogênio ser adicionado a uma taxa que mantém um desvio negativo do índice de fluidez.

6. Processo, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de o processamento do polímero extraído incluir a peletização do polímero extraído.

7. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações de 1 a 6, caracterizado pelo fato de o hidrogênio ser introduzido no sistema do reator a uma taxa suficiente para manter no sistema do reator uma proporção molar de hidrogênio para monômero na faixa de zero até 0,5 mol/mol.

8. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações de 1 a 6, caracterizado pelo fato de o hidrogênio ser introduzido no sistema do reator a uma taxa suficiente para manter no sistema do reator uma proporção molar de hidrogênio para monômero na faixa de zero até 0,01 mol/mol.

9. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações de 1 a 6, caracterizado pelo fato de o hidrogênio ser introduzido no sistema do reator a uma taxa suficiente para manter no sistema do reator uma proporção molar de hidrogênio para monômero na faixa de desde 0,0001 até 0,01 mol/mol.

10. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações de 1 a 9, caracterizado pelo fato de compreender adicionalmente o contato de um ou mais comonômeros com o catalisador no sistema do reator.

11. Processo, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de o hidrogênio ser adicionado ao sistema do reator a uma taxa tal que o desvio do índice de fluidez seja menor do que 2 dg/min.

12. Processo para a produção de um polímero, caracterizado pelo fato de compreender:

a seleção de um catalisador à base de óxido de cromo que foi reduzido com etóxido de dietil alumínio (DEALE) que produz um produto de polímero que possui um índice de fluidez do produto desejado a condições de reação selecionadas;

a adição do catalisador a um sistema de polimerização;

a adição de hidrogênio e etileno ao sistema de polimerização a uma proporção molar de hidrogênio/etileno gasoso de 0,01 ou menor; e

o contato do etileno com o catalisador para a produção de um polímero granular que possua um mesmo índice de fluidez que um polímero peletizado formado pelo polímero granular.

13. Processo, de acordo com a reivindicação 12, caracterizado pelo fato de compreender também o controle da proporção molar de hidrogênio/etileno gasoso para que esteja em uma faixa de 0,0001 até 0,01.

14. Processo, de acordo com a reivindicação 12, caracterizado pelo fato de compreender também o uso de adição de oxigênio para manipular o índice de fluidez do polímero granular para uma faixa desejada mantendo-se ao mesmo tempo a proporção molar de hidrogênio/etileno gasoso em uma faixa de 0 até 0,01.

15. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações de 12 a 14, caracterizado pelo fato de compreender ainda a seleção de uma temperatura da reação que atinja uma taxa de produção máxima do polímero para o sistema de polimerização e que opera o sistema de polimerização em torno da temperatura da reação selecionada.

16. Sistema de reator de polimerização, caracterizado pelo

fato de compreender:

um recipiente do reator;

um mecanismo para a adição de um catalisador à base de cromo ao recipiente do reator;

um mecanismo para a adição de um monômero ao recipiente do reator; o monômero entrando em contato com o catalisador no sistema do reator e formando um polímero;

um mecanismo para a extração do polímero do sistema do reator, o polímero extraído tendo um primeiro índice de fluidez, o polímero extraído tendo um segundo índice de fluidez após um processamento adicional;

um mecanismo para a adição de hidrogênio ao sistema do reator a uma taxa selecionada para que se tenha um efeito definido sobre um desvio do índice de fluidez, em que o desvio do índice de fluidez é uma diferença entre o segundo índice de fluidez e o primeiro índice de fluidez, que compreende uma unidade de computação disposta para computar a quantidade de hidrogênio a ser adicionada baseada no primeiro índice de fluidez e no segundo índice de fluidez.

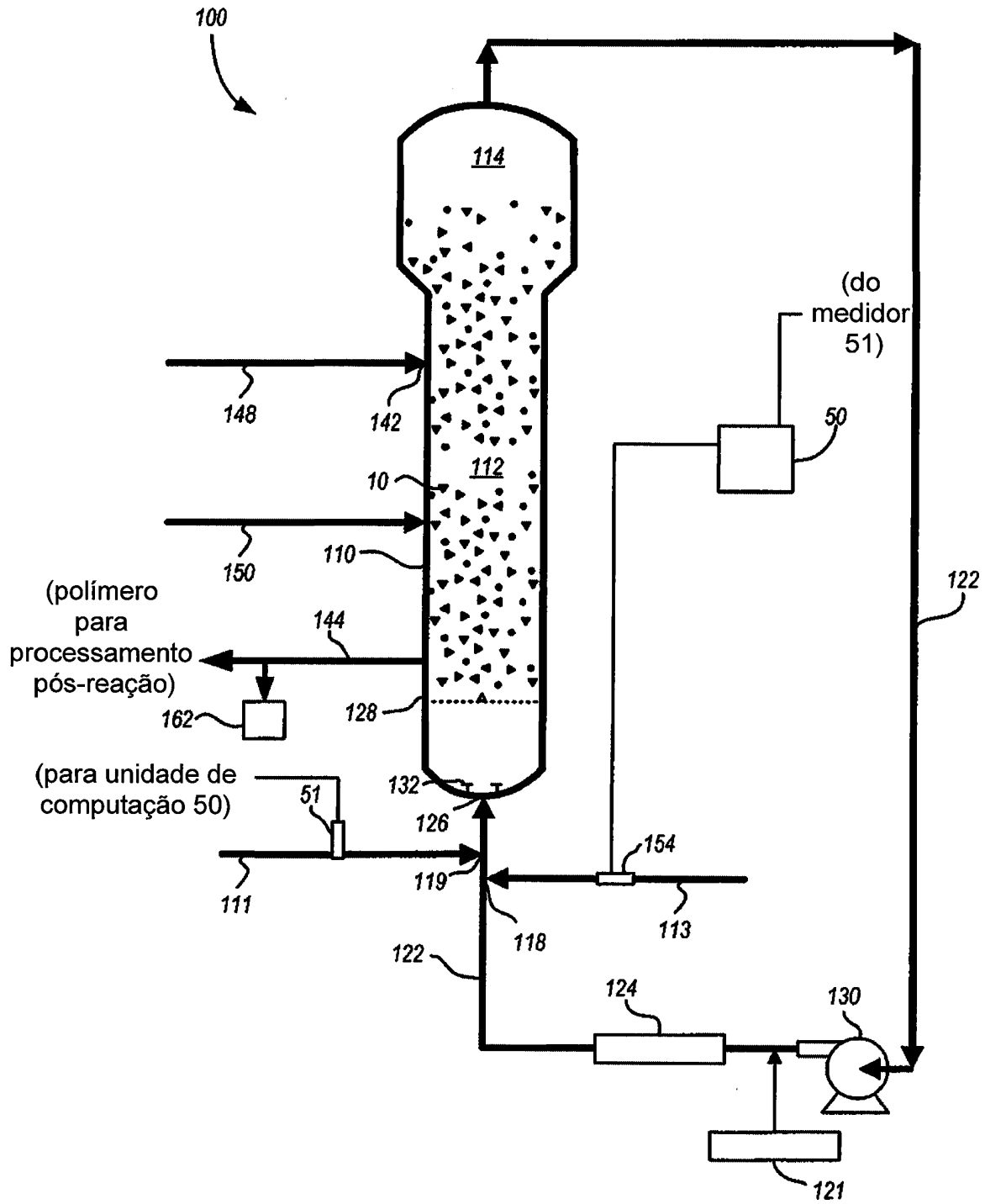


FIG. 1

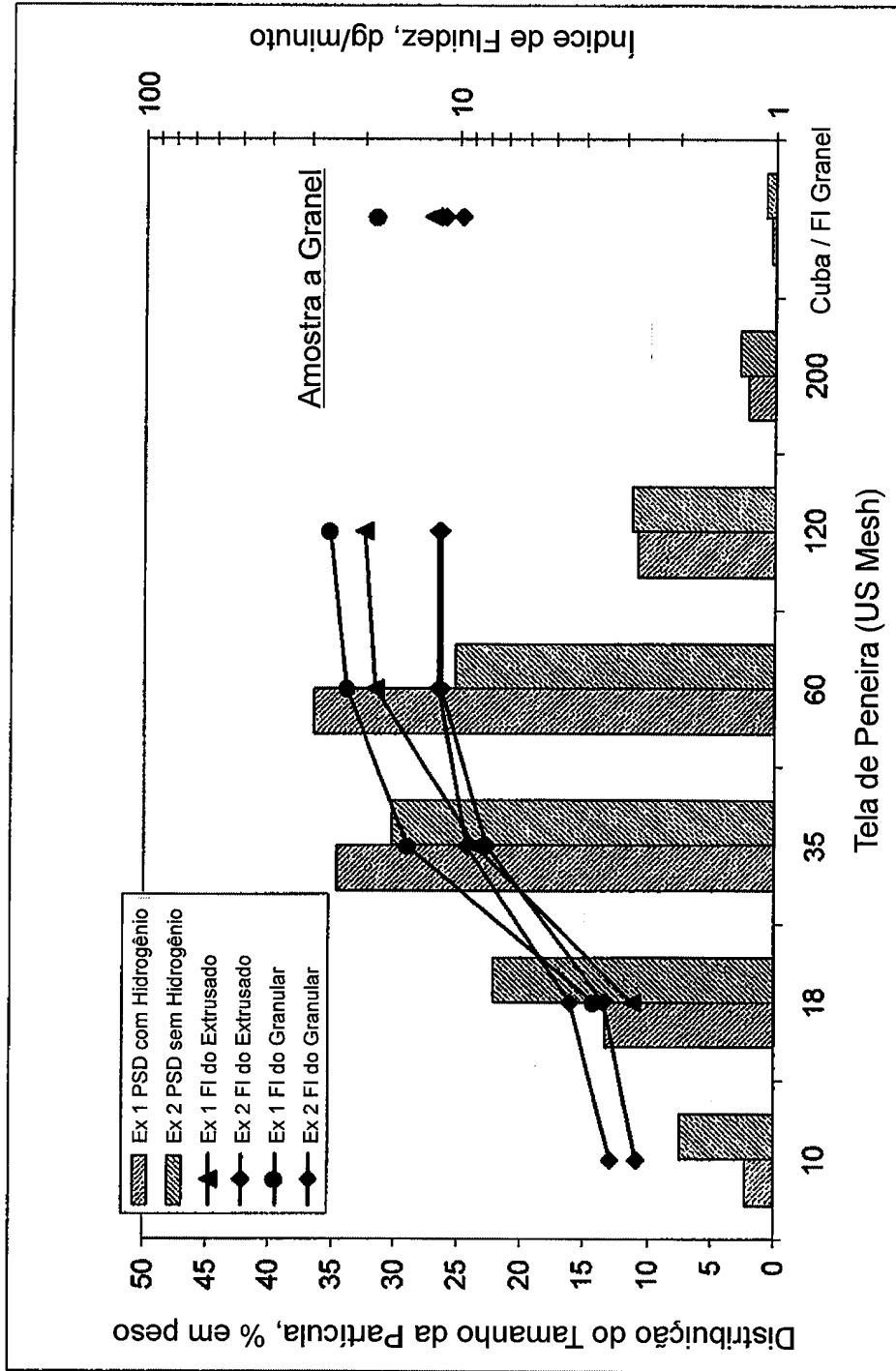


FIG. 2

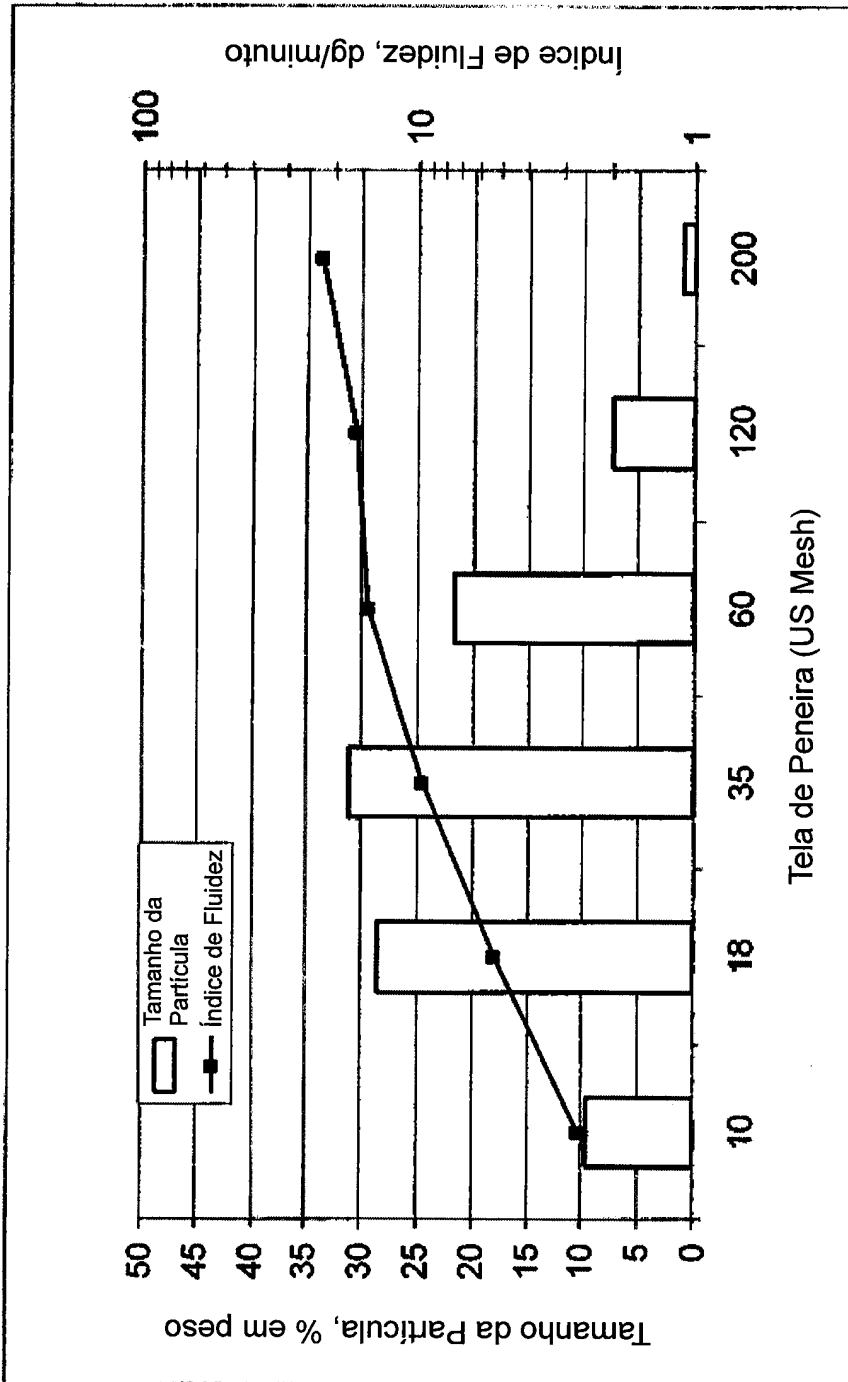


FIG. 3

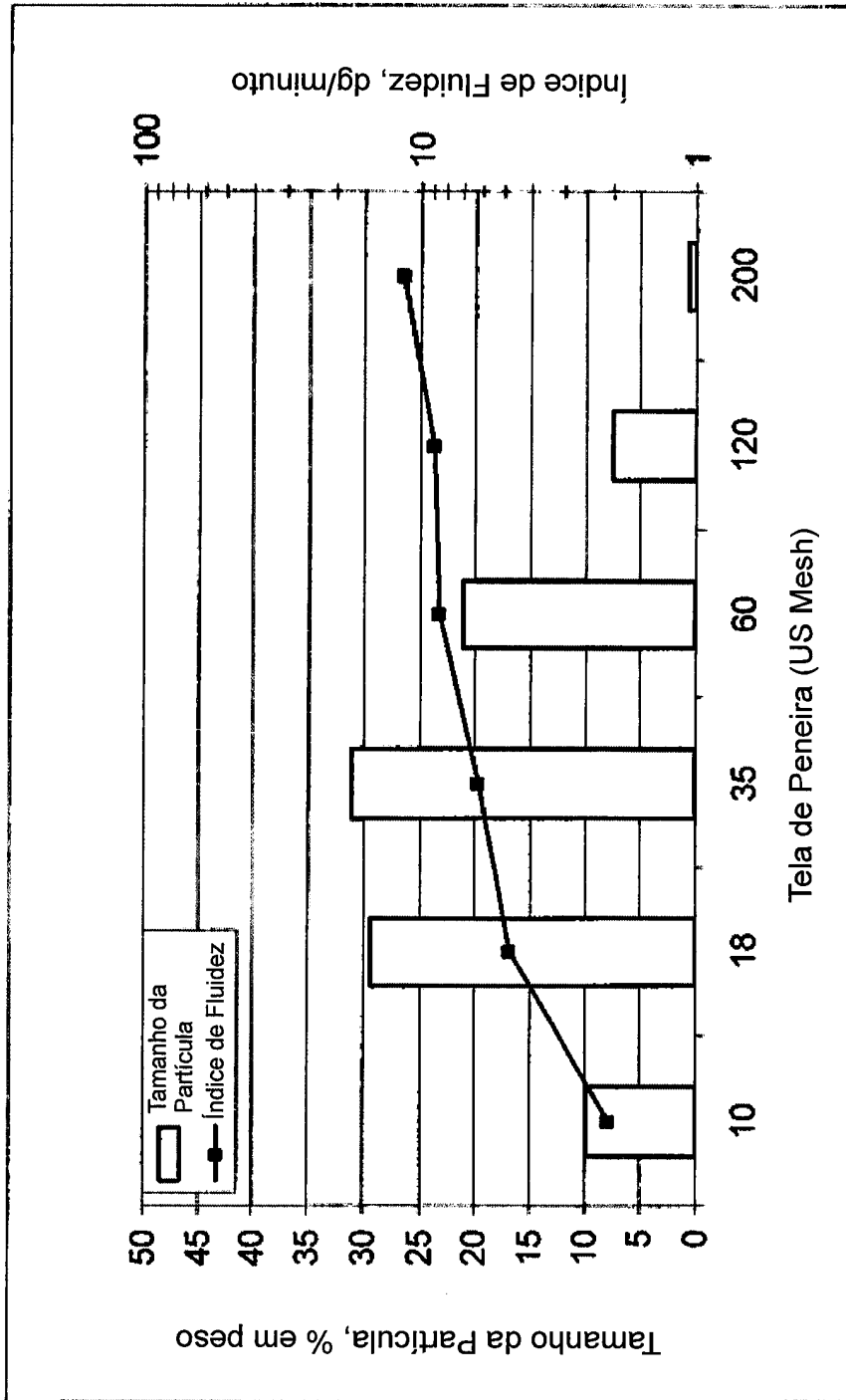


FIG. 4

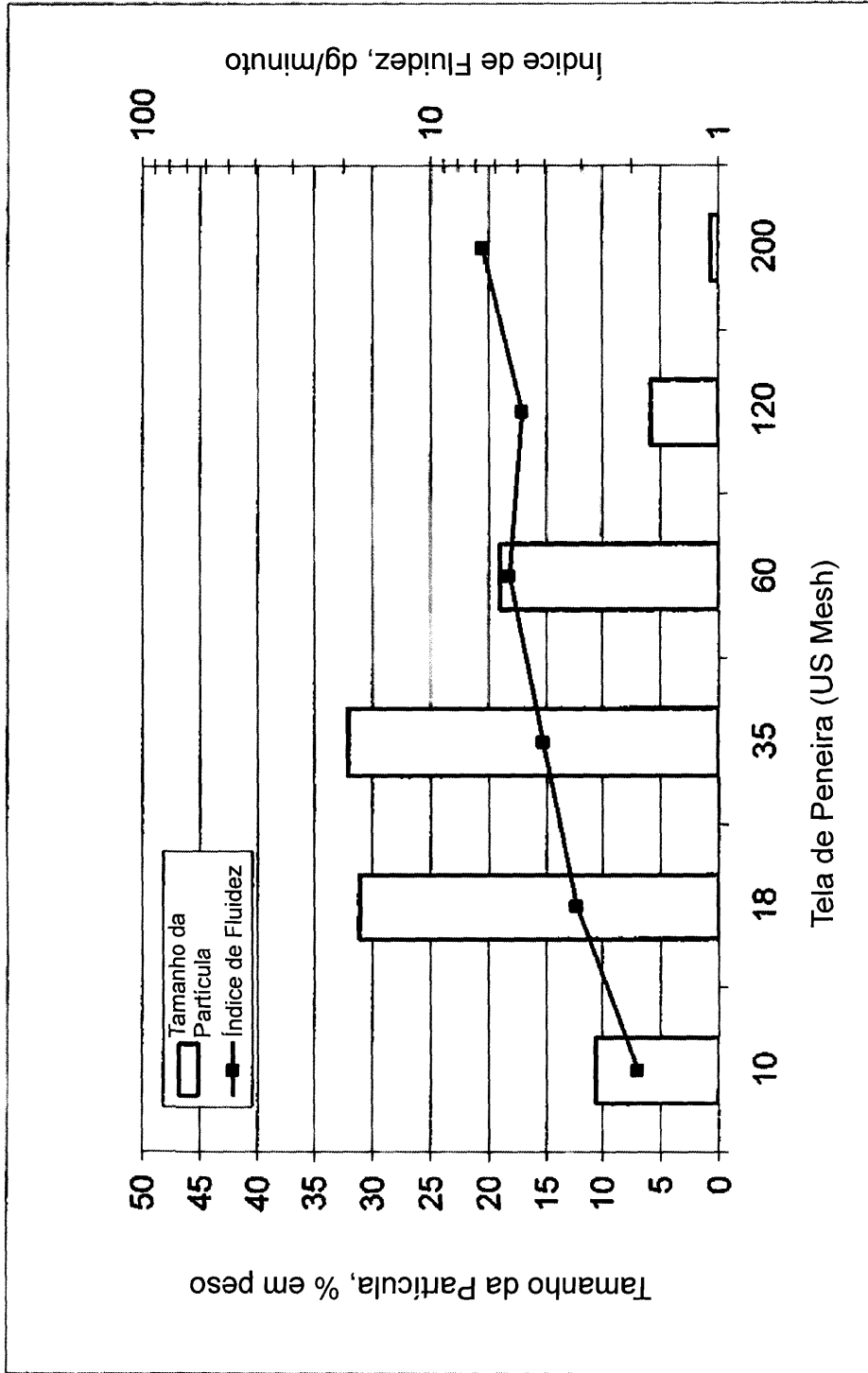


FIG. 5