



INPI
Assinado
Digitalmente

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

CARTA PATENTE Nº PI 0907507-0

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 0907507-0

(22) Data do Depósito: 27/01/2009

(43) Data da Publicação do Pedido: 03/09/2009

(51) Classificação Internacional: C08F 2/00; C08F 2/34.

(30) Prioridade Unionista: US 12/038549 de 27/02/2008.

(54) Título: PROCESSO PARA POLIMERIZAR UMA OU MAIS OLEFINAS EM UM REATOR DE LEITO FLUIDIZADO, E, USO DE ESFERAS DE LIMPEZA

(73) Titular: WESTLAKE LONGVIEW CORPORATION. Endereço: 2801 POST OAK BOULEVARD, SUITE 600, HOUSTON, TEXAS 77056, ESTADOS UNIDOS DA AMÉRICA(US)

(72) Inventor: LARRY ALLEN NOBLE.

Prazo de Validade: 20 (vinte) anos contados a partir de 27/01/2009, observadas as condições legais

Expedida em: 02/01/2019

Assinado digitalmente por:
Liane Elizabeth Caldeira Lage
Diretora de Patentes, Programas de Computador e Topografias de Circuitos Integrados

“PROCESSO PARA POLIMERIZAR UMA OU MAIS OLEFINAS EM UM REATOR DE LEITO FLUIDIZADO, E, USO DE ESFERAS DE LIMPEZA”

CAMPO DA INVENÇÃO

[1] A invenção diz respeito em geral a um método de prevenir ou reduzir a aglomeração e o acúmulo de polímeros sobre ou ao redor da grade de distribuição de gás em um reator de leito fluidizado. A invenção também diz respeito em geral a um processo para polimerizar olefinas em um reator de leito fluidizado com aglomeração e acúmulo reduzidos de polímeros sobre ou ao redor da grade de distribuição de gás.

FUNDAMENTOS DA INVENÇÃO

[2] Nos reatores de leito fluidizado de polimerização de olefina existe uma tendência das partículas de polímeros se aglomerarem (isto é, aderirem ou se fundirem entre si para formar massas maiores) e se depositarem em cima e/ou ao redor da grade de distribuição de gás dentro do reator.

[3] Tal aglomeração e acúmulo das massas de polímeros podem bloquear o fluxo do gás de fluidificação. Quando o fluxo do gás de fluidificação é bloqueado, o leito fluidizado pode tornar-se instável e entrar em colapso. Neste caso, o reator teria de ser paralisado e limpo. Igualmente, quando os sensores de temperatura perto da grade comportam-se anormalmente, o reator deve ser tipicamente paralisado também. As paralisações frequentes do reator são indesejáveis, já que elas podem retardar a produção e aumentar o custo do funcionamento do reator. Assim sendo, existe a necessidade de prevenir ou reduzir a aglomeração e/ou o acúmulo de polímeros em cima e/ou ao redor da grade de distribuição de gás em um reator de leito fluidizado.

[4] A presente invenção fornece uma solução para resolver este problema.

SUMÁRIO DA INVENÇÃO

[5] Em um aspecto, a invenção fornece um processo para

polimerizar uma ou mais olefinas em um reator de leito fluidizado contendo uma grade de distribuição de gás. O processo compreende:

introduzir uma ou mais esferas de limpeza no reator acima da grade de distribuição de gás; e

realizar a polimerização de olefinas na presença das referidas esferas de limpeza.

[6] Em um aspecto, a invenção fornece um método para prevenir ou inibir aglomeração e/ou acúmulo sobre ou ao redor de uma grade de distribuição de gás em um reator de leito fluidizado. O método compreende:

introduzir uma ou mais esferas de limpeza no reator acima da grade de distribuição de gás; e

realizar a polimerização de olefinas na presença das referidas esferas de limpeza.

DESCRIÇÃO DETALHADA DA INVENÇÃO

[7] O presente inventor surpreendentemente observou que a aglomeração e/ou o acúmulo de polímeros, que incluem o assim chamada “pastilhamento” em cima e/ou ao redor da grade de distribuição de gás em um reator de polimerização de olefinas de leito fluidizado, podem eficazmente ser reduzidos, evitados e/ou inibidos mediante a realização da polimerização na presença de uma ou mais esferas de limpeza localizadas no reator acima da grade de distribuição de gás.

[8] Assim, em um aspecto, a invenção fornece um processo para polimerizar uma ou mais olefinas em um reator de leito fluidizado contendo uma grade de distribuição de gás. O processo compreende:

introduzir uma ou mais esferas de limpeza no reator acima da grade de distribuição de gás; e

realizar a polimerização de olefinas na presença das referidas esferas de limpeza.

[9] Em outro aspecto, a invenção fornece um método para

prevenir ou reduzir a aglomeração e/ou o acúmulo de polímeros sobre ou ao redor de uma grade de distribuição de gás em um reator de leito fluidizado. O método compreende:

introduzir uma ou mais esferas de limpeza no reator acima da grade de distribuição de gás; e

realizar a polimerização de olefinas na presença das referidas esferas de limpeza.

[10] Por “esferas de limpeza” denota-se qualquer objeto que seja substancialmente inerte, substancialmente não fluidificável e lateralmente móvel sob condições de polimerização. As próprias palavras “limpeza” e “esferas” não implicam necessariamente em qualquer ação ou forma particular no contexto da invenção. De acordo com a invenção, as esferas de limpeza podem variar no tamanho, na forma e na densidade através de uma ampla faixa, contanto que elas não se tornem fluidificadas sob condições de polimerização, mas, ao invés disso, permaneçam principalmente sobre, ou levemente acima, da grade.

[11] Preferivelmente, as esferas têm bordas arredondadas para facilitar seu movimento lateral. Formas de exemplo para as esferas incluem a esférica ou substancialmente esférica, oblonga, ou mesmo semelhante a disco. Elas podem ser sólidas ou ocas.

[12] Preferivelmente, as esferas são substancialmente esféricas e têm um tamanho, dureza e densidade tais que o gás fluidizante poderá fazê-las rolar ao redor e/ou saltar para cima e para baixo sobre o topo da grade até fragmentá-la, e/ou prevenir a formação e/ou o acúmulo de aglomerados poliméricos durante a polimerização. Preferivelmente, também, o tamanho, a forma e a densidade das esferas são tais que elas causam rompimento mínimo à fluidificação, pelo fato de deixar os orifícios das esferas tão desobstruídos quanto possível quando eles se movimentem.

[13] As esferas individuais podem ter diferentes tamanhos, formas

e densidades entre si. Em uma forma de realização preferida, esferas múltiplas são usadas tendo tamanhos, formas e densidades variáveis, de modo a maximizar a quantidade de sujidade em qualquer área dada por unidade de tempo.

[14] As esferas podem ser produzidas de qualquer material, tal como de madeira, metal, plástico, cerâmica, ou combinações destes, contanto que eles sejam substancialmente inertes sob as condições de reação. Em uma forma de realização, as esferas são substancialmente esféricas, têm um diâmetro que varia de 8 a 10 polegadas (20,32 a 25,4 cm), e são feitas de plástico. Em uma forma de realização preferida, as esferas são feitas de um polietileno linear de baixa densidade tendo um índice de fusão de cerca de 0,5 e uma densidade de cerca de 0,926 g/cm³. As esferas, preferivelmente, pesam cerca de 9 a 18 libras (4,082 kg a 8,164 kg). Tais esferas são e extremamente duras e duráveis sob condições de polimerização.

[15] As esferas de limpeza podem ainda ser produzidas de aglomerados poliméricos que sejam obtidos das séries de polimerização anteriores e intencionalmente colocados ou deixados no reator antes da polimerização ter sido reassumida.

[16] As esferas de limpeza podem ser introduzidas no reator de leito fluidizado a qualquer momento que seja seguro, e através de qualquer porta existente ou recém criada. Preferivelmente, as esferas são introduzidas através de uma “via artificial” no reator antes que a polimerização comece pela sua colocação sobre uma grade de distribuição de gás limpo antes que o leito de sementes seja carregado.

[17] O processo de polimerização da presente invenção pode ser realizado com o uso de qualquer reator de polimerização de leito fluidizado, de fase gasosa. Este tipo de reator e os dispositivos para operá-lo são bem conhecidos e descritos na literatura como as Patentes U.S. nºs 3.709.853; 4.003.712; 4.011.382; 4.302.566; 4.543.399; 4.882.400; 5.436.304; e

5.541.270; a Patente Canadense nº 991.798; e a Patente Belga nº 839.380. Estas patentes apresentam processos de polimerização de fase gasosa em que o meio de polimerização é fluidizado pelo fluxo contínuo do monômero gasoso e do diluente. Os teores inteiros destas patentes ficam aqui incorporados como referência.

[18] Em geral, o reator de leito fluidizado para uso no processo da presente invenção tipicamente compreende uma grade de distribuição de gás, uma zona de reação, e uma assim chamada zona de redução da velocidade. A zona de reação compreende um leito de partículas poliméricas em desenvolvimento, partículas poliméricas formadas, e uma quantidade secundária de partículas de catalisador fluidificadas pelo fluxo contínuo do monômero gasoso e diluente para remover calor da polimerização através da zona de reação. Opcionalmente, alguns dos gases recirculados podem ser esfriados e comprimidos para formar líquidos que aumentem a capacidade de remoção de calor da corrente de gás circulante quando readmitida à zona de reação. Um índice adequado do fluxo de gás pode ser adicionado facilmente determinado por simples experimentação. A recuperação do monômero gasoso pode ser adicionada à corrente de gás circulante em um índice igual ao índice em que o produto de polímero particulado e o monômero com ele associado sejam removidos do reator, e a composição do gás que passa através do reator seja ajustada para manter uma composição gasosa essencialmente em estado-estacionário dentro da zona de reação. O gás que deixa a zona de reação é passado para a zona de redução da velocidade, onde as partículas arrastadas são removidas. As partículas arrastadas mais finas e o pó podem ser removidos em um filtro de ciclone e/ou fino. O gás pode ser passado através de um trocador de calor para remover o calor de polimerização, comprimido em um compressor, e depois retornado à zona de reação.

[19] A temperatura do reator de leito fluidizado pode variar de

cerca de 30 °C a cerca de 150 °C. Em geral, a temperatura do reator é operada na temperatura mais elevada que seja exeqüível de se levar em conta as temperaturas de sinterização do produto polimérico dentro do reator.

[20] O processo da presente invenção é adequado para a polimerização de pelo menos uma ou mais olefinas. As olefinas, por exemplo, podem conter de 2 a 16 átomos de carbono. São aqui incluídos os homopolímeros, copolímeros, terpolímeros, e outros, das unidades monoméricas de olefinas. Particularmente aqui preferidos para a preparação pelo processo da presente invenção, são os polietilenos. Tais polietilenos podem ser homopolímeros de etileno e copolímeros de etileno, e pelo menos uma alfa-olefina em que o conteúdo de etileno seja de pelo menos cerca de 50 % em peso dos monômeros totais envolvidos. Exemplos de alfa-olefinas que podem ser utilizadas aqui são o propileno, 1-butenos, 1-penteno, 1-hexeno, 1-hepteno, 1-octeno, 4-metil-1-penteno, 1-deceno, 1-dodeceno, 1-hexadeceno, e outros. Também aqui utilizáveis são os polienos tais como 1,3-hexadieno, 1,4-hexadieno, 1,5-hexadieno, ciclopentadieno, dicitoclopentadieno, 4-vinilcicloex-1-eno, 1,5-cicloocta-dieno, 5-vinilideno-2-norborneno, 5-vinil-2-norborneno e olefinas formadas *in situ* no meio de polimerização. Quando as olefinas são formadas *in situ* no meio de polimerização, a formação de polietilenos contendo ramificação de cadeia longa pode ocorrer.

[21] Na presente invenção, qualquer catalisador para polimerizar olefinas pode ser usado. Preferivelmente, o catalisador de polimerização das olefinas compreende pelo menos um metal selecionado dos Grupos 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12 e 13 da Tabela Periódica dos Elementos, como aqui definido. Exemplos de metais são o titânio, zircônio, vanádio, ferro, cromo, níquel e alumínio. O catalisador de polimerização da olefina pode ser neutro ou catiônico.

[22] Exemplos de tais catalisadores de polimerização são:

1. Qualquer composto contendo um elemento do Grupo 6.

Preferidos são os compostos contendo cromo. Exemplos são os catalisadores de óxido de cromo que polimerizam o etileno em polietilenos de alta densidade (HDPE) de elevado peso molecular, tendo uma ampla distribuição de peso molecular. Estes catalisadores baseiam-se tipicamente em Cr(6+) e são suportados sobre um portador. Outros exemplos são os catalisadores de organocromo, tais como o bis(trifenilsilil)cromato suportado sobre sílica e ativado com compostos de organoalumínio, e bis(ciclopentadienila)cromo suportado sobre sílica.

2. Catalisadores Ziegler-Natta, que tipicamente consistem em um componente de metal de transição e um co-catalisador organometálico que é tipicamente um composto de organoalumínio.

3. Um catalisador de polimerização da olefina, que polimeriza olefinas para produzir interpolímeros de olefinas tendo uma distribuição de peso molecular (MWD) de 1 a 2,5.

4. Catalisadores de metalloceno, que consistem em um componente de metal de transição tendo pelo menos um componente selecionado de ciclopentadienila substituído ou não substituído, pentadienila substituído ou não substituído, pirrol substituído ou não substituído, fosfol substituído ou não substituído, arsol substituído ou não substituído, boratobenzene substituído ou não substituído, e carborano substituído ou não substituído, e um co-catalisador organometálico que seja tipicamente aluminoxano de alquila, tal como o aluminoxano de metila, ou um composto de boro substituído por alquila. 5. Qualquer composto contendo um elemento do Grupo 13. Preferidos são os compostos contendo alumínio. Exemplos são os catalisadores do tipo descrito na Patente U.S. nº 5.777.120, tal como os complexos de amidinato de alquila de alumínio catiônico com um co-catalisador organometálico que seja tipicamente alquilaluminoxano, tal como o metilaluminoxano, ou um composto contendo boro substituído por arila.

6. Qualquer composto contendo um elemento do Grupo 10. Preferidos são os compostos contendo níquel. Exemplos são os catalisadores do tipo descrito na Patente U.S. nº 5.866.663, tal como os complexos de diimina de alquila de níquel catiônico com um co-catalisador organometálico que seja tipicamente alquilaluminóxano, tal como o metilaluminóxano, ou um composto contendo boro substituído por arila. Outros exemplos são os catalisadores do tipo descrito em *Organometallics*, 1998, Volume 17, páginas 3149-3151, tais como os complexos de salicilaldiminato de alquila de níquel neutro.

7. Qualquer composto contendo um elemento do Grupo 8. Preferidos são os compostos contendo ferro. Exemplos são os catalisadores do tipo descrito no *Journal of the American Chemical Society*, 1998, Volume 120, páginas 7143-7144, tais como os complexos de piridinabisimina de alquila de ferro catiônico com um co-catalisador organometálico que seja tipicamente alquilaluminóxano, tal como o metilaluminóxano, ou um composto contendo boro substituído por arila.

8. Qualquer composto contendo um elemento do Grupo 4. Preferidos são os compostos contendo titânio e zircônio. Exemplos são os catalisadores do tipo descrito no *Journal of the American Chemical Society*, 1996, Volume 118, páginas 10008-10009, tais como os complexos de diamida de alquila de titânio catiônico com um co-catalisador organometálico que seja tipicamente alquilaluminóxano, tal como o metilaluminóxano, ou um composto contendo boro substituído por arila.

[23] Os catalisadores acima são, ou podem ser, suportados sobre portadores particulados porosos inertes.

[24] Os catalisadores de polimerização de olefina acima podem ser introduzidos no processo da presente invenção de qualquer maneira. Por exemplo, o(s) componente(s) catalisador(es) pode(m) ser introduzido(s) diretamente no meio de polimerização na forma de uma solução, uma pasta

ou um pó seco de circulação livre. O catalisador, se requerendo um co-catalisador, pode ser pré-misturado para formar um catalisador ativado antes da adição ao meio de polimerização, ou os componentes podem ser adicionados separadamente ao meio de polimerização, ou os componentes podem ser pré-misturados e depois colocados em contato com uma ou mais olefinas para formar um pré-polímero e depois adicionados ao meio de polimerização na forma de pré-polímero. Quando os componentes catalisadores são pré-misturados antes da introdução no reator, qualquer composto doador de elétrons pode ser adicionado ao catalisador para controlar o nível de atividade do catalisador. Além disso, durante a reação de polimerização realizada na presença do catalisador de polimerização da olefina, conforme descrito acima, pode(m) ser adicionado(s) composto(s) organometálico(s) adicional(is). Os compostos organometálicos adicionais podem ser os mesmos ou diferentes daquele usado como co-catalisador.

[25] Qualquer um ou todos os componentes dos catalisadores de polimerização de olefina pode(m) ser suportado(s) sobre um portador. O portador pode ser qualquer material orgânico ou inorgânico particulado. Preferivelmente, o tamanho da partícula portadora não deve ser maior do que cerca de 200 microns de diâmetro. O tamanho de partícula mais preferido do material portador pode ser facilmente estabelecido por experiência. Preferivelmente, o portador deve ter um tamanho de partícula médio de 5 a 200 microns de diâmetro, mais preferível de 10 a 150 microns e, o mais preferível, de 20 a 100 microns.

[26] Exemplos de portadores inorgânicos adequados incluem os óxidos de metal, os hidróxidos de metal, halogenídeos de metal ou outros sais de metal, tais como os sulfatos, carbonatos, fosfatos, nitratos e silicatos. Exemplos de portadores inorgânicos adequados para uso neste relatório são os compostos de metais dos Grupos 1 e 2 da Tabela Periódica dos Elementos, tais como os sais de sódio ou de potássio, e os óxidos ou sais de magnésio ou

de cálcio, por exemplo os cloretos, sulfatos, carbonatos, fosfatos ou silicatos de sódio, potássio, magnésio ou cálcio, e os óxidos ou hidróxidos, por exemplo, de magnésio ou cálcio. Igualmente adequados para uso são os óxidos inorgânicos tais como a sílica, titânia, alumina, bióxido de zircônio, óxido de cromo, óxido de boro, sílica silanizada, hidrogéis de sílica, xerogéis de sílica, aerogéis de sílica, e óxidos mistos tais como talcos, sílica/óxido de cromo, sílica/óxido de cromo/titânia, sílica/alumina, sílica/titânia, sílica/magnésia, sílica/magnésia/titânia, géis de fosfato de alumínio, co-géis de sílica e outros. Os óxidos inorgânicos podem conter pequenas quantidades de carbonatos, nitratos, sulfatos e óxidos, tais como o Na_2CO_3 , K_2CO_3 , CaCO_3 , MgCO_3 , Na_2SO_4 , $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, BaSO_4 , KNO_3 , $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$, Na_2O , K_2O e Li_2O . Portadores contendo pelo menos um componente selecionado do grupo consistindo em SiO_2 , Al_2O_3 ou misturas destes, como um componente principal, são preferidos.

[27] Exemplos de portadores orgânicos adequados incluem polímeros tais como, por exemplo, o polietileno, polipropileno, interpolímeros de etileno e alfa-olefinas, poliestireno, e poliestireno funcionalizado.

[28] Os catalisadores Ziegler-Natta aqui utilizados são bem conhecidos na indústria. Os catalisadores de Ziegler-Natta na forma mais simples consistem de pelo menos um composto organometálico. O metal do componente de metal de transição é um metal selecionado dos Grupos 4, 5, 6, 7, 8, 9 e/ou 10 da Tabela Periódica dos Elementos, como publicado em "*Chemical and Engineering News*", 63(5), 27, 1985. Neste formato, os grupos são numerados de 1 a 18. Exemplos de tais metais de transição são o titânio, o zircônio, o vanádio, o cromo, o manganês, o ferro, o cobalto, o níquel e outros, e as misturas destes. Em uma forma de realização preferida, o metal de transição é selecionado do grupo que consiste de titânio, zircônio, vanádio e cromo, e em uma forma de realização ainda mais preferida, o metal de transição é o titânio. O catalisador de Ziegler-Natta pode opcionalmente

conter magnésio e/ou cloro. Tais catalisadores que contêm magnésio e cloro podem ser preparados por qualquer maneira conhecida na técnica.

[29] O co-catalisador pode ser qualquer composto organometálico, ou suas misturas, que possam ativar o componente de metal de transição em um catalisador de Ziegler Natta na polimerização das olefinas. Em particular, o composto co-catalisador organometálico que é reagido com o componente de metal de transição contém um metal selecionado dos Grupos 1, 2, 11, 12, 13 e/ou 14 da Tabela Periódica dos Elementos descrita acima. Exemplos de tais metais são o lítio, magnésio, cobre, zinco, boro, silício e outros, ou misturas destes.

[30] Tipicamente, o co-catalisador é um composto organoalumínio tal como, por exemplo, o timetilalumínio e o trietilalumínio.

[31] Além disso, pode ser adicionado aos catalisadores de Ziegler-Natta qualquer doador de elétrons interno. O composto doador de elétrons interno pode ser selecionado do grupo consistindo de éteres, tioéteres, ésteres, tioésteres, aminas, amidas, cetonas, nitrilas, fosfinas, silanos, anidridos ácidos, haletos ácidos, amidas ácidas, aldeídos e derivados de ácidos orgânicos. Os doadores de elétrons internos também incluem compostos contendo de 1 a 50 átomos de carbono e de 1 a 30 heteroátomos de um elemento, ou misturas destes, selecionados dos grupos 14, 15, 16 e 17 da Tabela Periódica dos Elementos.

[32] Na realização do processo de polimerização da presente invenção, um doador de elétrons externo pode ser usado. Exemplos de doadores de elétrons externos incluem o tetraidrofurano, o éter dietílico, o éter dipropílico, o éter diisopropílico, éter dibutílico, éter dioctílico, éter terc-butil metílico, óxido de trimetileno e tetraidropirano. O doador de elétrons externo pode ser adicionado ao catalisador pré-formado, ao pré-polímero durante a etapa de pré-polimerização, ao pré-polímero pré-formado e/ou ao meio de polimerização. O doador de elétrons externo pode opcionalmente ser pré-

misturado com o co-catalisador. O doador de elétrons externo pode ser adicionado em qualquer quantidade suficiente para efetuar a produção da poliolefina desejada. O doador de elétrons externo pode ser usado em uma relação molar do doador de elétrons externo para o componente de metal de transição do catalisador de Ziegler-Natta variando de cerca de 0,01:1 a cerca de 100:1. Em outra forma de realização, a relação molar do doador de elétrons externo para o componente de metal de transição varia de cerca de 0,01:1 a cerca de 50:1.

[33] O catalisador de Ziegler-Natta pode ser preparado por qualquer método conhecido na técnica. O catalisador pode estar na forma de uma solução, uma pasta ou um pó seco de circulação livre. A quantidade de catalisador de Ziegler-Natta usado é aquela que seja suficiente para possibilitar a produção da quantidade desejada da poliolefina.

[34] Os catalisadores de metalloceno são bem conhecidos na indústria e consistem tipicamente de um componente de metal de transição e um co-catalisador. O componente de metal de transição tem pelo menos um componente selecionado da ciclopentadienila substituída ou não substituída, pentadienila substituída ou não substituída, pirrol substituído ou não substituído, fosfol substituído ou não substituído, arsol substituído ou não substituído, boratabenzene substituído ou não substituído, e carborano substituído ou não substituído. O metal de transição é selecionado dos Grupos 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 e 10 da Tabela Periódica dos Elementos. Exemplos de tais metais de transição são o titânio, zircônio, háfnio, vanádio, cromo, manganês, ferro, cobalto, níquel, e outros, e misturas destes. Em uma forma de realização, o metal de transição é selecionado dos Grupos 4, 5 ou 6, tais como, por exemplo, o titânio, o zircônio, háfnio, vanádio e cromo, e em ainda outras formas de realização, o metal de transição é o titânio ou o zircônio, ou misturas destes.

[35] O componente co-catalisador do catalisador de metalloceno

pode ser qualquer composto, ou misturas deste, que possa ativar o componente de metal de transição do catalisador de metalloceno na polimerização da olefina. Tipicamente, o co-catalisador é um alquilaluminóxano, tal como, por exemplo, o metilaluminóxano (MAO) e os compostos de boro substituído por arila, tais como, por exemplo, o tris(perfluorofenil)borano e os sais de tetraquis(perfluorofenil)borato.

[36] Existem muitas referências descrevendo os catalisadores de metalloceno em grandes detalhes. Por exemplo, os catalisadores de metalloceno são descritos nas Patentes U.S. nºs 4.564.647; 4.752.597; 5.106.804; 5.132.380; 5.227.440; 5.296.565; 5.324.800; 5.331.071; 5.332.706; 5.350.723; 5.399.635; 5.466.766; 5.468.702; 5.474.962; 5.578.537; e 5.863.853.

[37] Na realização do processo de polimerização da presente invenção, o(s) co-catalisador(es), se utilizado(s), é(são) adicionado(s) ao meio de polimerização em qualquer quantidade suficiente para efetuar a produção da poliolefina desejada. O(s) co-catalisador(es) pode(m) ser usado(s) em uma relação molar de co-catalisador(es) para componente(s) de metal do catalisador de polimerização da olefina variando de cerca de 0,5:1 a cerca de 10000:1. Em outra forma de realização, a relação molar do(s) co-catalisador(es) para o(s) componente(s) de metal varia de cerca de 0,5:1 a cerca de 1000:1.

[38] Na realização do processo de polimerização da presente invenção, um éter pode ser usado para reduzir a carga eletrostática no meio de polimerização. Exemplos de éteres incluem o tetraidrofurano, o éter dietílico, éter dipropílico, éter diisopropílico, éter dibutílico, éter dioctílico, éter terc-butil metílico, óxido de trimetileno e tetraidropirano. O éter pode ser adicionado ao catalisador pré-formado, ao pré-polímero durante a etapa de pré-polimerização, ao pré-polímero pré-formado, e/ou ao meio de polimerização. O éter pode, opcionalmente, ser pré-misturado com o co-

catalisador quando utilizado. O éter é adicionado em qualquer quantidade suficiente para reduzir a carga eletrostática no meio de polimerização a um nível mais baixo do que deveria ocorrer no mesmo processo de polimerização na ausência do éter. O éter pode ser usado em uma relação molar do composto para o componente de metal do catalisador da polimerização da olefina variando de cerca de 0,001:1 a cerca de 100:1. Em outra forma de realização, a relação molar do éter para o componente de metal varia de cerca de 0,01:1 a cerca de 50:1.

[39] Na realização do processo de polimerização da presente invenção, um hidrocarboneto halogenado pode ser adicionado ao meio de polimerização em qualquer quantidade suficiente para efetuar a produção da poliolefina desejada. Típicos de tais hidrocarbonetos halogenados são o mono-halogênio e o poli-halogênio alifático substituído saturado ou insaturado, alicíclico, ou hidrocarbonetos aromáticos tendo de 1 a 12 átomos de carbono. Hidrocarbonetos halogenados de exemplos para uso no processo da presente invenção incluem o diclorometano, clorofórmio, tetracloreto de carbono, clorofluorometano, clorodifluorometano, diclorodifluorometano, fluorodiclorometano, clorotrifluorometano, fluorotriclorometano e 1,2-dicloroetano. O hidrocarboneto halogenado pode ser usado em uma relação molar de hidrocarboneto halogenado para o componente de metal do catalisador da polimerização da olefina, variando de cerca de 0,001:1 a cerca de 100:1. Em outra forma de realização, a relação molar do hidrocarboneto halogenado para o componente de metal varia de cerca de 0,001:1 a cerca de 10:1.

[40] O peso molecular da poliolefina produzida pela presente invenção pode ser controlado de qualquer forma conhecida, por exemplo pelo uso de hidrogênio. O controle do peso molecular do polietileno, por exemplo, pode ser evidenciado por um aumento no índice de fusão (I_2) do polímero quando a relação molar do hidrogênio para o etileno no meio de

polimerização seja aumentado.

[41] Qualquer aditivo convencional pode ser adicionado às poliolefinas obtidas pela presente invenção. Exemplos dos aditivos incluem os agentes de nucleação, estabilizadores de calor, antioxidantes do tipo de fenol, do tipo de enxofre e do tipo de fósforo, lubrificantes, agentes antiestáticos, dispersantes, inibidores dos danos do cobre, agentes de neutralização, agentes espumantes, plastificadores, agentes anti-espuma, retardadores de chama, agentes de reticulação, melhoradores do fluxo tais como os peróxidos, absorvedores de luz ultravioleta, estabilizadores da luz, estabilizadores do intemperismo, melhoradores da resistência à solda, agentes de escorregamento, agentes anti-bloqueio, agentes antiturbulência, corantes, pigmentos, óleos naturais, óleos sintéticos, ceras, enchedores e ingredientes de borracha.

[42] As poliolefinas, particularmente os polietilenos da presente invenção, podem ser preparados em películas por qualquer técnica conhecida na prática. Por exemplo, as películas podem ser produzidas pelas bem conhecidas técnicas de película de fundição, película de assopro e de revestimento por extrusão.

[43] Além disso, as poliolefinas, particularmente os polietilenos, podem ser fabricados em outros artigos de fabricação, tais como artigos moldados, por qualquer das técnicas bem conhecidas.

[44] Esta invenção pode ser ainda ilustrada pelos seguintes exemplos das suas formas de realização preferidas, embora fique entendido que estes exemplos são incluídos meramente para fins de ilustração e não limitam o escopo da invenção.

EXEMPLOS

Exemplo Comparativo 1

[45] Por 17 dias, um reator comercial de leito fluidizado de polimerização de etileno foi operado sem nenhuma esfera. O desenvolvimento

foi conduzido sob condições de polimerização típicas sob todos os pontos de vista, precedidas pela entrada manipulada no reator de modo a remover todo o material (pó solto, aglomerados etc.) da grade e destapar quaisquer orifícios de grade tampados. Três diferentes grades de reator de polietileno foram produzidas (Índice de Fusão / Densidade - 0,5 MI / 0,9160 g/cm³, 1,0 MI / 0,9190 g/cm³, e 0,6 MI / 0,9250 g/cm³).

[46] O desenvolvimento foi caracterizado pelo alcance da “grade TIs” em temperatura muito baixa (termopares internos perto do nível da grade, com encravamento sendo um sinal de movimento dos aglomerados), mas a “perambulação” da grade T1 severa experimentada, um fenômeno no qual estes termopares desenvolvem consideravelmente mais frio do que o esperado (por causa dos padrões de fluxo anormais do gás de entrada frio). Este tipo de comportamento da grade T1 de “perambulação” tem resultado estar associado particularmente com a formação polimérica sobre a superfície da grade e a superfície da parede vizinha ao redor do perímetro da grade.

[47] No 18º dia, o reator foi desligado para manutenção anteriormente programada.

[48] A grade do reator foi inspecionada no 19º dia, e observou-se ter uma camada espessa de polímero [(1” a 4”) 2,54 cm a 10,16 cm] formada sobre aproximadamente 70 % da grade, bem como uma formação sobre a superfície da parede vizinha. Nenhum aglomerado livre foi encontrado. A formação polimérica foi removida com alguma dificuldade, porque ela havia aderido firmemente às superfícies do reator.

Exemplo 1

[49] Por 16 dias, o mesmo reator do Exemplo Comparativo 1 foi operado com 10 esferas substancialmente esféricas e 7 aglomerados intencionalmente colocados sobre a grade antes da partida. Cinco esferas de 8” e cinco de 10” (20 cm s 25 cm) foram usadas; os aglomerados foram de tamanho semelhante e tinham uma forma geralmente arredondada. As esferas

foram feitas de polietileno de baixa densidade linear tendo um índice de fusão de 0,5 e uma densidade de 0,926 g/cm³. As esferas pesavam de 9 a 18 libras (4 a 8 kg) cada.

[50] Esta operação foi semelhante à operação realizada no Exemplo Comparativo 1, realizando-se as mesmas 3 fórmulas de polietileno na mesma ordem. A operação foi caracterizada por alcançar temperatura muito leve da grade Tls (interpretada como sendo devida à presença e ao movimento destas esferas) e nenhuma perambulação da grade Tl.

[51] O reator foi desligado no 16º dia a fim de se realizar a manutenção sobre um filtro tampado.

[52] Na entrada do reator no 17º dia, 10 esferas e 5 aglomerados foram encontrados intactos (2 aglomerados aparentemente fragmentados que saíram através do sistema de saída). A grade e a parede vizinha ficaram completamente livres de qualquer formação, com apenas uma quantidade muito pequena [faixa de 1” a 2” (2,54 cm a 5,08 cm) de largura] de formação sendo encontrada na “fenda” em que a grade encontra a parede do reator, em uma área muito pequena para as esferas tocarem.

[53] A invenção foi descrita em detalhes com referência particular às suas formas de realização preferidas, mas será entendido que variações e modificações poderão ser efetuadas dentro do espírito e escopo da invenção.

REIVINDICAÇÕES

1. Processo para polimerizar uma ou mais olefinas em um reator de leito fluidizado contendo uma grade de distribuição de gás, caracterizado pelo fato de que compreende:

introduzir uma ou mais esferas de limpeza no reator acima da grade de distribuição de gás, e

realizar a polimerização de olefinas na presença das referidas esferas de limpeza,

em que as esferas de limpeza são inertes, não fluidificáveis e lateralmente móveis sob condições de polimerização e permanecem na grade durante a polimerização.

2. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que as referidas olefinas compreendem etileno.

3. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que as referidas olefinas compreendem etileno e uma ou mais α -olefinas C_3 - C_{10} .

4. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que as referidas esferas de limpeza são substancialmente esféricas.

5. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que compreende introduzir duas ou mais esferas de limpeza no reator, e referidas esferas de limpeza têm diferentes conformações, tamanhos, ou ambos.

6. Uso de esferas de limpeza em um processo como definido na reivindicação 1, caracterizado pelo fato de ser para prevenir ou reduzir aglomeração e/ou acúmulo de polímeros sobre ou ao redor de uma grade de distribuição de gás em um reator de leito fluidizado.

7. Uso de acordo com a reivindicação 6, caracterizado pelo fato de que referidas esferas de limpeza são substancialmente esféricas.

8. Uso de acordo com a reivindicação 6, caracterizado pelo fato de que compreende introduzir duas ou mais esferas de limpeza no reator, e referidas esferas de limpeza têm diferentes conformações, tamanhos, ou ambos.

9. Uso de acordo com a reivindicação 6, caracterizado pelo fato de que as referidas esferas de limpeza são produzidas de madeira, metal, plástico, cerâmica, ou combinações destes.