

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

(21) PI 0808362-2 A2



(22) Data de Depósito: 11/02/2008
(43) Data da Publicação: 01/07/2014
(RPI 2269)

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

(54) Título: MÉTODOS E DISPOSITIVO PARA
POLIMERIZAÇÃO.

(57) Resumo:

(30) Prioridade Unionista: 06/03/2007 US 60/905,274

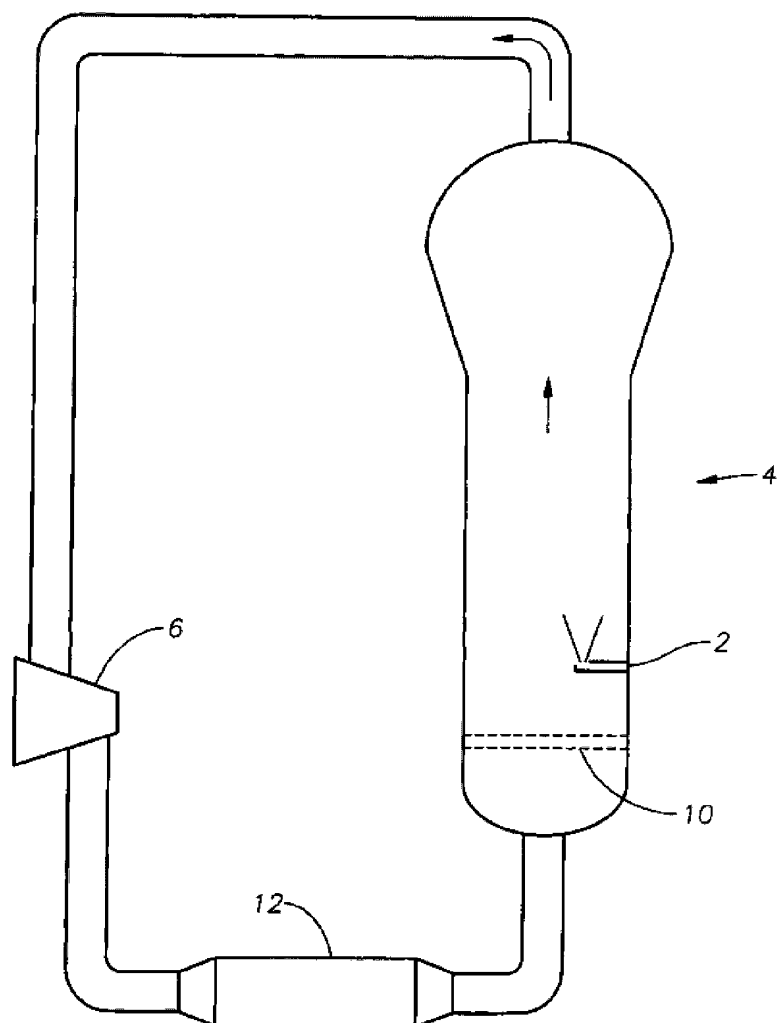
(73) Titular(es): Univation Technologies, LLC.

(72) Inventor(es): Agapios K. Agapiou, David F. Hussein, David Michael Glowczwski, Edward F. Smith, Gary D. Mohr, Keith W. Trapp, Kevin B. Stavens, Michael E. Muhle, Michael E. Sieloff, Ted A. Powell, Zerong Lin

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

(86) Pedido Internacional: PCT US2008001780 de
11/02/2008

(87) Publicação Internacional: WO 2008/108913de
12/09/2008



Relatório Descritivo da Patente de Invenção para **"MÉTODOS E DISPOSITIVOS PARA POLIMERIZAÇÃO"**.

REFERÊNCIA CRUZADA PARA PEDIDOS RELACIONADOS

5 Este pedido reivindica o benefício do Nº de Série U.S. 60/905.274, depositado em 06 de março de 2007, do qual a revelação é aqui incorporada integralmente, por referência.

Campo da invenção

10 Esta revelação está relacionada, de forma geral, a um processo para polimerização de olefina(s). A invenção está particularmente relacionada a métodos de polimerizar olefinas na presença de um catalisador propenso a formar lâminas, e métodos de, e dispositivos para tratar reator de polimerização de fase gasosa usado para polimerizar olefinas.

Antecedentes

15 A polimerização em fase gasosa de monômeros, por exemplo, monômeros de olefina, pode ser propensa a formar "lâminas" nas paredes do tanque do reator, particularmente com certos tipos de catalisadores. Formar lâmina se refere à aderência do catalisador fundido e partículas de resina às paredes ou domo de um reator. As lâminas variam amplamente em tamanho. As lâminas podem ser de 6,35 a 12,70 mm de espessura (1/4 a 20 1/2 polegada) e podem ser de uns poucos centímetros até vários metros de extensão. Elas podem ter uma largura de 7 cm (3 polegadas) a mais de 46 cm (18 polegadas). As lâminas podem ter um núcleo composto de polímero fundido, que é orientado na direção do comprimento das lâminas, e suas superfícies são cobertas com resina granular que se fundiu ao núcleo. As 25 bordas das lâminas frequentemente têm uma aparência peluda dos filamentos do polímero fundido. A formação de lâmina rapidamente entope os sistemas de descarga dos produtos e/ou interrompe a fluidização, levando a necessidade de interrupções caras e demoradas.

30 Os processos de fase gasosa têm-se verificado ser particularmente propensos a formação de lâminas quando da produção de polímeros com o uso de catalisadores Ziegler-Natta, particularmente catalisadores Ziegler-Natta Tipo III e Tipo IV, certos sistemas catalisadores bimodais, e siste-

mas catalisadores contendo compostos catalisadores metallocenos. Embora os catalisadores metallocenos produzam polímeros com características únicas, eles também apresentam novos desafios relativamente aos sistemas de polimerização tradicionais, em particular, o controle de formação de lâmina no reator.

Existe uma correlação entre a formação de lâmina no reator e a presença de excesso de cargas estáticas, sejam positivas ou negativas, dentro do reator durante a polimerização (ver, por exemplo, Patentes U.S. Nºs 4.803.251 e 5.391.657). Isto é evidenciado por mudanças repentinas nos níveis de estática seguidos de perto por desvios na temperatura nas paredes do reator. Quando os níveis de carga estática nas partículas de catalisador e resina excedem níveis críticos, as forças eletrostáticas direcionam as partículas para as paredes metálicas aterradas do reator. A residência destas partículas nas paredes do reator facilita o derretimento devido às temperaturas elevadas e fusão de partículas. Na sequência deste, o rompimento nos padrões de fluidização geralmente fica evidente, tal como, por exemplo, interrupção da alimentação de catalisador, entupimento do sistema de descarga do produto, e a ocorrência de aglomerados fundidos ("lâminas") no produto.

Tem-se verificado que a presença de revestimento de polímero na superfície interior das paredes do reator, no exemplo, as superfícies em contato com o leito de polimerização, é desejável para reduzir a tendência de um reator de fase gasosa a formar lâminas. Sem ser limitado pela teoria, acredita-se que a presença de certos revestimentos de paredes do reator, por exemplo, um revestimento de polímero de peso molecular alto, inibe a formação de áreas localizadas de acumulação de carga eletrostática na superfície da parede do reator. Sem ser limitado pela teoria, adicionalmente se acredita que áreas localizadas de acumulação de carga eletrostática contribuem para a formação de lâminas.

Certos compostos de cromo ajudam na formação de um revestimento de peso molecular alto que pode ser efetivo na redução de formação de cargas nas paredes do reator e impedindo a formação de lâminas. Por

exemplo, as Patentes U.S. N°s 4.523.311, 4.792.592, e 4.876.320 revelam métodos de redução de formação de lâminas em um reator de leito fluidizado pela introdução de um composto contendo cromo, dentro do reator antes da polimerização e reação do cromo para formar o revestimento de peso molecular alto nas paredes do reator. Uma classe particular de compostos de cromo útil neste método é a dos cromocenos, tal como bis(ciclopentadienil) cromo.

Duas técnicas comumente usadas para tratamento ou retratamento de sistemas de reação envolvem a preparação da parede (para sistemas de reação existentes isto exigiu a remoção da cobertura de polímero ruim ou contaminado) e a criação de uma nova camada de polímero *in situ*. A primeira destas técnicas de tratamento é um método de tratamento de cromoceno (ver, por exemplo, Patentes U.S. N°s 4.532.311, 4.792.592, e 4.876.320). Com este método, as paredes do tanque do reator são limpas, por exemplo, por jateamento de areia, então o reator é tratado para formar um novo revestimento de peso molecular alto. Para os reatores existentes, a limpeza remove qualquer polímero, incluindo polímero contaminado, das paredes do reator. O reator então é vedado e purgado com nitrogênio. Uma solução de catalisador, por exemplo, cromoceno, é injetada dentro do reator e circulada por um longo período de tempo. O catalisador deposita-se na parede do reator. O catalisador depositado é oxidado e então o reator é aberto para limpeza. Após a limpeza, é adicionado etileno ao reator, e o catalisador reage com o etileno para formar um novo polímero de revestimento. Após o novo revestimento de polímero ser formado, o produto inicial tem que ser monitorado de perto pela possibilidade de vários problemas de qualidade que podem surgir durante a produção inicial, devido à presença de areia ou concentrado líquido de partículas de catalisador que podem permanecer no sistema de reação após o tratamento. Estes métodos tipicamente usam uma mistura de composto contendo cromo. Geralmente acredita-se que, a concentração de composto contendo cromo no solvente inerte não é crítico para o processo, mas é selecionado para garantir que o composto contendo cromo seja completamente dissolvido no solvente. Uma solução contendo apro-

ximadamente 6 a 8 por cento em peso de cromoceno em tolueno é tipicamente usada.

O segundo método de tratamento, uma técnica de retratamento, envolve hidro-jateamento nas paredes do reator. Neste processo, a camada polimérica contaminada é removida com um jato de água de alta pressão (por exemplo, hidro-jateamento). O reator é seco, purgado com nitrogênio e reiniciado. A última etapa de reinício emprega a produção de um produto polímero a concentrações relativamente altas de hidrogênio para assim produzir um material de alto índice de derretimento (por exemplo, $MI \geq 10$) que é menos propenso a formação de lâminas e prontamente deposita-se na parede do reator para formar um novo polímero de revestimento. Os métodos da técnica anterior provaram ser efetivos para algum grau e com alguns sistemas catalisadores.

O polímero de revestimento formado nas paredes do reator em contato com o leito fluidizado durante a operação normal (referenciado aqui como parede da seção do leito) é tipicamente de aproximadamente 1 a aproximadamente 10 mils (0,025 a aproximadamente 0,25 milímetros (mm) em espessura. Como usado aqui, um mil se refere a 0,0254 mm (0,001 polegadas). Além disso, o revestimento de polímero não é de espessura uniforme ao longo da parede da seção do leito. Sem ser limitado pela teoria, acredita-se que os métodos correntes não fornecem um revestimento de polímero liso na parede da seção do leito porque o cromo não é depositado uniformemente na parede da seção do leito. Ainda adicionalmente, também se acredita que uma quantidade significativa do cromo depositado pode ser desativado antes de reagir com um monômero para formar o revestimento de polímero. É teorizado que a natureza relativamente fina e irregular dos revestimentos de polímero da tecnologia corrente podem limitar a eficácia do revestimento de polímero na prevenção da formação de lâminas, e pode reduzir a vida afetiva do revestimento de polímero.

Além disso, com os métodos correntes, também pode ser necessário operar o sistema de polimerização em sistemas catalisadores que são menos propensos a formação de lâminas, por exemplo, sistemas catali-

sadores não-metalocenos. Isto pode resultar em problemas no fornecimento do produto.

Ainda adicionalmente, verificou-se que quando usando os métodos da técnica anterior para tratar um reator, o reator tem que ser periodicamente retratado, pois o revestimento de polímero se degrada ao longo do tempo. O tempo entre tratamentos varia dependendo da eficácia do último tratamento, dos produtos produzidos, do tipo de catalisador, e de uma quantidade de outros fatores.

Com referência a Técnica Anterior da figura 1, o depósito de cromo nas superfícies interiores do reator de polimerização é tipicamente feito pela injeção de uma solução que contém cromoceno através de um dos pontos de injeção de catalisador **2** do reator **4**. A solução pode ser injetada através de um único tubo direto, ou pode ser injetado através de um único tubo com um bico vaporizador localizado no fim do tubo. Um inerte, tal como nitrogênio, é circulado por todo o reator **4** pelo compressor de ciclo **6** ao mesmo tempo em que a solução é lentamente injetada por um período de tempo, pelo menos uma a três horas, e pode durar até oito horas. O sistema de reação então circula a mistura por um período de aproximadamente 20 horas. Neste método, verificou-se que o nível de cromo depositado na parede da seção do leito é significativamente menor do que o nível de cromo depositado na extremidade do fundo no fundo da placa. Assim, o método preferencialmente deposita o cromo na placa do distribuidor **10** e em várias partes do sistema reator que não a parede da seção do leito, tal como o compressor de ciclo **6**, e o resfriador de ciclo **12**. O cromo depositado na placa do distribuidor **10** e outras partes do sistema de reação pelo método da técnica anterior tipicamente tem que ser limpo antes da reação do cromo para formar o revestimento de polímero.

Devido à limpeza do excesso de cromo das várias partes do sistema de reação antes de formar o revestimento, o sistema de reação é aberto para o ar antes de o revestimento ser reagido com um monômero. Antes de abrir e limpar o reator, o cromo é oxidado pela exposição a um nível relativamente baixo de oxigênio (por exemplo, aproximadamente 100 ppmv).

Sem ser limitado pela teoria, acredita-se que oxidação adicional do cromo ocorre quando o sistema de reação é aberto para o ar. Ainda adicionalmente, é teorizado que a exposição ao ar resulta em excesso de oxidação do cromo e uma baixa atividade do cromo quando da formação do revestimento de polímero.

Outras referências de antecedentes incluem as Patentes U.S. N°s 3.449.062, 3.539.293, 4.460.330, 6.335.402; Publicações de Solicitações de Patentes Americanas N° 2002/026018; e WO 1997/49771, WO 2004/029098.

Assim é desejável desenvolver uma melhoria para um método para polimerização de alfa-olefinas na presença de catalisador propenso a formação de lâminas. Também é desejável fornecer um método de tratamento de um reator de polimerização de leito fluidizado de fase gasosa para preferencialmente depositar um composto contendo cromo nas paredes da seção do leito do reator, e formar um revestimento de peso molecular alto nas paredes da seção de leito do reator que seja mais grossa e mais uniforme. Também é desejável fornecer um aparelho para distribuir eficazmente um tratamento para as paredes da seção do leito de um reator de polimerização de leito fluidizado de fase gasosa.

SUMÁRIO

Em uma classe das modalidades, a corrente invenção fornece uma melhoria em um método para a polimerização de alfa-olefinas em um reator de leito fluidizado na presença de um catalisador que pode causar a formação de lâminas durante a polimerização, pela manutenção de uma carga elétrica estática no reator no local da possível formação de lâminas abaixo dos níveis de voltagem estática que poderiam de outro modo causar a formação de lâminas, pela introdução de um composto contendo cromo dentro do reator de leito fluidizado de tal maneira que no contato com as superfícies do reator o cromo no composto contendo cromo está presente em um estado de valência de 2 a 3, a melhoria compreende formar um revestimento de polímero de peso molecular alto maior do que aproximadamente 10 mils (0,25 mm) de espessura em uma parede da seção do leito do reator

de leito fluidizado.

Em uma das modalidades, o revestimento de polímero de peso molecular alto é maior do que aproximadamente 10 mils (0,25 mm) de espessura em realmente todas as partes da parede da seção do leito.

5 Em outra modalidade, o revestimento de polímero de peso molecular alto é maior do que aproximadamente 20 mils (0,51 mm) de espessura em realmente todas as partes da parede da seção do leito.

 Em ainda outra modalidade, o revestimento de polímero de peso molecular alto tem uma média de espessura maior do que aproximadamente
10 10 mils (0,25 mm) na parede da seção do leito.

 Em ainda outra modalidade, o revestimento de polímero de peso molecular alto tem uma média de espessura maior do que aproximadamente 20 mils (0,51 mm) na parede da seção do leito.

 Em uma modalidade, o revestimento de polímero de peso molecular alto tem um decaimento de carga maior do que aproximadamente 150 volts em realmente todas as partes da parede da seção do leito.

 Em outra modalidade, o revestimento de polímero de peso molecular alto entre 0,3 e 2,4 metros acima da placa do distribuidor tem um decaimento de carga maior do que aproximadamente 1.000 volts.

20 Em uma modalidade, uma superfície da parede da seção do leito compreende mais do que aproximadamente 0,3% de cromo em realmente todas as partes da parede da seção do leito.

 Outra classe de modalidades fornece uma melhoria em um método para a polimerização de uma alfa-olefina em um reator de leito fluidizado na presença de um catalisador que pode causar a formação de lâminas durante a polimerização, por manter uma carga elétrica estática no reator no local da possível formação de lâmina, abaixo dos níveis de voltagem estática que poderiam de outro modo causar a formação de lâminas pela introdução de composto contendo cromo dentro do reator de leito fluidizado ta tal forma
25 que ao contatar as superfícies do reator, o cromo no composto contendo cromo está presente em um estado de valência de 2 a 3, a melhoria que
30 compreende a introdução do composto contendo cromo dentro do reator de

leito fluidizado através de uma pluralidade de dispositivos de injeção localizados dentro do reator de leito fluidizado e na proximidade de uma seção inferior da parede da seção do leito do reator de leito fluidizado.

Em uma modalidade, o composto contendo cromo é introduzido dentro do reator de leito fluidizado por um período de tempo de menos do que aproximadamente 1 hora.

Em outra modalidade, o gás não-reativo é circulado por todo o reator de leito fluidizado por menos do que aproximadamente 5 horas após a introdução do composto contendo cromo.

Em ainda outra modalidade, o gás não-reativo é circulado por menos do que aproximadamente 2 horas após a introdução do composto contendo cromo.

Em ainda outra modalidade, o cromo preferencialmente é depositado na parede da seção do leito do reator de leito fluidizado.

Uma modalidade adicional compreende a etapa de oxidação do cromo depositado pela adição de oxigênio e circulação por menos do que 2 horas.

Em outra modalidade, o oxigênio é adicionado em uma quantidade estequiométrica com a quantidade de cromo introduzida.

Em uma modalidade em que o cromo é depositado na parede da seção do leito do reator de leito fluidizado, o método adicionalmente compreende a etapa de oxidar o cromo depositado pela adição de oxigênio em uma quantidade realmente estequiométrica com o cromo.

Outra modalidade, adicionalmente compreende a etapa de reação do cromo com o etileno para formar um revestimento de polímero de peso molecular alto, em que a reação ocorre após a etapa de oxidação e antes da abertura do reator de leito fluidizado, e em que nenhum leito fluidizado está presente durante a etapa de reação.

Ainda outra modalidade, adicionalmente compreende a etapa de produzir um produto polímero baseado em metaloceno após formar o revestimento de polímero de peso molecular alto, sem a produção de um produto polímero baseado em não-metaloceno antes de produzir o produto polímero

baseado em metalloceno.

Outra classe de modalidades, fornece um método para tratar um reator de leito fluidizado para reduzir a formação de lâminas durante a polimerização de poliolefinas na presença de um catalisador que pode causar a
5 formação de lâminas, o método compreende as etapas de: (a) introduzir um composto contendo cromo dentro de um reator de leito fluidizado em uma pluralidade de locais na proximidade de uma seção inferior de uma parede da seção do leito do reator de leito fluidizado, em que o composto contendo cromo é contatado com a parede da seção do leito; e (b) formar um revesti-
10 mento de polímero de peso molecular alto na parede da seção do leito.

Em outra modalidade, o cromo é preferencialmente depositado na parede da seção do leito do reator de leito fluidizado.

Em ainda outra modalidade, o método adicionalmente compreende a etapa de oxidação do cromo após o composto de cromo ser introdu-
15 zido e antes de formar o revestimento de polímero de peso molecular alto, e em que o revestimento de polímero de peso molecular alto é formado pela reação do cromo com etileno.

Em ainda outra modalidade, a etapa de formação do revestimen- to de polímero de peso molecular alto ocorre antes da abertura do reator de
20 leito fluidizado, e nenhum leito fluidizado está presente durante a etapa de formação.

Em ainda outra modalidade, o composto contendo cromo é in- troduzido dentro do reator de leito fluidizado por um período de tempo de
25 menos do que aproximadamente 1 hora e o método adicionalmente compre- ende a etapa de circular um gás não-reativo por todo o reator de leito fluidi- zado por um segundo período de tempo após a introdução do composto con- tendo cromo, em que o segundo período de tempo é de menos do que apro- ximadamente 5 horas.

Em ainda outra modalidade, o segundo período de tempo é me-
30 nor do que aproximadamente 2 horas.

Em uma modalidade, a etapa de oxidação é completada em me- nos do que aproximadamente 2 horas.

Em ainda outra modalidade, a concentração de oxigênio durante a oxidação é menor do que aproximadamente 200 ppmv.

Em ainda outra modalidade, a concentração de oxigênio durante a oxidação é menor do que aproximadamente 100 ppmv.

5 Em uma modalidade, o método adicionalmente compreende a etapa de desativação de um cocatalisador pela alimentação de CO_2 ao reator de leito fluidizado.

10 Em outra modalidade, o método adicionalmente compreende a etapa de polimento do revestimento de polímero de peso molecular alto na parede da seção do leito após a etapa de formação.

Em uma modalidade, um produto polímero baseado em metaloceno é produzido após a formação do revestimento de polímero de peso molecular alto sem a produção de um produto polímero baseado em não-metaloceno antes de produzir o produto polímero baseado em metaloceno.

15 Outra classe de modalidades fornece um dispositivo para tratar um reator de leito fluidizado que compreende uma pluralidade de dispositivos de injeção localizados dentro de um reator de leito fluidizado, em que os dispositivos injetores são posicionados na proximidade de uma seção inferior de uma seção de leito da parede do reator de leito fluidizado, e os dispositivos
20 injetores são orientados para contatar um fluido de tratamento com a parede da seção do leito.

Em uma modalidade, a pluralidade de dispositivos injetores é orientada a um ângulo de aproximadamente 40 até aproximadamente 50 graus de um plano horizontal, e a pluralidade de dispositivos injetores é orientada no plano horizontal a um ângulo interno de aproximadamente 40 a 50
25 graus da tangente a parede da seção do leito.

Em outra modalidade, o tamanho da corda entre cada um da pluralidade de dispositivos injetores é aproximadamente 1,5 a 1,9 metros, a pluralidade de dispositivos injetores é posicionada a aproximadamente 0,15
30 a aproximadamente 1,0 metros acima de uma placa de distribuidor, a pluralidade de dispositivos injetores é posicionada aproximadamente 0,10 a aproximadamente 0,50 metros da parede da seção do leito, e a pluralidade de

dispositivos de injeção tem um ângulo de vaporização de aproximadamente 100 a aproximadamente 120 graus.

Em ainda outra modalidade, a pluralidade de dispositivos injetores é posicionada aproximadamente 0,40 a aproximadamente 0,60 metros
5 acima da placa de distribuidor.

Em ainda outra modalidade, a pluralidade de dispositivos injetores é posicionada aproximadamente 0,10 a aproximadamente 0,20 metros da parede da seção do leito.

Breve descrição das figuras

10 A figura 1 é um diagrama esquemático de um reator de fase gasosa da técnica anterior e seu equipamento auxiliar que mostra um dispositivo de injeção de tratamento.

A figura 2 é um diagrama esquemático de um sistema para introduzir um fluido de tratamento dentro de um reator de leito fluidizado.

15 A figura 3 é uma vista superior que mostra a orientação de uma pluralidade de dispositivos injetores localizados dentro de um reator de leito fluidizado.

Descrição detalhada da invenção

Antes de revelar e descrever os presentes compostos, compo-
20 nentes, composições, e/ou métodos, deve ser entendido que a menos que indicado em contrário, esta invenção não está limitada a compostos, componentes, composições, reagentes, condições de reagente, ligante, estruturas metaloceno, ou afins, específicos, como tal podem variar a menos que especificado em contrário. Também deve ser entendido que a terminologia usada
25 aqui tem o propósito de descrever apenas modalidades particulares e não se pretende que seja limitante.

Também deve ser observado que, como usado nas especificações e reivindicações em anexo, as formas singulares de "um", "uma", "a" e "o" incluem os plurais referentes a menos que especificado em contrário.
30 Assim, por exemplo, a referência a "um grupo residual" como em um grupo funcional "substituído com um grupo residual" inclui mais do que um grupo residual, tal que o grupo funcional pode ser substituído por dois ou mais de

tais grupos. Similarmente, referências a "um átomo halogênio" como em um grupo funcional "substituído por um átomo halogênio" inclui mais do que um átomo halogênio, tal que o grupo funcional pode ser substituído por dois ou mais átomos halogênios, referências a "um substituinte" incluem um ou mais substituintes, referências a "um ligante" incluem um ou mais ligantes, e afins.

Uma classe de modalidades fornece uma melhoria em um método para a polimerização de uma alfa-olefina em um reator de leito fluidizado na presença de um catalisador que pode causar a formação de lâminas durante a polimerização, pela manutenção da carga elétrica estática dentro do reator no local da possível formação de lâmina abaixo dos níveis de voltagem estática que poderiam de outro modo, causar a formação de lâminas, pela introdução de um composto contendo cromo dentro do reator de leito fluidizado de tal forma contate as superfícies do reator, o cromo no composto contendo cromo sendo presente em um estado de valência de 2 a 3. Especificamente, o método compreende a formação de um revestimento de polímero de peso molecular alto maior do que aproximadamente 10 mils (0,25 mm) de espessura na parede da seção do leito do reator de leito fluidizado.

Como usado aqui, "revestimento de polímero de peso molecular alto" se refere a um revestimento que compreende pelo menos 25 % em peso de uma fração de polímero insolúvel e uma fração de polímero solúvel que tem pelo menos 10 % em peso de polímeros (baseado no peso total do revestimento de polímero de peso molecular alto) que exibem um peso molecular como medido pela alta temperatura GPC (com o uso de um solvente tricloro benzeno a 150°C, amostra preparada a 160°C por 2 horas, mantida em micro-ondas a 175°C por 2 horas) de pelo menos um milhão de Dáltons ou maior.

Os métodos para a polimerização de uma alfa-olefina em um reator de leito fluidizado na presença de um catalisador que pode causar a formação de lâmina durante a polimerização, pela manutenção da carga elétrica estática no reator no local da possível formação de lâmina abaixo dos níveis de voltagem estática que poderiam de outro modo causar a formação de lâmina pela introdução de um composto contendo cromo dentro do reator

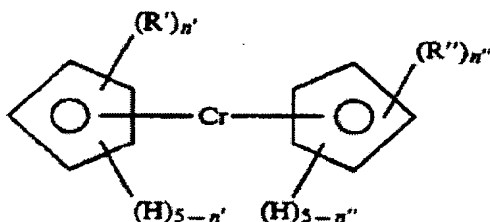
de leito fluidizado, de forma que contate as superfícies do reator são discutidos nas Patentes U.S. Nºs 4.532.311, 4.792.592, e 4.876.320. Estes métodos estabelecem o tratamento das paredes do tanque do reator antes do começo da rotina de polimerização com o composto contendo cromo em que o cromo é presente no reator a uma valência de 2 a 3. De acordo com este método, a formação de lâminas durante a rotina de polimerização é realmente reduzida e em alguns casos inteiramente eliminada.

Em geral, o tratamento, por exemplo, um composto contendo cromo, é introduzido dentro do reator para a rotina de polimerização e pode ser introduzido de qualquer maneira tal que as superfícies, particularmente as paredes do reator, sejam contatadas com o tratamento. Em qualquer uma das modalidades descritas aqui, o sistema de reação de polimerização pode ser purgado com um gás não-reativo, tal como nitrogênio, e o gás não-reativo pode ser circulado por todo o reator durante o tratamento. Enquanto o gás não-reativo está sendo circulado um tratamento, por exemplo, um composto contendo cromo, é introduzido no reator. O tratamento contata as superfícies no sistema de reação durante a circulação. O tratamento é executado por tempo suficiente para obter o resultado desejado, tipicamente algumas horas até alguns dias. Após o tratamento, o reator é limpo. Após a limpeza, o reator está pronto para começar a polimerização.

Um leito de resina pode ser empregado para ajudar na distribuição de um composto contendo cromo nas paredes do reator. Este leito (junto com outro leito esfoliante após o procedimento de limpeza pós-tratamento) tem que ser disposto como um material de refugo. Entretanto, em qualquer das modalidades descritas aqui, pode não haver leito de resina presente quando se alimenta o reator de leito fluidizado com o fluido de tratamento, ou quando da formação do revestimento de polímero de peso molecular alto. Em uma classe de modalidades, este método proporciona uma vantagem sobre a técnica anterior porque não há necessidade de dispor pelo menos um dos leitos de resina contaminada (por exemplo, um leito contaminado com cromo).

Em qualquer das modalidades descritas aqui, o tratamento pode

compreender um composto contendo cromo. Além disso, em qualquer das modalidades descritas aqui, o cromo pode estar presente no reator a uma valência positiva 2 ou 3 (o cromo pode ser alimentado em uma valência 2 a 3 ou convertido a uma valência 2 a 3 após ser introduzido). Os compostos
 5 podem incluir, mas não estão limitados a, compostos bis(ciclopentadienil) cromo(II) que têm a seguinte fórmula:



onde R' e R'' podem ser o mesmo ou diferente C₁ a C₂₀ inclusive, radicais hidrocarboneto, e n' e n'' podem ser o mesmo ou diferentes inteiros de 0 a 5, inclusive. Os radicais hidrocarbonetos R' e R'' podem ser saturados ou insa-
 10 turados, e podem incluir radicais alifático, alicíclico, e aromático tais como radicais metila, etila, propila, butila, pentila, ciclopentila, ciclohexila, alila, fenila e naftila. Outros compostos específicos que podem ser adequados incluem acetato de cromo ou crômico, nitrato crômico, acetato de cromo ou crômico, clorido de cromo ou crômico, bromido de cromo ou crômico, fluorido de
 15 cromo ou crômico, sulfato de cromo ou crômico, e catalisadores de polimerização produzidos de compostos de cromo onde o cromo pode estar presente nos estados de valência positiva 2 ou 3.

Qualquer das modalidades descritas aqui, pode injetar um composto contendo cromo que contenha aproximadamente 1 a aproximadamen-
 20 te 8 por cento em peso (% em peso) de cromo dissolvido em um solvente inerte, baseado no peso total do tratamento. Em outras modalidades, a mistura pode conter menos do que aproximadamente 6% em peso, ou menos do que aproximadamente 5% em peso de composto contendo cromo em um solvente inerte, baseado no peso total do tratamento. Um solvente inerte que
 25 pode ser usado é o tolueno. Sem ser limitado pela teoria, acredita-se que a mistura de menor concentração fornece uma melhor distribuição dos compostos contendo cromo para a seção da parede devido ao maior volume de

solução disponível para vaporizar na parede, e devido à menor concentração manter a solubilidade em temperaturas mais frias (os cilindros de solução tipicamente são expostos a temperatura ambiente).

A quantidade de composto de cromo utilizado no processo deveria ser suficiente para efetuar o resultado desejado, e a quantidade pode ser determinada sem experimentação indevida. Em qualquer uma das modalidades descritas aqui, a quantidade de composto de cromo dentro do reator de leito fluidizado pode ser de aproximadamente $0,015 \text{ kgs/m}^2$ ($0,0031 \text{ lbs/m}^2$) de composto contendo cromo, por metro quadrado de área de superfície a ser tratada. Em outras modalidades, pode ser introduzido mais do que aproximadamente $0,018 \text{ kgs/m}^2$ ($0,0037 \text{ lbs/m}^2$) de composto contendo cromo. Em ainda outras modalidades pode ser introduzido mais do que aproximadamente $0,022 \text{ kgs/m}^2$ ($0,0045 \text{ lbs/m}^2$) de composto contendo cromo, por metro quadrado de superfície no reator de leito fluidizado. Em ainda outras modalidades, pode ser introduzido aproximadamente $0,018$ a $0,022 \text{ kgs/m}^2$ ($0,0037$ a $0,0045 \text{ lbs/ft}^2$) de composto contendo cromo. Como usado aqui, a área de superfície a ser tratada se refere à área de superfície da seção cilíndrica acima da placa, seção expandida, e extremidade superior do reator de leito fluidizado. (Ver, por exemplo, a figura 1).

O revestimento de polímero de peso molecular alto formado é tipicamente um revestimento limpo de polímero, que é formado quando o cromo depositado nas superfícies interiores do reator é reagido com um monômero, por exemplo, etileno. A reação pode acontecer na presença do monômero e um removedor de impurezas ("poison scavenger)/cocatalisador, por exemplo, um alumínio alquila tal como um trietilalumínio (TEAL).

Surpreendentemente, o revestimento de peso molecular alto da corrente invenção é mais espesso e mais uniformemente distribuído do que os métodos da técnica anterior. Em qualquer das modalidades descritas aqui, o revestimento de polímero de peso molecular alto pode ser maior do que aproximadamente 10 mils ($0,010$ polegadas ou $0,25 \text{ mm}$) de espessura na parede da seção do leito do reator de leito fluidizado, e pode ser maior do que aproximadamente 10 mils ($0,25 \text{ mm}$) de espessura em realmente todas

as partes da parede da seção do leito. Em outras modalidades, o revestimento de polímero de peso molecular alto pode ser maior do que aproximadamente 20 mils (0,51 mm) de espessura na parede da seção do leito do reator de leito fluidizado, e pode ser maior do que aproximadamente 20 mils (0,51 mm) de espessura em realmente todas as partes da parede da seção do leito. Como usado aqui, "parede da seção do leito" se refere às porções e paredes internas do reator de leito fluidizado que estão em contato com o leito fluidizado durante a operação normal. Em um típico reator de leito fluidizado com uma seção contínua cilíndrica e uma seção expandida, a parede da seção do leito é aquela parte da seção cilíndrica contínua do reator de leito fluidizado a partir da placa do distribuidor até a seção expandida. Em qualquer das modalidades descritas aqui, a parede da seção do leito também pode incluir partes da parede interna da seção expandida, particularmente nas partes inferiores da seção expandida. Como usado aqui, "realmente todas as partes" de uma superfície se refere a grandemente, mas não necessariamente toda, a superfície referenciada. Isto significa que quando "realmente todas as partes da parede da seção do leito" são referenciadas, a característica (espessura do revestimento, conteúdo de cromo, ou outro parâmetro) será verificado grandemente na maioria dos pontos da parede da seção do leito, mas não necessariamente em todos os pontos da parede.

O sucesso da formação do revestimento de polímero de peso molecular alto também pode ser avaliado pela medição da espessura média do revestimento na parede da seção do leito. Assim, em qualquer uma das modalidades descritas aqui, o revestimento de polímero de peso molecular alto formado na parede da seção do leito do reator de leito fluidizado pode ter uma espessura média maior do que aproximadamente 10 mils (0,25 mm), maior do que aproximadamente 20 mils (0,51 mm), maior do que aproximadamente 25 mils (0,64 mm), ou mesmo maior do que 30 mils (0,76 mm).

Em sistemas de reação de polimerização de fase gasosa, o contato de atrito das partículas de polímero com as paredes do tanque de reação pode contribuir para a formação de lâmina pela transmissão de uma carga elétrica as partículas do polímero. Sem ser limitado pela teoria, acredi-

ta-se que um revestimento de composição similar ao polímero no leito fluido pode reduzir, decrescer, ou evitar o acúmulo de cargas elétricas nas partículas do polímero. Os tanques de reação com revestimento de polímero de peso molecular alto exibem uma tendência reduzida. Ao acumular uma carga elétrica nas partículas do polímero. Ao reduzir-se o acúmulo de carga das partículas do polímero, reduz-se o potencial de formação de lâminas. Sem ser limitado pela teoria, acredita-se que um revestimento de polímero de peso molecular alto nas paredes do reator reduz a criação de cargas e também permite as cargas acumuladas se dissiparem.

O sucesso na formação do revestimento de polímero de peso molecular alto também pode ser avaliado pela medição de como o revestimento de polímero de peso molecular alto resiste à criação, retenção, ou dissipação de cargas elétricas. Qualquer método de avaliar o carregamento, a retenção de carga, e a dissipação de carga pode ser usado para avaliar o revestimento. Um método é medir a performance do decaimento de carga do revestimento de polímero de peso molecular alto. A performance do decaimento de carga mede a taxa que um revestimento dissipa uma carga corona impingida na superfície do revestimento e o nível de carga residual presente na superfície após um período de tempo. Uma deposição de carga corona fornece um meio de simular eventos de carregamento práticos sob condições controladas e predeterminadas da voltagem de superfície inicial e polaridade da carga. A descarga corona ocorre no meio gasoso quando o campo elétrico localizado perto de um corpo excede a voltagem de interrupção elétrica do meio gasoso. Elas usualmente são geradas como um pulso breve de voltagem alta para uma superfície receptora. Os resultados de transferência de carga em uma voltagem inicial alta na superfície receptora. O decaimento do nível de voltagem ao longo do tempo é referenciado como uma curva de decaimento de carga. A curva de decaimento de carga geralmente exhibe um platô de voltagem, após uma queda inicial e rápida da voltagem de superfície. Uma carga residual é a voltagem do platô, medida em um determinado período de tempo após a carga corona ser impingida a superfície. O decaimento de carga de uma superfície pode ser medido por qualquer dispositivo

adequado e disponível comercialmente, por exemplo, um JCI 155 Charge Decay Meter (JCI, Cheltenham, UK). Devido à possibilidade de variação de polaridade, a menos que afirmado em contrário, todas as leituras de voltagem referenciadas aqui são os valores absolutos da voltagem.

5 Assim, como usado aqui, uma "carga residual" ou "decaimento de carga" são os valores absolutos na superfície de um revestimento após uma voltagem corona aplicada à superfície ser parcialmente dissipada. Pode ser desejável normalizar as leituras de decaimento de carga para uma espessura de revestimento-padrão, particularmente quando se trata com re-

10 vestimentos de 10 mils (0,25 mm) ou menos de espessura. Assim, em qualquer das modalidades descritas aqui, as leituras de voltagem podem ser normalizadas para uma espessura de revestimento de 10 mils (0,25 mm). A leitura de voltagem tipicamente é tomada em um período de tempo, por exemplo, 300 segundos após a voltagem corona ser aplicada que é tempo

15 suficiente para a voltagem se estabilizar a um grau (alcançar um platô perceptível). A leitura de carga residual pode ser tomada com qualquer instrumento adequado, por exemplo, um JCI Charge Decay Meter. A voltagem de descarga corona pode variar dependendo do instrumento de teste. Em qualquer das modalidades descritas aqui, a voltagem corona aplicada pode ser

20 entre aproximadamente -10.000 e aproximadamente +10.000 volts. Em qualquer das modalidades descritas aqui, a leitura de carga residual pode ser tomada 300 segundos após a voltagem corona ser aplicada. As leituras de voltagem podem ser normalizadas para uma espessura de 10 mils (0,25 mm) com o uso da seguinte equação:

25
$$\text{Carga Normalizada} = \text{Carga Real} \times (10/T)^n \text{ onde}$$

$T =$ espessura real do revestimento em mils, e n é tipicamente entre 0,5 e 1,5.

Em qualquer das modalidades descritas aqui, o revestimento de peso molecular alto na parede da seção do leito do reator de leito fluidizado

30 pode ter um decaimento de carga maior do que aproximadamente 150 volts, e pode ser maior do que aproximadamente 400 volts. Em outras modalidades, o revestimento de polímero de peso molecular alto pode ter um decai-

mento de carga maior do que aproximadamente 150 volts em realmente todas as partes da parede da seção do leito, e podem ser maiores do que 400 volts em realmente todas as partes da parede da seção do leito. Em ainda outras modalidades, o revestimento de polímero de peso molecular alto entre 0,3 e 2,4 metros acima da placa do distribuidor pode ter um decaimento de carga maior do que aproximadamente 1.000 volts, e pode ser maior do que aproximadamente 1.200 volts.

Outro método de avaliar a distribuição de cromo nas paredes do reator é medir a quantidade de cromo presente em diferentes superfícies no reator de leito fluidizado. Para medir o cromo presente, uma amostra de superfície de interesse, tal como um talão posicionado no reator, um anteparo tampando um bico, um duto, ou outra seção de amostra pode ser removida e analisada após o cromo ser depositado. Alternativamente, um medidor de raios X fluorescente portátil pode ser usado para medir os níveis de cromo na superfície dentro do reator de cama fluidizada. Por exemplo, um Niton XLt 00 Series Alloy Analyzer, que analisa o conteúdo de um metal pela análise da superfície do metal, pode ser posicionado na parede e tomadas as medições do conteúdo da liga. O analisador pode ser colocado no "Modo de Teste Químico de Todas as Ligas". As leituras de cromo discutidas aqui incluem o cromo detectado em ambos os metais das paredes do reator, por exemplo, A516 Grade 70 liga de aço carbono, e no revestimento de polímero de peso molecular alto da parede do reator. Portanto, como usado aqui, uma leitura de 2,5% de liga, por exemplo, cromo, significa que a superfície da parede de metal contém uma quantidade de liga equivalente a um metal feito com 2,5% por peso da liga no metal. Em qualquer das modalidades descritas aqui, a superfície da parede da seção do leito pode ter uma leitura de conteúdo de liga maior do que aproximadamente 0,3% de cromo na superfície de realmente todas as partes das paredes da seção do leito. Em outras modalidades, a superfície da parede da seção do leito dá uma leitura de conteúdo de liga maior do que aproximadamente 0,3 até aproximada mente 2,5% de cromo.

Uma classe de modalidades fornece uma melhoria em um méto-

do para a polimerização de uma alfa-olefina em um reator de cama fluidizada na presença de um catalisador propenso a causar a formação de lâminas durante a polimerização, pela manutenção de uma carga elétrica estática no reator no local da possível formação de lâminas, abaixo dos níveis de voltagem estática que poderiam, de outro modo, causar a formação de lâminas pela introdução de um composto contendo cromo, dentro do reator de leito fluidizado de tal maneira que no contato com as superfícies do reator, o cromo no composto contendo cromo está presente em um estado de valência de 2 a 3. A melhoria a este método inclui introduzir o composto contendo cromo dentro do reator de leito fluidizado através de uma pluralidade de dispositivos de injeção localizados dentro do reator de leito fluidizado e próximo a seção inferior de parede da seção do leito do reator de leito fluidizado.

Outra classe de modalidades fornece um método para tratar o reator de leito fluidizado para reduzir a formação de lâminas durante a polimerização de uma ou mais poliolefinas na presença de um catalisador propenso a causar a formação de lâminas, o método compreende as etapas de: introduzir um composto contendo cromo dentro de um reator de leito fluidizado em uma pluralidade de locais próximo de uma seção inferior de uma parede da seção do leito do reator de leito fluidizado, em que o composto contendo cromo é contatado com a parede da seção do leito; e formar um revestimento de polímero de peso molecular alto na parede da seção do leito. Em qualquer das modalidades descritas aqui, o cromo pode estar presente no composto contendo cromo em um estado de valência de 2 a 3.

Recursos de Injeção

Os recursos de injeção são descritos aqui com referência a injetar um composto contendo cromo, entretanto, qualquer tratamento pode ser injetado usando os recursos de injeção descritos. Para maximizar a deposição de composto contendo cromo na parede na primeira passagem pelo reator, o recurso de injeção proporciona a introdução de composto contendo cromo em uma pluralidade de locais. Em qualquer das modalidades descritas aqui, o composto contendo cromo pode ser injetado através de uma pluralidade de dispositivos de injeção dentro do reator de leito fluidizado. Para

obter bom contato na primeira passagem da solução contendo cloro em toda a extensão das paredes da seção do leito, o composto contendo cromo pode ser introduzido em uma pluralidade de locais de tal maneira que crie um redemoinho, névoa contendo cromo que se move para cima da parede do reator. Em qualquer das modalidades descritas aqui, os dispositivos injetores, por exemplo, bicos vaporizadores, podem ser espaçados equidistantes ao redor da circunferência do reator. Com referência a figura 2, os dispositivos de injeção **200** podem ser fixados a tubulação **202** que se desloca pelo encaixes do anteparo **204** para cilindros individuais de mistura contendo cromo **206a-e**. O sistema de injeção pode ser construído dentro do reator após o reator ser limpo, por exemplo, por jateamento de areia, na preparação para o tratamento.

Ainda referente à figura 2, o composto contendo cromo pode ser introduzido em uma pluralidade de localizações próximas a uma seção inferior de uma parede da seção do leito **208** do reator de leito fluidizado. Para os propósitos desta especificação, as localizações são consideradas próximas a parede da seção do leito **208** se elas estão perto o suficiente, tal que o dispositivo de injeção particular selecionado e a taxa de fluxo usada distribui eficazmente o composto contendo cromo diretamente nas seções do leito da parede por gotículas que realmente contatam a paredes da seção do leito. Em qualquer das modalidades descritas aqui, o composto contendo cromo pode ser introduzido, por exemplo, por bico vaporizador, em um local que é localizado a uma distância "A" **210** de uma parede, em que "A" **210** pode ser aproximadamente 0,10 a aproximadamente 0,50 metros. Em outras modalidades, "A" **210** pode ser aproximadamente 0,10 a aproximadamente 0,2 metros, e pode ser aproximadamente 0,12 metros.

Como usado aqui, a seção inferior da parede da seção do leito **208** se refere aos primeiros 2,5 metros do reator de leito fluidizado em que o leito fluidizado contata as paredes do reator. Em um reator de fase gasosa contendo uma placa de distribuidor **212**, estes são os 2,5 metros acima da placa do distribuidor **212**. Em qualquer das modalidades descritas aqui, o composto contendo cromo pode ser introduzido aproximadamente 0,15 a

aproximadamente 2,0 metros acima da placa do distribuidor, aproximadamente 0,15 a aproximadamente 1,0 metro acima da placa do distribuidor, aproximadamente 0,4 a aproximadamente 0,6 metros acima da placa do distribuidor, ou aproximadamente 0,5 metros acima da placa do distribuidor.

5 Com referência à figura 3, em qualquer uma das modalidades, uma pluralidade de dispositivos injetores **300** pode ser usado para introduzir o composto contendo cromo, e os dispositivos injetores **300** podem apontar em uma direção tangente a parede do reator **302** angulada internamente a partir da tangente a parede **304** a um ângulo θ **306**, e angulado 40 a 50° acima a partir da horizontal para facilitar um redemoinho, névoa contendo cromo movendo-se para cima da parede do reator. Em qualquer das modalidades descritas aqui, o ângulo θ **306** pode ser entre aproximadamente 40 a aproximadamente 50°. Em outras modalidades, os pontos de dispositivos injetores em uma direção tangente a parede do reator **302** angulada 45-50° internamente a partir tangente a parede **304**, e angulada aproximadamente 45° acima a partir da horizontal.

Qualquer dispositivo injetor que facilite a dispersão da mistura de solvente composto/inerte contendo cromo é adequada para uso com a corrente invenção. Testes para simular as condições do reator durante a injeção podem ser conduzidos para ajudar a facilitar a seleção dos dispositivos injetores. Em qualquer das modalidades descritas aqui, os dispositivos injetores podem ser bicos vaporizadores, por exemplo, 110°Vjet Nozzles (modelo H1/4VV11006 fornecido pela Spraying Systems Company). Uma pressão diferencial (DP) de bico de 275 kPa (2,75 BAR) pode ser usada para obter uma taxa de fluxo de 2 kg/min através dos 110°V-jet Nozzles.

Com referência novamente à figura 3, o espaçamento da pluralidade de localizações para introduzir o composto contendo cromo depende do diâmetro do reator de cama fluidizada tratado, no posicionamento dos dispositivos injetores, e o ângulo de vaporização dos dispositivos injetores. Os dispositivos injetores podem ser posicionados para garantir que as partes inferiores das paredes da seção do leito **302** sejam diretamente impactadas com a vaporização a partir dos dispositivos injetores realmente em toda a

volta da circunferência do reator. Além disso, os dispositivos de injeção podem ser posicionados para minimizar qualquer sobreposição nas formas vaporizadas. Em qualquer das modalidades descritas aqui, os dispositivos injetores podem ser dispositivos vaporizadores, por exemplo, bicos vaporizadores que tem um ângulo de vaporização **310** de aproximadamente 100 a 120 graus, e podem ser posicionados tal que um tamanho de corda **308** entre cada um dos dispositivos injetores seja aproximadamente 1,5 a aproximadamente 1,9 metros.

Em qualquer das modalidades descritas aqui, uma pluralidade de dispositivos injetores pode ser fornecida em que os dispositivos injetores: têm um ângulo de vaporização **310** de aproximadamente 100 a 120 graus; são posicionados tal que um tamanho de corda **308** entre cada um da pluralidade de dispositivos injetores seja aproximadamente 1,5 a aproximadamente 1,9 metros; são angulados 40 a 50° (ângulo θ **306**) internamente a partir da tangente a parede **304**; e são angulados 40-50° acima a partir da horizontal. Em outras modalidades, os dispositivos injetores podem ser localizados aproximadamente 0,4 a 0,6 metros acima da placa do distribuidor.

Antes de introduzir um composto contendo cromo dentro do reator, o sistema pode ser preparado para o tratamento. As preparações podem incluir: remover os tipis (dispositivos que previnem o fluxo de retorno da resina acima dos furos na placa distribuidora) fixados; limpeza, por exemplo, por jateamento de areia, na seção expandida, domo, paredes do reator, placa distribuidora, e extremidade do fundo; limpeza, por exemplo, por hidrojateamento, a tubulação de ciclo gás para remover crosta de polímeros; instalar equipamento injetor; e quaisquer outros requerimentos necessários a proteção de componentes específicos tais como foles de expansão, válvulas, e venturis de fluxo.

Em qualquer das modalidades descritas aqui, o fluido de tratamento, por exemplo, um composto contendo cromo é introduzido dentro do reator de leito fluidizado pela injeção do fluido por um período de tempo definido que é menor do que aquele usado na técnica anterior. O período de tempo de injeção depende dos dispositivos injetores selecionados, do posi-

cionamento dos dispositivos injetores, e da mistura de composto contendo cromo e solvente inerte. Um período de tempo ótimo para a injeção pode ser determinado. As características do vaporizador dos dispositivos de injeção podem requerer uma taxa de fluxo específica para cada dispositivo injetor para fornecer um padrão de fluxo ótimo. O período de tempo então depende da taxa de fluxo requerida para o dispositivo injetor selecionado, a quantidade de composto contendo cromo a ser injetada, a quantidade de dispositivos injetores selecionada, e a quantidade de dispositivos injetores usados ao mesmo tempo. Em qualquer das modalidades, a mistura do composto contendo cromo e solvente inerte pode ser introduzida através de um dispositivo injetor de cada vez, ou pode ser injetada através de pelo menos dois dispositivos injetores por vez. Em outras modalidades, o composto contendo cromo pode ser introduzido dentro do reator de leito fluidizado por um primeiro período de tempo de menos do que 1 hora, ou pode ser introduzido por um primeiro período de tempo de aproximadamente 15 a aproximadamente 30 minutos.

Durante e depois do tempo em que o composto contendo cromo é introduzido dentro do reator de leito fluidizado, um gás não-reativo é circulado por todo o reator. Após o composto contendo cromo ser introduzido, a circulação continua por um segundo período de tempo durante o qual o composto contendo cromo é disperso sobre e depositado nas paredes da seção do leito. Em uma classe de modalidades, a corrente invenção propicia a deposição mais rápida do composto contendo cromo das paredes da seção do leito, portanto o segundo período de tempo é menor quando comparado aos trabalhos anteriores. Sem ser limitado pela teoria, acredita-se que devido a o composto contendo cromo ser contatado diretamente com as paredes da seção do leito, uma parte significativa do cromo é depositado nas paredes da seção do leito em uma primeira passagem por todo o reator. Inversamente, os trabalhos passados geralmente injetavam os compostos de cromo na seção do centro do reator e dependem do gás circulante para transportar o composto contendo cromo para as paredes da seção do leito sem ser limitado pela teoria. Acredita-se que quando se usa método da téc-

nica anterior uma quantidade significativa de composto contendo cromo tem que viajar ao redor da volta do sistema de reação antes de ser depositada nas paredes da seção do leito, particularmente a parte inferior das paredes da seção do leito. Porque o composto contendo cromo tem que viajar ao redor da volta do sistema de reação, o método circula por um período de tempo estendido, tipicamente aproximadamente 20 horas.

Assim, em qualquer das modalidades descritas aqui, o gás não-reativo pode circular por todo o reator de leito fluidizado por um segundo período de tempo após a introdução do composto contendo cromo, em que o segundo período de tempo é menor do que aproximadamente 5 horas, menor do que aproximadamente 2 horas, ou menor do que aproximadamente 1 hora. Em qualquer das modalidades descritas aqui, a circulação pode ser executada a aproximadamente 80 até 90°C a uma velocidade do ciclo gás ("CGV", também referenciado como velocidade superficial do gás ou "SGV") de aproximadamente 0,35 a aproximadamente 0,45 metros/segundo. A CGV como usada aqui é um fluxo volumétrico do fluxo de fluidização do ciclo gás dividido pela área da seção transversal da seção do leito fluido. Além disso, em qualquer das modalidades descritas aqui, nenhum escape pode ser tomado do sistema de reação durante o período de circulação.

Em qualquer das modalidades descritas aqui, o cromo pode ser preferencialmente depositado na parede da seção do leito do reator de leito fluidizado preferencialmente a superfícies na volta de reação, tal como a tubulação de ciclo, compressor de ciclo, resfriador de ciclo, e fundo da placa distribuidora. Sem ser limitado pela teoria, acredita-se que isto é porque o composto contendo cromo é diretamente contatado com as paredes da seção do leito. Seguindo o segundo período de tempo em que o composto contendo cromo é circulado, o cromo pode ser "oxidado" pela injeção de oxigênio dentro do sistema de reação antes de formar o revestimento de polímero de peso molecular alto e enquanto o gás não-reativo continua a circular. Durante a "etapa de oxidação", o cromo é reagido com oxigênio, substituindo um dos ciclopentadienos e oxidando o cromo. Então para a polimerização, um cocatalisador, tal como trietilalumínio (TEAL) reduz o cromo de volta ao

estado de valência desejado, por exemplo, um estado de valência positivo de 2 a 3. Surpreendentemente foi descoberto que pela minimização da exposição ao oxigênio, ambos o nível e a duração, a atividade do cromo é mantida em níveis altos e o tempo para limpar o solvente inerte é reduzido.

- 5 A atividade mais alta do cromo resulta na formação de um revestimento de polímero de peso molecular alto surpreendentemente espesso por um período de tempo menor quando o catalisador é reagido com um monômero.

Em qualquer das modalidades descritas aqui, a etapa de oxigenação pode ser completada em menos de aproximadamente 2 horas, ou
10 menos de aproximadamente 1 hora. Como usado aqui, a etapa de oxidação é considerada completa após a quantidade pretendida de oxigênio ser alimentada no reator e o período pretendido de exposição ao oxigênio ter expirado.

Este uso do termo "completa" não pretende significar que a oxigenação está quimicamente completa, ou que todo o cromo presente foi oxidado.
15

Em qualquer das modalidades descritas aqui, a quantidade de oxigênio adicionado ao reator pode ser limitada pela limitação da quantidade de oxigênio adicionado a uma quantidade realmente estequiométrica ao cromo introduzido dentro do reator de leito fluidizado. Em ainda outras modalidades, a quantidade de oxigênio adicionado ao reator pode ser limitada pela limitação da concentração de oxigênio no reator a menos do que aproximadamente 200 partes por milhão por volume (ppmv), ou menos do que aproximadamente 100 ppmv. Em ainda outras modalidades, a quantidade de oxigênio adicionada pode ser menos do que aproximadamente 100 ppmv, e o tempo da etapa de oxidação é de menos do que aproximadamente 1 hora. Em modalidades adicionais, a etapa de oxidação pode ser completada sem escape de qualquer gás não-reativo do sistema de reação para prevenir a liberação de cromo não-oxidado do sistema de reação.
20
25

30 Em qualquer das modalidades descritas aqui, é adicionado 1,0 Kg de ar por Kg de cromo injetado. O ar pode ser fornecido cilindros de ar aspirado pressurizado (1 cilindro tipicamente contém aproximadamente 10

Kgs de ar). Em outras modalidades, uma quantidade inicial de ar pode ser adicionada ao reator, um analisador convencional pode medir o nível de oxigênio no reator, e então pode ser adicionado ar adicional, incrementalmente até uma leitura do analisador de aproximadamente 100 ppmv ser obtida. Em
5 ainda outras modalidades, a etapa de oxidação pode ser conduzida enquanto circula-se o gás não-reativo a uma CGV de aproximadamente 0,35 a aproximadamente 0,45 metros/segundo e uma temperatura de aproximadamente 80 a 90°C.

Em uma classe de modalidades, o método proporciona uma melhoria adicional pela reação do cromo depositado e oxidado para formar um
10 revestimento de polímero de peso molecular alto antes de abrir o reator de leito fluidizado para limpeza. De acordo com os métodos da técnica anterior, o sistema de reação é limpo para remover o excesso de cromo depositado nas superfícies da tubulação de ciclo, compressor de ciclo, resfriador de ciclo, e/ou placa distribuidora antes do cromo ser reagido para formar o revestimento de polímero de peso molecular alto. Sem ser limitado pela teoria,
15 acredita-se que isto é requerido porque o método da técnica anterior circula uma quantidade significativa de cromo através do ciclo de reação, e o revestimento de polímero de peso molecular alto é difícil de remover uma vez formado. A corrente invenção permite a formação do revestimento de polímero de peso molecular alto antes do sistema de reação ser limpo porque uma parte significativa está depositada preferencialmente nas paredes da seção do leito, enquanto o revestimento de polímero formado nos componentes do sistema de reação que não a paredes da seção do leito podem ser reduzidas.
20 Assim, em uma classe de modalidades, o cromo é reagido com um monômero, por exemplo, etileno, para formar um revestimento de polímero de peso molecular alto, depois de o cromo ser oxidado e antes da abertura do reator de leito fluidizado para limpeza.

Em qualquer das modalidades descritas aqui, o nível de oxigênio
30 e solvente inerte pode ser reduzido purgando o sistema de reação antes de o cromo ser reagido com o monômero. Por exemplo, o reator de leito fluidizado pode ser purgado para menos do que aproximadamente 1 ppmv de

oxigênio e menos do que aproximadamente 100 ppmv de solvente inerte antes de o cromo ser reagido com o monômero.

Em qualquer das modalidades descritas aqui, o cromo oxidado pode ser reagido com um monômero, por exemplo, etileno, para formar o

5 revestimento de polímero de peso molecular alto. Em outras modalidades, o cromo pode ser reagido com o monômero na presença de um cocatalisador para formar o revestimento de polímero de peso molecular alto. Durante a etapa de reação, o sistema de reação pode ser primeiro aquecido para aproximadamente 80 a 90°C e a pressão (neste ponto gás não-reativo) pode ser

10 estabelecido a aproximadamente 500 kPa (5 BARG) após a purgação estar completa. A seguir o monômero pode ser alimentado para estabelecer aproximadamente (4 BARG (400 kPa) de pressão parcial do monômero. Em qualquer das modalidades descritas aqui, pode ser maior do que aproximadamente (4 BARG) (400 kPa) de monômero no reator antes de introduzir o

15 cocatalisador para evitar que o cocatalisador reaja com o cromo na ausência do monômero, o que se considera que reduz a efetividade da polimerização do cromo. O cocatalisador, por exemplo, um composto organometálico, tal como, trietilalumínio (TEAL), pode ser alimentado a uma taxa uniforme por aproximadamente um período de 60 minutos. A pressão do reator e a pressão

20 parcial do monômero tipicamente caem durante a injeção de cocatalisador e o período de reação, devido a várias purgações do sistema rotineiramente alimentadas ao sistema de reação. Em qualquer das modalidades descritas aqui, o período de alimentação pode ser completado sem tomar um escape do reator. Em qualquer das modalidades descritas aqui, a pressão

25 parcial do monômero, por exemplo, etileno, pode ser aproximadamente 5 até aproximadamente 2000 kPa (5 até aproximadamente 20 BARRA) durante a etapa de reação. Em outras modalidades, os fluxos de alimentação dentro do sistema de reação (purgações de monômero e inerte) são balanceados tal que 100% do cocatalisador é carregado antes da pressão total do

30 reator alcançar um nível permitido máximo (que pode requerer escape), e antes de a pressão parcial do monômero alcançar aproximadamente 1000 kPa (10 bara).

A quantidade de cocatalisador alimentada pode (opcionalmente, em ordem de prioridade): fornecer TEAL suficiente para ativar pelo menos aproximadamente 75% do cromo introduzido no reator de leito fluidizado; ser limitado para garantir que qualquer filme de cocatalisador líquido nas paredes do reator vaporize no ponto médio (com uma base no tempo) da etapa de reação; garantir que não ocorrerá falta de TEAL antes de aproximadamente 5 até aproximadamente 15 horas, ou aproximadamente 10 horas, antes do fim da etapa de reação (depende da carga de cocatalisador, taxa de escape, e níveis de impureza); e proporcionar um resíduo mínimo de cocatalisador no fim da etapa de reação. Em qualquer das modalidades descritas aqui, o cocatalisador pode ser um composto organometálico, tal como, TEAL, e a quantidade de cocatalisador alimentada pode ser de aproximadamente 0,5 até aproximadamente 4,0 quilogramas de TEAL por quilograma de cromoceno introduzido no reator de leito fluidizado. Em outras modalidades, cocatalisador pode ser TEAL, e a quantidade de cocatalisador alimentada pode ser de aproximadamente 1,0 até 2,0 quilogramas de TEAL por quilograma de cromoceno introduzido no reator de leito fluidizado.

O escape excessivo do reator, e os níveis de impureza no sistema de reação e alimentações do sistema, podem mudar a relação efetiva de cocatalisador/cromo. Para uma quantidade fixa de alimentação de cocatalisador, o cocatalisador é eficazmente removido do sistema pelo escape e por reação com venenos. Por exemplo, o escape resulta em uma perda de cocatalisador com o gás do escape, e assim fica menos cocatalisador ativo disponível para reagir com o cromo depositado. A relação efetiva cocatalisador/cromo é diminuída pela perda de cocatalisador, e a atividade do catalisador pode cair. Assim, em qualquer das modalidades descritas aqui, a quantidade de cocatalisador introduzida dentro do reator de leito fluidizado pode ser ajustada por grande quantidade de impurezas alimentadas e/ou grandes taxas de escape. Para os propósitos desta aplicação, um nível de impureza de 4 ppmv ou maior é considerado um alto nível de impureza. Uma alta taxa de escape irá depender do tamanho do sistema de reação. Em uma modalidade, em que o sistema de reação é um tanque de reator de 4,9 me-

tros de diâmetro, uma taxa de escape de aproximadamente 1.500 Kgs/hora é uma alta taxa de escape.

Outro método de determinar a quantidade de alimentação de cocatalisador é fixar o nível alimentação de cocatalisador com base na experiência ou após algumas experimentações. Assim, em qualquer das modalidades descritas aqui, podem ser carregados aproximadamente 1,7 a aproximadamente 2,3 Kgs de TEAL por Kg de cromoceno ativo no reator. Em outras modalidades, todas as alimentações no reator compreendem menos do que 2,0 ppm de impurezas. Em ainda outras modalidades, uma taxa de escape de aproximadamente 10% da massa de gás contido no sistema de reação a aproximadamente 80 a 90°C e aproximadamente 1600 a 2000 kPa (16 a 20 BARG) pode ser estabelecida enquanto da formação do revestimento de polímero de peso molecular alto. Além disso, em qualquer das modalidades descritas aqui, a quantidade de TEAL alimentada pode ser controlada tal que não exista líquido substancial TEAL presente em qualquer superfície do reator após aproximadamente 30 horas de reação. Em outras modalidades, realmente todos os cocatalisadores, por exemplo, TEAL, é esgotado após aproximadamente 50 horas de reação.

Após a alimentação de cocatalisador estar completa, a etapa de reação adicionalmente compreende uma etapa infiltração, em que o gás não-reativo e o monômero podem ser circulados por mais do que aproximadamente 40 horas, e pode ser circulado por mais do que 60 horas. Durante a etapa de infiltração, o cromo continua a reagir com o monômero na presença do cocatalisador para formar o revestimento de peso molecular alto. Durante a etapa de infiltração, pode ser requerido o escape do reator para controlar a pressão. Os fluxos dentro do sistema de reação e todos os equipamentos no sistema de reação podem ser minimizados para minimizar a necessidade de escape e assim a perda a perda de cocatalisador do reator de leito fluidizado. Em qualquer das modalidades descritas aqui, o sistema de reação pode ser mantido a aproximadamente 80 a 90°C a uma pressão de aproximadamente 1500 a aproximadamente 2500 kPa (15 a 20 BARG) enquanto o gás não-reativo e o monômero são circulados a uma CGV de aproximadamente

0,6 a 0,7 metros/segundo.

Em qualquer das modalidades descritas aqui, a etapa de infiltração pode ser seguida pela desativação do cocatalisador. O cocatalisador pode ser desativado pela alimentação de dióxido de carbono (CO_2) no reator de leito fluidizado. O CO_2 pode ser alimentado para alcançar uma concentração maior do que aproximadamente 0,5 mol% no reator de leito fluidizado. Além disso, o CO_2 pode ser circulado por pelo menos 1 hora.

Em outras modalidades, o cocatalisador pode ser hidrolisado antes da abertura do reator de leito fluidizado para inspeção e limpeza. Em qualquer das modalidades descritas aqui, o reator de leito fluidizado pode ser hidrolisado pela adição de água ou vapor para alcançar uma concentração maior do que aproximadamente 300 ppmv, ou maior do que aproximadamente 450 ppmv, de água no reator de leito fluidizado e circulado por pelo menos 1 hora.

Após a reagir o cromo para formar o revestimento de polímero de peso molecular alto, o reator de leito fluidizado pode ser aberto para inspeção e limpeza. O cocatalisador pode ser desativado como discutido acima antes de abrir o reator e expô-lo ao ar. Enquanto o reator está aberto, o equipamento injetor pode ser removido, o interior pode ser inspecionado e limpo como necessário, e podem ser feitas medições para assegurar que as superfícies da seção do leito tenham sido tratadas adequadamente. As medições que podem ser feitas incluem medição de decaimento de carga, medições de nível de cromo, ou medições de espessura do revestimento. As paredes da seção do leito, seção expandida, tubulação de ciclo, resfriador de ciclo, e compressor de ciclo podem ser inspecionados e limpos como necessário. As superfícies ásperas podem ser esfregadas ou polidas para propiciar uma parede da seção do leito lisa. Em qualquer das modalidades descritas aqui, a paredes da seção do leito pode ser polida, por exemplo, por esfregação, para propiciar uma parede da seção do leito lisa. Em outras modalidades, a placa distribuidora pode ser limpa, por exemplo, por perfuração e/ou jateamento de areia, para remover muito ou realmente todo o cromo e polímero de peso molecular alto das superfícies. Em outras modalidades, o

tipi fixado, removido antes da introdução do composto contendo cromo pode ser substituído com novos tipos ou defletores de fluxo tipo placa de piso removível durante a etapa de limpeza.

5 Em qualquer das modalidades descritas aqui, uma cama de lavagem pode ser carregada no reator de leito fluidizado, fluidizado, e descarregado seguindo a etapa de limpeza para remover qualquer areia ou outro material contaminante solto deixado no sistema reator durante a etapa de limpeza.

10 Após o reator de leito fluidizado ser limpo, o reator pode ser retornado a rotina de serviço comercial. Uma ampla faixa de produtos polímeros comerciais pode ser produzida imediatamente após o processo de tratamento, e com qualquer família de catalisadores. Por exemplo, um produto baseado em um sistema catalisador de cromo tipo Philips, Um sistema catalisador Ziegler-Natta, ou um sistema catalisador metalloceno pode ser utilizado para produzir produto polímero imediatamente após o tratamento. Antes

15 da corrente invenção, o sistema de reação era operado em um sistema catalisador de cromo ou Ziegler-Natta por um período de pelo menos 14 a 21 dias antes de o sistema de reação poder operar com sucesso em um sistema catalisador metalloceno (devido a problemas de formação de lâmina). Por

20 exemplo, o sistema de reação poderia ser operado em um alto índice de fusão baseado no produto Ziegler-Natta por aproximadamente 21 dias antes de um produto baseado em metalloceno ser produzido. Em qualquer das modalidades descritas aqui, um produto polímero baseado em metalloceno pode ser produzido após a formação do revestimento de polímero de peso

25 molecular alto sem a produção de um produto polímero baseado em não-metalloceno antes de produzir o produto polímero baseado em metalloceno. Em outras palavras, o sistema catalisador metalloceno pode ser utilizado para produzir o primeiro produto de polimerização após o pós-tratamento de limpeza e lavagem do reator com um leito de lavagem.

30 Processo de Polimerização

Modalidades descritas aqui podem ser adequadas para uso em qualquer processo de polimerização que facilite o contato do catalisador com

um monômero ou monômero/comonômero. A corrente invenção pode ser particularmente adequada para uso em um processo de polimerização de leito fluido de fase gasosa. Os processos podem incluir polimerização de leito fluido de fase gasosa de uma ou mais olefinas pelo menos uma das
5 quais sendo etileno (ver, por exemplo, Patentes U.S. N°s 4.543.399, 4.588.790, 5.028.670, 5.317.036, 5.352.749, 5.436.304, 5.462.999, 5.616.661, e 5.668.228).

Outros processos de polimerização, particularmente processos de leito fluido de fase gasosa, podem compreender um ciclo fluido que com-
10 preende uma fase gasosa e uma fase líquida.

O processo desta invenção pode ser direcionado para um processo de polimerização de fase gasosa de um ou mais monômeros de olefinas que tenham de 2 a 30 átomos de carbono, preferencialmente 2 a 12 átomos de carbono, ou 2 a 8 átomos de carbono. A invenção é bem adequada para a polimerização de dois ou mais monômeros de olefinas de etileno,
15 propileno, buteno-1, penteno-1, 4-metil-penteno-1, hexeno-1, octeno-1 e deceno-1.

Outras modalidades úteis no processo podem incluir monômeros etilenicamente insaturados, diolefinas contendo 4 a 18 átomos de carbono, dienos conjugados ou não-conjugados, polienos, vinil monômeros e olefinas
20 cíclicas. Monômeros não-limitantes úteis na invenção podem incluir norborneno, norbornadieno, isobutileno, isopreno, vinilbenzociclobutano, estirenos, estireno alquil-substituído, etilideno norboneno, dicitlopentadieno e ciclopenteno.

Em uma classe de modalidades, um copolímero de etileno pode ser produzido, onde com etileno, um comonômero que tem pelo menos uma alfa-olefina que tem de 3 a 15 átomos de carbono, de 4 a 12 átomos de carbono, ou de 4 a 8 átomos de carbono, podem ser polimerizados em um processo de fase gasosa.
25

A pressão no reator em um processo de fase gasosa pode variar de aproximadamente 690 kPa (100 psig) a aproximadamente 4138 kPa (600 psig), de aproximadamente 1379 kPa (200 psig) a aproximadamente 2759
30

kPa (400 psig), ou de aproximadamente 1724 kPa (250 psig) a aproximadamente 2414 kPa (350 psig).

A temperatura em um processo de fase gasosa durante a etapa de contato pode variar de aproximadamente 30°C a aproximadamente 120°C, aproximadamente 60°C a aproximadamente 115°C, aproximadamente 70°C a aproximadamente 95°C.

Outros processos de fase gasosa contemplados pela invenção podem incluir processos de polimerização de séries ou multiestágio. Processos de fase gasosa, também contemplados pela invenção podem incluir aqueles descritos nas Patentes U.S. N°s. 5.627.242, 5.665.818 e 5.677.375, e Publicações Europeias EP-A- 0 794 200, EP-BI-0 649 992, EP-A-0 802 202 e EP-B-634 421.

A invenção também pode ser direcionada para um processo de polimerização, por exemplo, um processo de polimerização de fase gasosa, para polimerizar propileno sozinho ou com um ou mais monômeros que incluem etileno, e/ou outras olefinas que têm de 4 a 12 átomos de carbono. Os polímeros polipropilenos podem ser produzidos com o uso de particularmente catalisadores metallocenos com ponte como descrito nas Patentes U.S. N°s. 5.296.434 e 5.278.264. Os polímeros baseados em propileno que são produzidos no processo incluem propileno atático, polipropileno isotático, e polipropileno sindiotático. Outros polímeros polipropilenos incluem polipropilenos copolímeros aleatório, bloco ou impacto.

Sistemas Catalisadores

Os sistemas catalisadores utilizados para polimerizar um produto polímero após o tratamento de acordo com a corrente invenção pode ser qualquer sistema catalisador adequado para polimerizar alfa olefinas. Em qualquer das modalidades descritas aqui, o sistema catalisador pode ser um sistema catalisador bimodal. Os compostos catalisadores que podem ser utilizados no sistema catalisador da invenção incluem: grupo 15 contendo compostos metálicos; compostos metallocenos; compostos catalisadores fenóxido; e catalisadores tipo convencional contendo metais de transição. Todas as referências a compostos químicos usadas aqui se referem ao novo

sistema IUPAC de descrição da ciência da química em geral como definida na *Nomenclature of Organic Chemistry*, Oxford: Pergamon Press, 1979; *A Guide to IUPAC Nomenclature of Organic Compounds, Recommendations 1993*, Oxford: Blackwell Scientific Publications, 1993 e *Nomenclature of Inorganic Chemistry, Recommendations 1990*, Oxford: Blackwell Scientific Publications (1990). Um sistema catalisador bimodal pode compreender as composições de catalisadores descritas em, por exemplo, Patentes U.S. N°s. 6.605.675, 6.846.886, 6.956.089, 6.274.684, 6.894.128, 6.534.604, e 6.689.847 e Publicações PCT WO01/30861 e WO02/46243. Os sistemas catalisadores podem adicionalmente incluir um sistema catalisador que compreende um catalisador bisamida suportado (ver, por exemplo, Patente U.S. N° 6.271.325).

Os compostos catalisadores sistemas catalisadores metalloceno úteis na invenção também podem incluir aqueles descritos em, por exemplo, Patentes U.S. N°s 5.064.802, 5.145.819, 5.149.819, 5.243.001, 5.239.002, 5.276.208, 5.296.434, 5.321.106, 5.329.031, 5.304.614, 5.677.401, 5.723.398, 5.753.578, 5.854.363, 5.856.547, 5.858.903, 5.859.158, 5.900.517, 5.939.503 e 5.962.718 e publicações PCT WO 93/08221, WO 93/08199, WO 95/07140, WO 98/11144, WO 98/41530, WO 98/41529, WO 98/46650, WO 99/02540 e WO 99/14221 e publicações Européias EP-A-0 578 838, EP-A-0 638 595, EP-B-0 513 380, EP-A1-0 816 372, EP-A2-0 839 834, EP-B1-0 632 819, EP-B1-0 739 361, EP-B1-0 741 821 e EP-b1-0 757 996.

Os Compostos catalisadores metalloceno que podem ser úteis na invenção incluem compostos metalloceno descritos em, por exemplo, WO 92/00333, WO 94/07928, WO 91/04257, WO 94/03506, WO 96/00244, WO 97/15602 e WO 99/20637, e Patentes U.S. N°s. 5.057.475, 5.096.867, 5.055.438, 5.198.401, 5.227.440 e 5.264.405 e EP-A-0 420 436.

Compostos catalisadores metalloceno podem incluir complexos de Ni^{2+} e Pd^{2+} (ver, por exemplo, Johnson e outros, "New Pd(II)- and Ni(II)-Based Catalysts for Polymerization of Ethylene and α -Olefins", J.Am.Chem. Soc. 1995, 117, 6414-6415 e Johnson e outros, "Copolymerization of Ethylene-

ne and Propylene with Functionalized Vinyl Monomers by Palladium(II) Catalysts", J. Am. Chem. Soc. 1996, 118, 267-268, WO 96/23010, WO 99/02472, Patentes U.S. N°s 5.852.145, 5.866.663 e 5.880.241). Estes complexos também podem ser éter de dialquila adutos, ou produtos de reação
5 alquilados de complexos di-haleto descritos que podem ser ativados para um estado catiônico por ativadores desta invenção descritos abaixo.

Também incluído como um catalisador metaloceno podem estar aqueles baseados em ligando diiminas do Grupo 8 a 10 compostos metálicos (ver, por exemplo, publicações PCT WO 96/23010 e WO 97/48735 e
10 Gibson e outros, Chem. Comm., pags. 849-850 (1998)).

Também é contemplado que os catalisadores metalocenos descritos acima pode incluir seus isômeros estruturais ou óticos ou enantiomérico (isômeros meso e racêmico (ver, por exemplo, Patente U.S. N° 5.852.143) e misturas destes.

15 Catalisadores convencionais de metal de transição são aqueles catalisadores tradicionais Ziegler-Natta e catalisadores de cromo tipo Phillips. Exemplos de catalisadores convencionais de metal de transição são discutidos nas Patentes U.S. N°s 4.115.639, 4.077.904, 4.482.687, 4.564.605, 4.879.359 e 4.960.741. Os compostos de catalisadores de metal
20 de transição convencionais que podem ser usados na presente invenção incluem compostos de metal de transição dos Grupos III a VIII, preferencialmente IVB a VIB da Tabela Periódica de Elementos.

Ainda outros compostos catalisadores e sistemas catalisadores de metal de transição convencionais que podem ser adequados para o uso
25 na presente invenção são revelados nas Patentes U.S. N°s 4.124.532, 4.302.565, 4.302.566, e 5.763.723 e publicações EP-A2 0 416 815 A2 e EP-A1 0 420 436.

Outros catalisadores podem incluir catalisadores catiônicos tais como $AlCl_3$, vanádio, catalisadores de geometria restringida, cobalto, e cata-
30 lisadores de ferro.

Deve ser entendido que enquanto a invenção foi descrita em conjunto com as modalidades específicas dela, a descrição precedente ten-

ciona ilustrar e não limitar o escopo da invenção. Outros aspectos, vantagens e modificações serão visíveis para indivíduos versados na técnica aos quais a invenção pertence.

Portanto, os exemplos seguintes são oferecidos para fornecer a
5 aqueles indivíduos versados na técnica uma revelação e descrição completas de como fazer e usar os compostos da invenção, e não tencionam limitar o escopo daquela que os inventores consideram com sua invenção.

EXEMPLO

Um reator de leito fluidizado de fase gasosa com uma seção expandida cônica foi tratado. A seção contínua do reator tinha um diâmetro
10 interno de aproximadamente 4,9 metros. O reator continha aproximadamente 471 metros quadrados de área de superfície para ser tratada (paredes acima da placa distribuidora, seção expandida, e extremidade de topo). O sistema de reação foi primeiro limpo pela remoção do excesso de polímero
15 como descrito na especificação acima. Um sistema injetor como mostrado na figura 2 que contém dez dispositivos injetores (110° V-jet Nozzles modelo H1/4VV11006 fornecido pela Spraying Systems Company) foi instalado no sistema de reação. A geometria do sistema injetor é sumarizada na Tabela1.

TABELA 1

Sistema de Injeção de Cromoceno					
			Alvo	Máximo	Mínimo
Bicos de solução de Cromo	Quantidade		10	-	8
	Tipo		Vjet 110006	-	-
	Pressão de Injeção	(kPa) (barg)	275 (2,75)	310 (3,1)	240 (2,4)
	Seperação Entre Bicos	(graus)	36	34	38
	Localização para a Parede	(cm)	15	20	10
	Localização para a Placa de Distribuição	(m)	0,5	0,6	0,4
	Orientação Horizontal	(Ângulo interno com a tangente)	47	50	45
	Orientação Vertical	(Ângulo superior com a Horizontal)	45	50	40
Condições do Reator Durante a Injeção	Temperatura	(°C)	80	85	75
	CGV	(m/s)	0,4	0,6	0,35

O sistema de reação foi pressionado com nitrogênio e purgado enquanto circulando até a umidade ficar abaixo de 10 ppmv (partes por milhão em volume) e o oxigênio ficar abaixo de 1 ppmv. Uma solução de cromoceno em tolueno a 5% em peso foi injetada nas condições mostradas na

5 Tabela 1. Durante a injeção, o cromoceno foi alimentado para dez bicos realmente concorrentemente. Um total de 180 kgs de solução de cromoceno (9 kgs de cromoceno ativo) foi injetado em aproximadamente 15 minutos. A solução de cromoceno foi circulada por aproximadamente uma hora após a injeção ser completada. O sistema de reação foi então oxidado por uma hora

10 a 100 ppmv com oxigênio fornecido por cilindros de ar aspirado. A seguir o sistema de reação foi purgado para menos do que 1,0 ppmv de oxigênio e 1,0 ppmv de tolueno. A pressão e temperatura foram ajustadas para aproximadamente 500 kPa (5,0 BARG) e 85°C. O etileno então foi alimentado para estabelecer uma pressão parcial de aproximadamente 400 kPa (4,0 BARG).

15 A seguir, 15 kgs de TEA1 foram alimentados por um período de aproximadamente 190 minutos. O etileno e o TEA1 circulados por aproximadamente 60 horas, enquanto que os fluxos de entrada e escape do sistema de reação foram minimizados. A seguir, CO₂ foi alimentado para estabelecer uma concentração de aproximadamente 0,5 mol% e circulado por aproximadamente

20 60 minutos. Então, o sistema de reação foi hidrolizado a 850 ppmv de água. A seguir, o sistema de reação foi aberto para inspeção, e o compressor foi limpo, resfriador de ciclo trocado, e a placa distribuidora foi jateada com areia. As paredes do reator, seção expandida foram alisadas ("polidas") por esfregação manual.

25 O revestimento de polímero foi inspecionado e verificado estar espesso e uniforme. As medições de espessura do revestimento de polímero de peso molecular alto foram feitas em vários pontos do reator. Foi verificado que as paredes do reator tinham um revestimento de polímero de peso molecular alto com uma espessura média de aproximadamente 24 mils (0,61 mm)

30 e uma espessura mínima maior do que aproximadamente 20 mils (0,51 mm). As leituras a espessura do revestimento de polímero das paredes do reator são mostradas na Tabela 2. As leituras em todas as tabelas aqui são a mé-

dia de múltiplas medições feitas em cada nível respectivo, excluídas as medições feitas nas superfícies do duto.

TABELA 2

Designação da Localização	Altura acima da placa de distribuição (metros)	Espessura Média (mils)
J2(a)	0,3	29,7 (0,75 mm)
J2(b)	1,2	20,8 (0,53 mm)
J2(c)	2,4	34,3 (0,87 mm)
J3	3,7	26,7 (0,68 mm)
J4	6,7	25,4 (0,65 mm)
J8	9,8	24,4 (0,62 mm)
J7	12,8	27 (0,69 mm)
J5	15,1	26 (0,66 mm)
ES	*	30,9 (0,78 mm)
	Média	23,9 (0,61 mm)

* Localizado na seção expandida logo acima do nível de 15,1 metros

- 5 Além disso, medições da espessura do revestimento de polímero de peso molecular alto foram feitas abaixo da placa distribuidora e no topo e fundo da placa distribuidora. As leituras são mostradas na Tabela 3. Os dados mostram um crescimento mínimo do polímero, aproximadamente 10 mils (0,25 mm), na placa de distribuição que indica o crescimento preferencial do revestimento de polímero nas seções do leito das paredes opostas a extremidade do fundo ou da placa distribuidora.
- 10

TABELA 3

Designação da Localização	Altura abaixo da placa distribuidora	Espessura Média (mils)
J1 Extremidade do Fundo da parede	1,0	19,5 (0,49 mm)
Fundo da Placa	n/a	11,4 (0,29 mm)
Topo da Placa	n/a	10,9 (0,28 mm)

n/a = não se aplica

- 15 As leituras de níveis de cromo nas superfícies de metal foram tomadas em vários pontos no reator usando um Niton XLt 800 Series Alloy Analyzer. O analisador foi colocado no "Modo de Teste Químico de Todas as Ligas". O analisador de liga foi posicionado diretamente contra a superfície de metal e as medições tomadas. As leituras de cromo (Cr) são reportadas em %Cr das leituras do analisador de ligas. As leituras para a superfície da
- 20 parede da seção do leito, mostradas na Tabela 4, na amplitude de 0,3 a 2,85 %Cr. As leituras da extremidade do fundo e placa distribuidora, mostradas

na Tabela 5, na amplitude de 0,17 a 0,53 %Cr. As leituras de parede da seção do leito tiveram uma média de 2,0 %Cr, enquanto que a média das leituras na parede da extremidade do fundo do reator (abaixo da placa) foi de 0,53 %Cr. A comparação do nível de cromo na extremidade do fundo da parede e na parede da seção do leito mostra claramente que o método deposita o cromo preferencialmente na parede do reator quando comparada à extremidade do fundo. Porque o cromo tem que viajar ao redor da volta da canalização de ciclo para chegar à extremidade do fundo, uma baixa leitura na extremidade do fundo é uma evidência de que menos cromo é circulado na canalização de ciclo quando comparada àquela contatando a paredes da seção do leito. Assim, o método deposita o cromo nas paredes da seção do leito de forma oposta a canalização de ciclo ou outro equipamento no sistema de leito fluidizado de fase gasosa.

TABELA 4

Designação da Localização	Altura acima da placa de distribuição (metros)	Média %Cr na leitura
J2(a)	0,3	0,3
J2(b)	1,2	1,15
J2(.c)	2,4	1,65
J3	3,7	2,03
J4	6,7	2,55
J8	9,8	2,65
J7	12,8	2,85
J5	15,1	2,7
ES	*	2,12
	Média	2

* Localizado na seção expandida logo acima do nível de 15,1 metros

TABELA 5

Designação da Localização	Altura abaixo da placa distribuidora	Média %Cr na Leitura
J1	1,0	0,5
Fundo da Placa	n/a	0,3
Topo da Placa	n/a	0,2

O decaimento da carga foi medido em vários pontos usando um JCI 155 medidor de decaimento carga. Uma voltagem corona de 10.000 volts foi aplicada a superfície interior da parede do reator. As leituras residuais (também chamadas decaimento de carga) foram tomadas e são mostra-

das na Tabela 6. Estas são leituras diretas (não-normalizada). As leituras de carga residual tiveram amplitude de 155 a 2075 volts nas paredes da seção do leito. As leituras nos primeiros 2,4 metros acima da placa tiveram amplitude de 1062 a 2075 volts. A performance do decaimento da carga da parede da seção do leito na seção inferior do reator é particularmente desejável.

TABELA 6

Designação da Localização	Altura acima da placa de distribuição (metros)	Carga Residual (volts)
J2(a)	0,3	2075
J2(b)	1,2	1388
J2(c)	2,4	1062
J3	3,7	305
J4	6,7	233
J8	9,8	225
J7	12,8	191
J5	15,1	244
ES	*	155
	Média	226

* Localizado na seção expandida logo acima do nível de 15,1 metros

Seguindo a limpeza de pós-tratamento, um leito de limpeza foi carregado, circulado, e descarregado. A seguir um leito habitual de grãos foi carregado e o sistema de reação ligado em uma 3,5 MI, densidade do produto 0,918 usando um sistema catalisador metaloceno seguindo procedimentos de partida-padrão. O sistema de reação operado sem qualquer problema de formação de lâmina.

As frases, "a menos que especificado em contrário", "consiste essencialmente em" e "que consiste essencialmente em" não excluem a presença de outras etapas, elementos, ou materiais, seja ou não especificamente mencionado nesta especificação, como tais etapas, elementos, ou materiais não afetam as características básicas e originais da invenção, adicionalmente, elas não excluem impurezas normalmente associadas com os elementos e materiais usados.

Com o propósito de ser breve, apenas algumas amplitudes são descritas aqui. Entretanto, amplitudes de qualquer limite inferior podem ser combinadas com qualquer limite superior para relacionar uma amplitude não

explicitamente relacionada, bem como, amplitudes de qualquer limite inferior podem ser combinadas com qualquer outro limite inferior para relacionar uma amplitude não-relacionada explicitamente, da mesma forma, amplitudes de qualquer limite superior podem ser combinadas com qualquer outro limite superior para relacionar uma amplitude não-relacionada explicitamente. Adicionalmente, dentro de uma amplitude inclui todo ponto ou valor individual entre seus pontos extremos mesmo que não-relacionados explicitamente. Assim, todo ponto ou valor individual pode servir como seu próprio limite inferior ou superior, combinados com qualquer outro ponto ou valor individual ou qualquer outro limite inferior ou superior, para relacionar uma amplitude não-relacionada explicitamente.

Todos os documentos estão aqui integralmente incorporados por referência para todas as jurisdições nas quais tal incorporação é permitida e até a extensão tal que a descrição seja consistente com a descrição da presente invenção. Adicionalmente, todos os documentos e referências citados aqui, incluindo procedimentos de testes, publicações, patentes, artigos de jornal, etc. são aqui integralmente incorporados por referência para todas as jurisdições nas quais tal incorporação é permitida e até a extensão tal que a revelação seja consistente com a descrição da presente invenção.

Enquanto que a invenção foi descrita com respeito a uma quantidade de modalidades e exemplos, aqueles indivíduos versados na técnica, com o benefício desta descrição, irão avaliar que outras modalidades podem ser projetadas as quais não se afastam do escopo e espírito da invenção como descrito aqui.

REIVINDICAÇÕES

1. Método para a polimerização de alfa-olefinas em um reator de leito fluidizado na presença de um catalisador que pode causar a formação de lâminas durante a polimerização, pela manutenção de uma carga elétrica
- 5 estática no reator no local da possível formação de lâminas abaixo dos níveis de voltagem estática que poderiam de outro modo causar a formação de lâminas, pela introdução de um composto contendo cromo dentro do reator de leito fluidizado de tal maneira que no contato com as superfícies do reator o cromo no composto contendo cromo está presente em um estado
- 10 de valência de 2 a 3, em que o método compreende: oxidar o cromo, e formar um revestimento de polímero de peso molecular alto, maior do que aproximadamente 0,25 mm de espessura em uma parede da seção do leito do reator de leito fluidizado,
- em que a etapa de oxidação é completa em menos do que 2 ho-
- 15 ras, e
- em que o revestimento de polímero de peso molecular alto é formada pela reação do cromo oxidado com etileno.
2. Método para a polimerização de alfa-olefinas em um reator de leito fluidizado na presença de um catalisador que pode causar a formação
- 20 de lâminas durante a polimerização, pela manutenção de uma carga elétrica estática no reator no local da possível formação de lâminas abaixo dos níveis de voltagem estática que poderiam de outro modo causar a formação de lâminas pela introdução de um composto contendo cromo dentro do reator de leito fluidizado, de tal maneira que no contato com as superfícies do
- 25 reator, o cromo no composto contendo cromo está presente em um estado de valência de 2 a 3, oxidar o cromo e formar um revestimento de polímero de peso molecular alto em uma parede da seção do leito do reator de leito fluidizado,
- em que a etapa de oxidação é completa em menos do que 2 ho-
- 30 ras,
- em que o revestimento de polímero de peso molecular alto é formada pela reação do cromo oxidado com etileno, e

em que o composto contendo cromo é introduzido dentro do reator de leito fluidizado através de uma pluralidade de dispositivos injetores localizados dentro do reator de leito fluidizado e próximo a seção inferior da parede da seção do leito do reator de leito fluidizado.

5 3. Método para tratar um reator de leito fluidizado para reduzir a formação de lâminas durante a polimerização de poliolefinas na presença de um catalisador que pode causar a formação de lâminas, em que o método compreende as etapas de:

10 (a) introduzir um composto contendo cromo dentro de um reator de leito fluidizado em uma pluralidade de locais próximos a uma seção inferior de uma parede da seção do leito do reator de leito fluidizado, em que o composto contendo cromo é contatado com a parede da seção do leito;

15 (b) oxidar o cromo, em que a etapa de oxidação é completa em menos do que 2 horas; e

(c) formar um revestimento de polímero de peso molecular alto na parede da seção do leito, em que o revestimento de peso molecular alto é formado pela reação do cromo com etileno.

20 4. Método, de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes, em que o composto contendo cromo é introduzido dentro do reator de leito fluidizado por um período de tempo de menos de 1 hora.

25 5. Método, de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes, em que um gás não-reativo é circulado por todo o reator de leito fluidizado por menos do que 5 horas, ou menos do que 2 horas, após a introdução do composto contendo cloro.

6. Método, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 5, em que o oxigênio é adicionado em uma quantidade realmente estequiométrica com a quantidade de cromo introduzida.

30 7. Método, de acordo com a reivindicação 6, em que a reação ocorre após a etapa de oxidação e antes da abertura do reator de leito fluidizado, e em que nenhum leito fluidizado está presente durante a etapa de

reação.

8. Método, de acordo com qualquer uma das reivindicações 6 e 7, em que a concentração de oxigênio é menor do que 200 ppmv, ou menor do que 100 ppmv.

5 9. Método, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 8, compreendendo adicionalmente a etapa de desativação de um cocatalisador pela alimentação de CO₂ no reator de leito fluidizado.

10 10. Método, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 9, compreendendo adicionalmente a etapa de polimento do revestimento de polímero de peso molecular alto na parede da seção do leito, após a formação do revestimento de polímero de peso molecular alto.

15 11. Método, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 10, compreendendo adicionalmente a etapa de produzir um produto polímero baseado em metalloceno após formar o revestimento de polímero de peso molecular alto sem a produção de um produto polímero baseado em não-metalloceno antes de produzir o produto polímero baseado em metalloceno.

12. Método, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 11, em que o cromo é depositado na parede da seção do leito do reator de leito fluidizado.

20 13. Método, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 12, em que o revestimento de peso molecular alto é maior do que 0,25 mm de espessura em realmente todas as partes da parede da seção do leito.

25 14. Método, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 13, em que o revestimento de peso molecular alto tem uma espessura média maior do que 0,25 mm, ou maior do que 0,51 mm de na parede da seção do leito.

30 15. Método, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 14, em que o revestimento de peso molecular alto tem um decaimento de carga maior do que 150 volts em realmente todas as partes da parede da seção do leito.

16. Método, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 15, em que o revestimento de peso molecular alto entre 0,3 e 2,4 metros

acima da placa distribuidora tem um decaimento de carga maior do que 1.000 volts.

17. Método, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 16, em que a seção do leito da superfície da parede compreende mais do que 0,3% de cromo e realmente todas as partes da parede da seção do leito.

18. Dispositivo para tratar um reator de leito fluidizado que compreende uma pluralidade de dispositivos de injeção localizados dentro de um reator de leito fluidizado, e os dispositivos injetores são posicionados próximos a uma seção inferior de uma parede da seção do leito do reator de leito fluidizado e os dispositivos injetores são orientados para contatar um fluido de tratamento com a parede da seção do leito,

em que a pluralidade de dispositivos injetores é orientada a um ângulo de 40 até 50 graus acima de um plano horizontal, e a pluralidade de dispositivos injetores é orientada no plano horizontal a um ângulo interno de 40 a 50 graus da tangente a parede da seção do leito.

19. Dispositivo, de acordo com a reivindicação 18, em que: um tamanho da corda entre cada um da pluralidade de dispositivos injetores é 1,5 a 1,9 metros, a pluralidade de dispositivos injetores é posicionada a 0,15 a 1,0 metros acima de uma placa distribuidora; a pluralidade de dispositivos injetores é posicionada a 0,10 a 0,50 metros da parede da seção do leito; e a pluralidade de dispositivos de injeção tem um ângulo de vaporização de 100 a 120 graus.

20. Dispositivo, de acordo com qualquer das reivindicações 18 a 19, em que a pluralidade de dispositivos injetores é posicionada a 0,40 a 0,60 metros, ou 0,10 a 0,20 metros acima da placa distribuidora.

Fig. 1

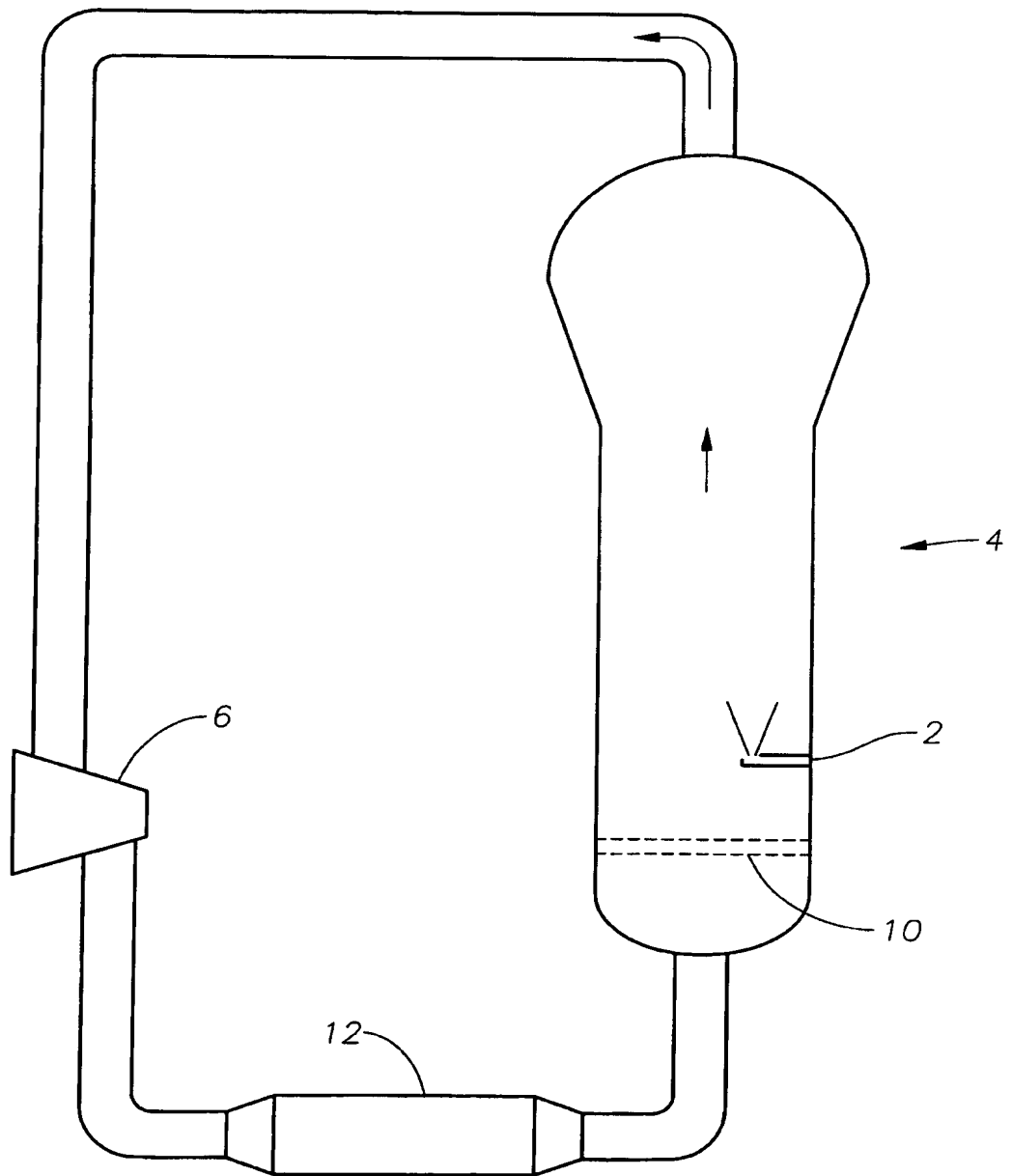


Fig. 2

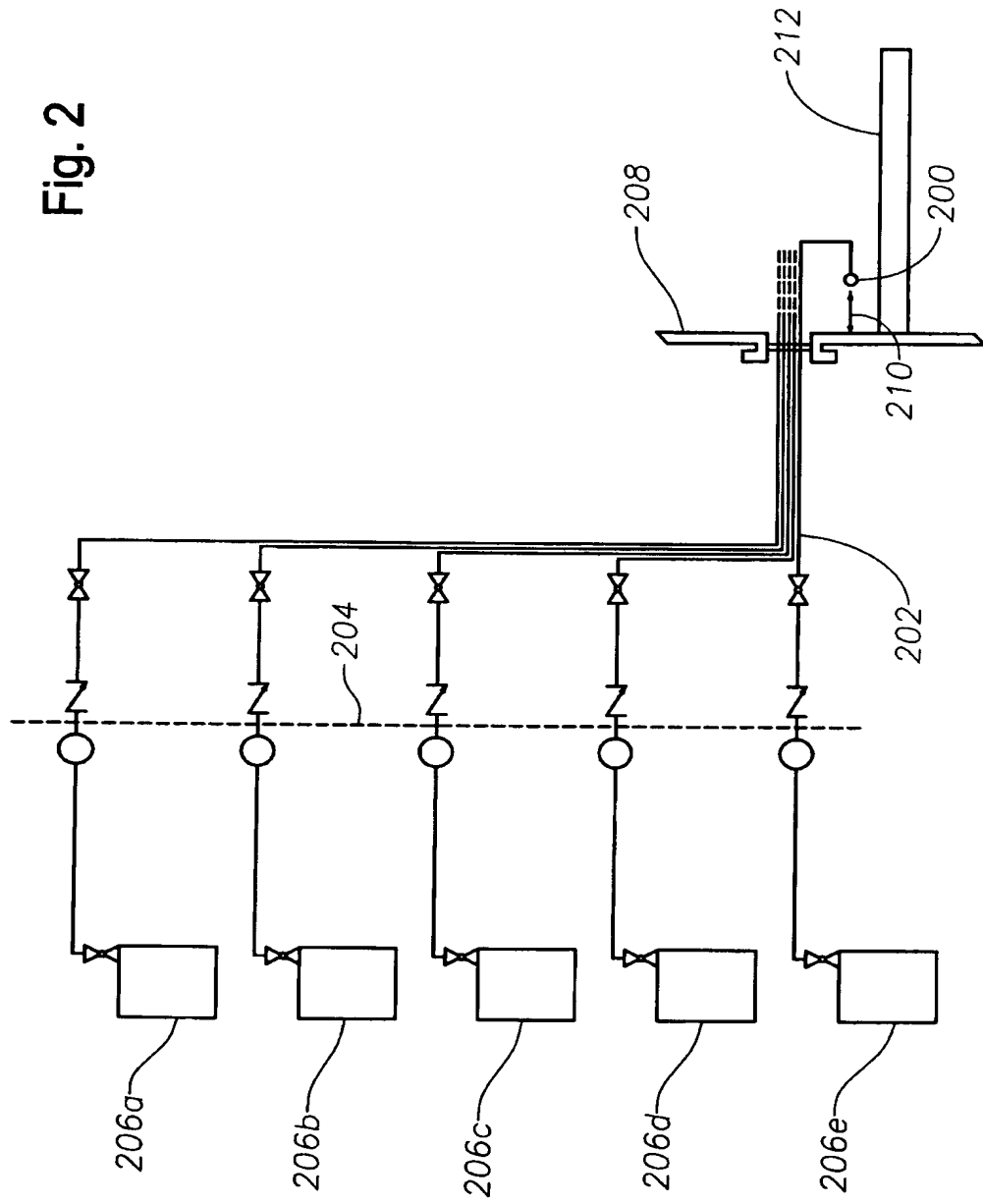
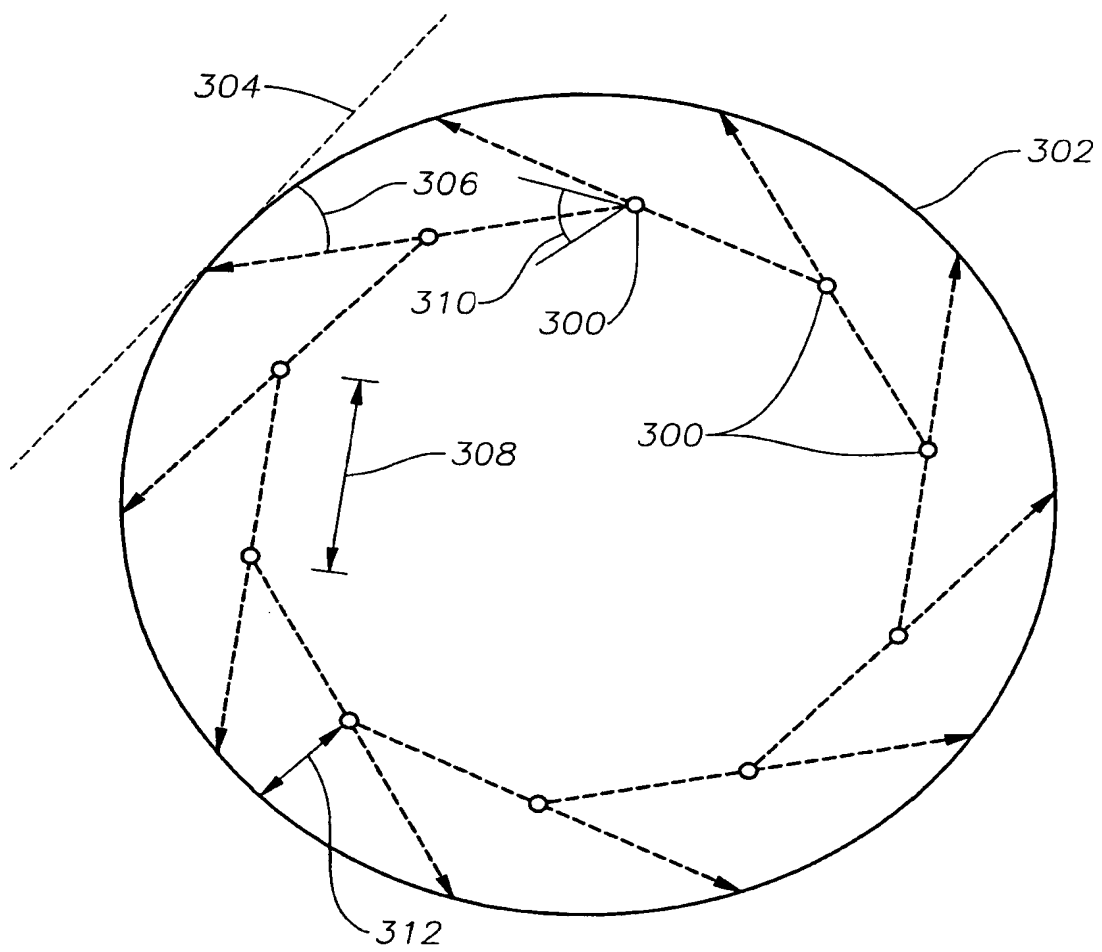


Fig. 3



RESUMO

Patente de Invenção: **"MÉTODOS E DISPOSITIVOS PARA POLIMERIZAÇÃO"**.

5 A presente invenção refere-se a um método de tratamento de reator de leito fluidizado de fase gasosa e um método de polimerização de olefinas em um reator de leito fluidizado de fase gasosa na presença de um catalisador propenso a causar formação de lâmina, pela introdução de um composto contendo cromo dentro do reator e formando um revestimento do polímero de peso molecular alto nas paredes do reator. Além disso, um dis-
10 positivo para um método de introduzir o composto contendo cromo dentro do reator de leito fluidizado em uma pluralidade de localizações próximo a seção inferior da parede da seção do leito do reator de leito fluidizado, e formar um revestimento de polímero de peso molecular alto na parede da seção do leito.