

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

(21) **PI0615876-5 A2**

(22) Data de Depósito: 15/08/2006  
(43) Data da Publicação: 31/05/2011  
(RPI 2108)



(51) *Int.Cl.:*  
C08F 10/00 2006.01  
C08F 2/34 2006.01  
B01J 8/24 2006.01  
G05B 13/04 2006.01

(54) Título: **MÉTODO PARA OPERAÇÃO DE UM REATOR DE FASE GÁS EM OU PRÓXIMO DAS TAXAS DE PRODUÇÃO MÁXIMAS ENQUANTO CONTROLA A VISCOSIDADE DO POLÍMERO**

(30) Prioridade Unionista: 14/09/2005 US 11/227,710

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

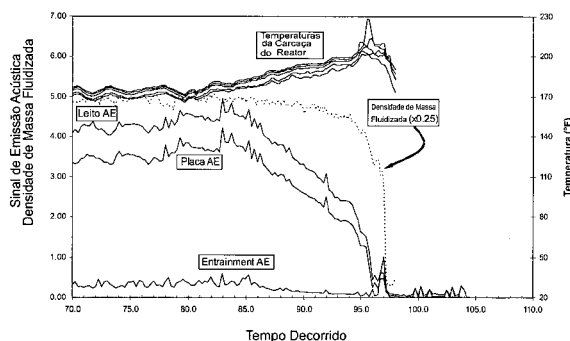
(72) Inventor(es): Michael E. Muhle, Robert O. Hagerty

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

(86) Pedido Internacional: PCT US2006031703 de 15/08/2006

(87) Publicação Internacional: WO 2007/037815 de 05/04/2007

(57) **Resumo:** MÉTODO PARA OPERAÇÃO DE UM REATOR DE FASE GÁS EM OU PRÓXIMO DAS TAXAS DE PRODUÇÃO MÁXIMAS ENQUANTO CONTROLA A VISCOSIDADE DO POLÍMERO A presente presente invenção refere-se à operação de pelo menos um reator de fase gás em ou próximo de taxas de produção máximas e a medição e controle das viscosidades do polímero em uma polimerização de reator de fase gás. Em particular, as concretizações refere-se ao monitoramento de emissões acústicas em um reator durante polimerização de fase gás para determinar o começo da viscosidade do reator e possivelmente descontinuidade de eventos tais como formação de pedaços e laminação resultantes desta viscosidade. Concretizações também refere-se ao monitoramento de emissões acústicas para determinar a necessidade de controle efetivo de parâmetros que minimizam a viscosidade do reator e, desse modo, impedindo eventos de descontinuidade. As emissões são processadas pela média aritmética.





Relatório Descritivo da Patente de Invenção para "**MÉTODO PARA OPERAÇÃO DE UM REATOR DE FASE GÁS EM OU PRÓXIMO DAS TAXAS DE PRODUÇÃO MÁXIMAS ENQUANTO CONTROLA A VISCOSIDADE DO POLÍMERO**".

5 CAMPO TÉCNICO

Concretizações desta invenção refere-se à operação de um reator de fase gás em ou próximo de taxas de produção máximas, e ao monitoramento e controle de viscosidade incipiente de partículas de polímero em reatores de polimerização de fase gás, e controle da aglomeração de partí-  
10 cula de polímero resultante causada por esta viscosidade, que se deixada não-verificada, pode adicionalmente resultar em uma paralisação do reator.

ANTECEDENTES

Geralmente em um processo de leito fluidizado de fase gás para produção de polímeros a partir de monômeros, uma corrente gasosa con-  
15 tendo um ou mais monômeros é continuamente passada através de um leito fluidizado sob condições reativas na presença de um catalisador. Esta corrente gasosa é retirada a partir do leito fluidizado, e reciclada de volta para o reator. Simultaneamente, o produto de polímero é retirado a partir do reator, e novo monômero é adicionado para substituir o monômero polimerizado. A  
20 corrente de gás reciclada é aquecida no reator pelo calor de polimerização. Este calor é removido em outra parte do ciclo por um sistema de arrefecimento externo ao reator.

É importante remover calor gerado pela reação de modo a manter a temperatura da corrente gasosa dentro do reator a uma temperatura  
25 abaixo do ponto de fusão do polímero, e/ou temperatura de desativação de catalisador. Adicionalmente, a remoção de calor é importante para impedir viscosidade excessiva de partículas de polímero que, se deixada não verificada, pode resultar em perda de fluidização ou aglomeração de partículas pegajosas que podem conduzir a formação de pedaços ou laminados de  
30 polímero que não podem ser removidos como produto. Adicionalmente, tais pedaços ou laminados podem cair na placa distribuidora causando fluidização prejudicada, e, em muitos casos, forçando um reator a paralisar. A pre-

venção de tal viscosidade tem sido acompanhada através do controle da temperatura da corrente gasosa no leito de reação a uma temperatura abaixo da temperatura de fusão ou sinterização das partículas de polímero produzidas durante a reação de polimerização. Acima desta temperatura de fusão e sinterização, a evidência empírica sugere que tal fusão ou sinterização conduza à aglomeração ou viscosidade, que, por sua vez, pode, se deixada não-verificada, pode conduzir às condições acima.

É compreendido que a quantidade de polímero produzida em um processo de polimerização de leito fluidizado está diretamente relacionada à quantidade de calor que pode ser retirada a partir de uma zona de reação em um leito fluidizado dentro do reator. Convencionalmente, o calor tem sido removido a partir da corrente de reciclo gasosa pelo arrefecimento da corrente de reciclo fora do reator. Um requerimento de um processo de leito fluidizado é que a velocidade da corrente de reciclo gasosa seja suficiente para manter a zona de reação em um estado fluidizado. Em um processo de polimerização de leito fluidizado convencional, a quantidade de fluido circulada para remover o calor de polimerização é maior do que a quantidade de fluido requerida para suporte do leito fluidizado, e para mistura adequada dos sólidos no leito fluidizado. A velocidade em excesso proporciona fluxo de gás adicional ao (e através do) leito fluido para capacidade de arrefecimento adicional e mistura mais intensiva do leito do reator. Contudo, para impedir arraste excessivo de sólidos em uma corrente gasosa retirada a partir do leito fluidizado, a velocidade da corrente gasosa deve ser regulada. Também, em um processo de polimerização de leito fluidizado de estado constante, no qual o calor gerado pela reação de polimerização é proporcional à taxa de produção de polímero, o calor gerado é igual ao calor absorvido pela corrente gasosa, e perdido por outros meios, tal que a temperatura do leito permanece constante.

Por um tempo, foi pensado que a temperatura da corrente gasosa externa ao reator, de outro modo, conhecida como temperatura da corrente de reciclo, não poderia ser diminuída abaixo do ponto de orvalho da corrente de reciclo. O ponto de orvalho da corrente de reciclo é aquela tem-

peratura na qual o condensado líquido primeiro começa a se formar na corrente de reciclo gasosa. O ponto de orvalho pode ser calculado conhecendo-se a composição do gás, e é termodinamicamente definido usando-se uma equação de estado. Acredita-se que o líquido condensado na corrente de reciclo resultaria inevitavelmente na obturação das linhas de corrente de reciclo, do trocador de calor, da área abaixo do leito fluidizado e, especialmente, da placa distribuidora de gás. Como uma consequência da operação a uma temperatura acima do ponto de orvalho da corrente de reciclo, para evitar os problemas esperados associados com líquido estando na corrente de reciclo gasosa, as taxas de produção em reatores comerciais podem não ser significativamente aumentadas para ampliar os diâmetros do reator para capacidade aumentada de remoção de calor. Existe também interesse que quantidades excessivas de líquido na corrente de reciclo interrompam o processo de fluidização para a extensão que o leito fluidizado caia em colapso, resultando na sinterização de partículas sólidas de polímero em uma massa sólida, fazendo com que o reator paralise.

Contrário a esta crença, conforme sugerido por Jenkins, et al., na Patente U.S. No. 4.543.399, e Patente relacionada U.S.No. 4.588.790, uma corrente de reciclo pode ser arrefecida a uma temperatura abaixo do ponto de orvalho em um processo de polimerização de leito fluidizado, resultando na condensação de uma parte da corrente de gás de reciclo. As descrições destas duas patentes de Jenkins são incorporadas aqui por referência. A corrente resultante contendo líquido arrastado é, em seguida, retornada para o reator sem causar os fenômenos de aglomeração e/ou obturação antes mencionados (que tinham sido esperados antes de Jenkins). Este processo de condensar propositalmente uma parte da corrente de reciclo é conhecido na indústria como uma operação de "modo condensado" em um processo de polimerização de fase gás.

As patentes antes mencionadas dos Estados Unidos para Jenkins et al. sugerem que quando uma temperatura de corrente de reciclo é abaixada a um ponto abaixo de seu ponto de orvalho em operação de "modo condensado", um aumento na produção de polímero é possível, conforme

comparado à produção em um modo sem condensação devido à capacidade de arrefecimento aumentada. Também, Jenkins et al. verificaram que um aumento substancial no espaço de tempo produzido, a quantidade de produção de polímero em um dado volume de reator pode ser alcançada pela operação no "modo condensado", com pouca ou nenhuma mudança nas propriedades do produto.

O arrefecimento da corrente de reciclo a uma temperatura abaixo da temperatura de ponto de orvalho do gás produz uma mistura de duas fases gás/líquido com sólidos contidos em ambas estas fases. A fase líquida desta mistura de duas fases gás/líquido em operação de "modo condensado" permanece arrastada ou suspensa na fase gás da mistura. A vaporização do líquido ocorre somente quando calor é adicionado, ou pressão é reduzida. No processo descrito por Jenkins, et al., a vaporização ocorre quando a mistura de duas fases entra no reator. O aumento nos rendimentos de espaço de tempo alcançado por Jenkins, et al. é o resultado desta vaporização, e também o diferencial de temperatura aumentado entre a corrente de reciclo que entra e a temperatura do leito fluidizado. Ambos estes fatores aumentam a capacidade de remoção de calor do sistema e, desse modo, capacitam rendimentos de espaço de tempo mais altos (taxas de produção de reator mais altas).

Jenkins, et al. ilustram a dificuldade e a complexidade de tal controle de reator em geral, e tentando estender a zona de operação estável para otimizar o rendimento de espaço de tempo em um reator de fase gás, especialmente quando operando em modo condensado.

A capacidade de arrefecimento do gás de reciclo pode ser aumentada adicionalmente enquanto em uma dada temperatura de reação e uma dada temperatura do arrefecimento do meio de transferência de calor. Uma opção descrita é adicionar materiais não-reativos de não-polimerização ao reator, que são condensáveis nas temperaturas encontradas no trocador de calor do processo. Tais materiais condensáveis não-reativos são coletivamente conhecidos como agentes de condensação induzida (ICAs). O aumento das concentrações de ICA no reator causa aumento correspondente

na temperatura de ponto de orvalho do gás do reator, que promove níveis mais altos de condensação para taxas de produção mais altas (transferência de calor limitada) a partir do reator. Materiais de ICA adequados são selecionados baseados em seu calor específico e propriedades de ponto de ebulição. Em particular, o composto de ICA é selecionado tal que uma parte relativamente alta do material é condensada nas temperaturas de água de arrefecimento disponíveis nas instalações de produção de polímero, que são tipicamente 20-40 °C. Tais materiais de ICA incluem hexano, isohexano, pentano, isopentano, butano e isobutano.

10                   O reconhecimento que altas concentrações de gases condensáveis, ou ICA, comonômeros, ou combinações destes, podem fazer com que o polímero no leito fluido torne-se pegajoso pode ser encontrado em US 5.352.749 (DeChellis). Quando qualquer ou ambos destes materiais condensáveis estão presentes, os conteúdos do reator, especificamente os conteúdos de polímero, podem tornar-se aderentes porque estes materiais condensáveis são altamente solúveis nas partículas de polímero. Quando as concentrações condensáveis são mais altas do que níveis aceitáveis, elas abaxam efetivamente o ponto de fusão do polímero, e podem resultar em viscosidade. O mesmo efeito pode ser o resultado do aumento da temperatura do reator na ausência de concentrações em excesso de componentes condensáveis, ou o resultado de combinações de temperatura de reator aumentada e altas concentrações de componentes condensáveis (qualquer ou ambos de ICA e/ou comonômero).

25                   No documento '749, e em US 5.405.922 e 5.436.304, o ICA está em concentrações relativamente altas para, desse modo, aumentar a capacidade de remoção de calor do sistema baseado no calor latente de vaporização associado com o ICA, ou monômero líquido. Os limites superiores de ICA no reator são discutidos, dependendo do tipo de polímero sendo produzido.

30                   As tentativas para irem além de tais níveis fazem com que o leito de fluido ou, mais especificamente, as partículas de polímero suspensas no leito de fluido, tornem-se coesivas ou "pegajosas" e, em alguns casos, fazem

com que o leito de fluido se solidifique na forma de um pedaço grande. O problema da viscosidade é caracterizado por mudanças indesejáveis na fluidização de mistura no leito de fluido, que se deixado não-verificado, pode se desenvolver em um evento de descontinuidade do reator, tal como formação de pedaço na seção de reação de lado reto, laminação no domo de tal reator, ou formação de pedaço, qualquer do qual podendo conduzir a uma paralisação do reator, que, em reatores de grande escala, são custosos. Estas massas sólidas de polímero (os pedaços ou laminados) eventualmente tornam-se desalojadas a partir das paredes e caem na seção de reação e assentam na placa distribuidora, onde elas interferem com a fluidização, bloqueiam o orifício de descarga de produto, e, usualmente, força uma paralisação do reator para limpeza, qualquer um dos quais podendo ser denominado um "evento de descontinuidade", que, em geral, é uma interrupção na operação contínua de um reator de polimerização. Os termos "laminação" e/ou "formação de pedaços" enquanto usados sinonimamente aqui podem descrever manifestações diferentes de problemas similares, podendo conduzir, em cada caso, a um evento de descontinuidade do reator.

No documento US 5.352.749, os autores determinaram que uma concentração limitante de ICA (isopentano) existiu, além da qual os conteúdos do reator liberariam subitamente a fluidização. Os autores caracterizaram este limite pelo rastreamento da razão de densidade de massa fluidizada para densidade de massa assentada. Conforme a concentração de isopentano foi aumentada, eles verificaram que a razão de densidade de massa diminuía constantemente. Quando a concentração de isopentano era suficientemente alta, correspondendo a uma razão de densidade de massa de 0,59, eles verificaram que a fluidização no reator estava perdida. Eles, portanto, determinaram que esta razão (0,59) era um ponto de não retorno, abaixo do qual o reator cessará o funcionamento devido à perda de fluidização. Embora isto não seja apreciado pelos autores de 5.352.749, a perda súbita na fluidização em concentrações de ICA relativamente altas foi devido à formação de polímero pegajoso.

Dois artigos por Process Analysis & Automation Limited (PAA)

("Agglomeration Detecção by Acoustic Emission" PAA Application note: 2002/111 © 2000; and "Acoustic Emission Technology - a New Sensing Technique for Optimising Polyolefin Production" © 2000), sugerem controle de processo na produção de leito fluidizado de poliolefinas utilizando sensor de emissão acústicas localizado em várias posições no reator e tubulação de reciclo. Estas publicações pretendem resolver o problema de detecção de grandes aglomerados de polímero no reator, tais como pedaços ou laminados, preferivelmente do que a detecção de viscosidade das partículas de resina, conforme provido pelas concretizações da presente invenção. Os documentos de PAA proporcionam somente um exemplo específico, mostrando a detecção de um pedaço de aproximadamente 1,5 metros de diâmetro dentro de um reator de leito de fluido comercial. Não existe menção à detecção de viscosidade de polímero ou coesividade. Com efeito, os documentos de PAA descrevem a detecção de aglomerados após eles terem sido formados no reator, preferivelmente do que a detecção de viscosidade de resina, se deixada não-verificada, pode conduzir a formação dos aglomerados. Adicionalmente, os documentos de PAA sugerem que a presença de aglomerados é indicada por um aumento na intensidade do sinal de emissão acústico (presumivelmente pelo registro do ruído gerado quando os pedaços relativamente grandes de polímero colidem com as paredes do reator). Em contraste, as concretizações da presente invenção ensinam que os aumentos dos níveis de viscosidade de resina são indicados como diminuições na intensidade de sinal de emissão acústico.

O pedido chinês 200310113358.7 pretende solucionar o problema de determinar a distribuição de tamanho de partícula através da decomposição de sinal (acústico). A detecção de grandes aglomerados é discutida, de tamanho de partícula de 22mm. Nenhuma ação corretiva específica é sugerida para solucionar o problema (ou problemas) que criam os aglomerados de polímero.

O documento WO 03/051929 (incorporado aqui por referência), descreve o uso de teoria de caos matemático para detectar o começo e presença de laminação em um reator de leito fluido. Os sinais de uma faixa de



instrumentos, incluindo sensor de emissão acústicas, sensores de pressão diferencial, sensores estáticos, e sensores de temperatura de parede, são filtrados por certos métodos especificados para construir uma "série de tempo" de dados, que é, em seguida, processada por métodos de dinâmicas não-lineares aqui referidos como teoria do caos, e comparados a dados de um reator de controle que funciona sem laminação. O começo de laminação é indicado por um aumento no "ciclo de tempo" médio (relativo a reator de controle), usualmente com uma diminuição concorrente no "desvio médio" da série de tempo. Alternativamente, o começo de laminação é indicado por uma diminuição na "entropia" matemática dos dados de série de tempo, conforme comparado a um reator similar funcionando sem laminação. (Os termos "série de tempo", "ciclo de tempo", "desvio médio", e "entropia" refere-se a parâmetros calculados definidos pela teoria do caos). Não existe descrição do uso de sensor de emissões acústicas para determinar as condições de viscosidade iminente no reator, nem existe uma descrição do uso destes sensores para proporcionar informação relevante para violar a placa distribuidora. Não existe citação ao uso de médias simples e desvio padrão das leituras de emissão acústica (sem recorrer às complexidades envolvidas com a teoria do caos), e não existe citação do uso destes sensores (ou quaisquer outros métodos) para permitir operação segura de um reator perto de seu limite de capacidade de arrefecimento básica para taxas de produção máximas.

A adição à complexidade de controle de viscosidade enquanto se usa ICAs, o produto diferente de polímeros varia amplamente em sua capacidade de tolerar tais materiais de ICA, alguns tendo uma tolerância relativamente alta (expressa em pressão parcial do ICA no reator), por exemplo, 50 psia, enquanto outros polímeros podem tolerar poucos 5 psia, e, nestes últimos polímeros, as taxas de produção limitada de transferência de calor, sob condições similares, são substancialmente inferiores. Os polímeros que possuem uma distribuição de composição de comonômero mais uniforme são conhecidos por terem uma tolerância mais alta à pressão parcial do ICA no reator. Polímeros que produzem catalisador de metalloceno são um bom

exemplo de polímeros com tal composição de comonômero mais uniforme. Contudo, em algum ponto ainda estes polímeros que produzem metaloceno alcançam uma concentração limitada de ICA que induz viscosidade. A concentração de limitação de ICA depende de vários fatores em adição ao tipo de polímero, e incluem temperatura do reator e tipo de comonômero e concentração. Adicionalmente, com o efeito da temperatura, o nível de ICA e níveis de comonômero todos afetam o começo da viscosidade, que determina o ponto no qual a aderência começa a ocorrer tenha sido antes difícil.

Mesmo dentro dos limites de operação segura convencional, o controle de tais reatores é complexo acrescentando-se adicionalmente à dificuldade e insegurança de experimentação se se deseja encontrar condições de operação novas e aperfeiçoadas que devem resultar em taxas de produção mais altas.

Instalações de fase gás de grande escala são custosas e altamente produtivas. Os riscos associados com a experimentação em tais instalações são altos porque o tempo de parada é custoso. Portanto, é difícil explorar desenho e limites de operação experimentalmente em vista dos custos e riscos.

Seria desejável proporcionar um método para determinar uma condição de operação estável para polimerização de leito fluidizado de gás, especialmente se operando no modo condensado, para facilitar desenho ótimo da instalação, e a determinação de condições de processo desejáveis para taxas de produção ótimas ou máximas em um dado desenho de instalação.

Seria também desejável ter um mecanismo no reator comercial de fase gás para detectar o começo de viscosidade que é um melhor indicador, ou um indicador precoce do começo de viscosidade do que a técnica convencional de monitoramento da densidade de massa fluidizada (conforme descrito em US 5.352.749), ou outros métodos, permitindo que os operadores determinem quando aderência excessiva está ocorrendo, e capacitando aqueles operadores a tomar a ação corretiva, enquanto mantêm os reatores em ou próximos deste ponto de taxa de produção ótima, permitindo

taxas de produção mais altas com substancialmente menos risco.

### SUMÁRIO

Entre as concretizações contempladas estão um processo para operação de um reator de fase gás em ou próximo das taxas de produção máximas, sob condições de reação de modo condensado, compreendendo alimentar monômeros e pelo menos um catalisador ao reator de fase gás, para produzir partículas de polímero; alimentar pelo menos um agente de condensação induzido (ICA) ao reator de fase gás medindo e processando emissões acústicas das partículas de polímero no reator de fase gás; e controlar o reator em ou próximo de taxa de produção máxima para um dado polímero, pela medição das emissões acústicas, tal que quando as emissões acústicas desviam das emissões acústicas de um reator de estado constante produzindo o mesmo dado polímero, por mais do que um desvio padrão (negativo), o controle compreende uma ação corretiva compreendendo: ajuste de um dentre nível de ICA, nível de comonômero, temperatura do reator, ou combinações destes; no qual o processamento do sinal compreende média aritmética usando sinal de emissões acústicas amostrado a partir de uma janela de tempo na faixa de 0,01-1000 segundos, onde a frequência de amostragem varia de 0,01-1000 amostras por segundo.

Também contemplado é um processo de produção de um copolímero de etileno em reator de fase gás em ou próximo das taxas de produção máximas para o copolímero de etileno, compreendendo: manter um sinal ou sinais de um ou mais sensores de emissões acústicas localizados em uma seção cilíndrica do reator, na faixa de zero a menos três (- 3) desvios padrões dos sinais de um ou mais sensores de emissões acústicas, a partir do sinal do sensor de emissão acústicas em condições de estado constantes no reator.

Adicionalmente contemplado é um processo para monitoramento da viscosidade de partículas de polímero em um reator de polimerização de leito fluido de fase gás, compreendendo alimentar etileno e um comonômero selecionado a partir de um ou mais de 1-buteno, 1-hexeno ou 1-octeno, e um catalisador de metalloceno; um ou mais de um ativador iônico, um alumoxa-

no ou um alumoxano modificado, ao reator, alimentando um agente de condensação induzido (ICA) ao reator, medindo sinal ou sinais de emissão acústica das partículas usando pelo menos um sensor de emissão acústica no exterior do reator, no qual o pelo menos um sensor de emissão acústica  
5 está localizado em uma seção cilíndrica exterior do reator, em um ponto entre os primeiros 0,25 diâmetros do reator acima de uma placa distribuidora do reator, e abaixo dos primeiros 0,25 diâmetros do reator abaixo de uma junção cilíndrica-cônica do reator, no qual os sinais compreendem processamento do sinal usando-se uma média aritmética usando o sinal de emissões acústicas amostrado a partir de uma janela de tempo na faixa de 0,01-  
10 1000 segundos, onde a frequência de amostragem varia de 0,01-1000 amostras por segundo; e ajuste de um dentre nível de ICA, nível de comonomero, temperatura do reator, ou combinações destes, quando o sinal desvia pelo menos três desvios padrões negativamente a partir de um sinal ou sinais acústicos do processo em condições de estado constantes quando se  
15 produz o mesmo polímero de reator.

#### DESCRIÇÃO DOS DESENHOS

A Figura 1 mostra um esquemático de um reator típico de fase gás com várias sondas localizadas em seções diferentes do reator e linha de  
20 reciclo.

A Figura 2 mostra leituras de emissão acústica durante cursos experimentais, com uma camada de densidade de leito fluidizado (FBD).

A Figura 3 mostra leituras de emissão acústica durante cursos experimentais, com uma camada de temperatura.

25 A Figura 4 mostra leituras de emissão acústica durante cursos experimentais, com uma rampa de temperatura.

#### DESCRIÇÃO

Nós descobrimos surpreendentemente que pelo monitoramento das emissões acústicas em um reator de polimerização, nós podemos detectar o começo da viscosidade de partículas de polímero do reator e, portanto,  
30 impedir os problemas associados com viscosidade excessiva muito mais efetivamente e precocemente do que com outros sensores convencionais,

ou outros métodos aqui descritos, enquanto se opera o reator em ou próximo de taxas de produção máximas para cada polímero. Outras concretizações desta invenção refere-se ao monitoramento da viscosidade em reatores de polimerização de fase gás utilizando qualquer tipo de catalisador, tal como

5 catalisadores de metaloceno ou alumoxano e/ou ânion de não-coordenação ativado; assim denominados catalisadores Zeigler-Natta convencionais; ou catalisadores de cromo (catalisadores de "Phillips"); pelo monitoramento de emissões acústicas no leito fluido para determinar o começo da viscosidade do reator.

10 Mais importantemente, pelo monitoramento das emissões acústicas de um reator através de um ou mais sensores de emissões acústicas, os reatores podem ser produzidos para serem mais eficientes (taxas de produção mais altas) pelo funcionamento dos reatores com níveis mais altos do componente de ICA mais próximos ao ponto onde a viscosidade pode co-

15 meçar, do que era anteriormente possível, devido à capacidade de identificar com precisão quando um reator (e seus conteúdos) está se aproximando do limite do ponto de viscosidade, demonstrado por uma assinatura de emissão acústica menos intensa a partir dos conteúdos do reator.

Conforme explanado em maiores detalhes abaixo, a capacidade

20 de arrefecimento do gás de reciclo pode ser aumentada adicionalmente enquanto em uma dada temperatura de reação, e a uma dada temperatura do arrefecimento do meio de transferência de calor. Uma opção descrita é adicionar materiais não-reativos de não-polimerização ao reator, que são condensáveis nas temperaturas encontradas no trocador de calor do processo.

25 Tais materiais condensáveis não-reativos são coletivamente conhecidos como agentes de condensação induzidos (ICAs). O aumento das concentrações de ICA no reator causa aumentos correspondentes na temperatura de ponto de orvalho no gás do reator, que promove níveis mais altos de condensação para taxas de produção mais altas (transferência de calor limitada)

30 a partir do reator. Materiais de ICA adequados são selecionados baseado em suas propriedades de calor específico e ponto de ebulição. Em particular, o composto de ICA é selecionado tal que uma parte relativamente alta do

material é condensada nas temperaturas de água de arrefecimento disponíveis nas instalações de produção de polímero, que são tipicamente 20-40°C. Tais materiais de ICA incluem hexano, isohexano, pentano, isopentano, butano e isobutano. Conforme aqui usado, estes compostos são agentes de condensação induzidos no sentido que a condensação é induzida por uma ação na composição de gás para produzir condensação. Esta ação tipicamente consiste em uma temperatura ou pressão parcial do agente de condensação. Conforme aqui usado, a pressão parcial é definida como o produto da pressão absoluta do reator total, e a concentração molar do agente de condensação. Contudo, qualquer método que muda o estado termodinâmico do agente de condensação pode ser usado.

Conforme aqui usado, a operação de um reator, preferivelmente um reator de fase gás, na taxa de produção máxima, refere-se à taxa máxima sugerida pela fabricação para um dado reator. A operação de um reator, preferivelmente um reator de fase gás, perto da taxa de produção máxima, refere-se à operação do reator dentro de uma faixa de 35%, acima ou abaixo da taxa máxima sugerida pela fabricação para um dado reator, alternativamente dentro de uma faixa de 33%, acima ou abaixo de uma taxa máxima sugerida pela fabricação para um dado reator, alternativamente, dentro de uma faixa de 30%, acima ou abaixo de uma taxa máxima sugerida pela fabricação para um dado reator, alternativamente, dentro de uma faixa de 27%, acima ou abaixo de uma taxa máxima sugerida pela fabricação para um dado reator, alternativamente, dentro de uma faixa de 25%, acima ou abaixo de uma taxa máxima sugerida pela fabricação para um dado reator, alternativamente, dentro de uma faixa de 20%, acima ou abaixo de uma taxa máxima sugerida pela fabricação para um dado reator, alternativamente, dentro de uma faixa de 17%, acima ou abaixo de uma taxa máxima sugerida pela fabricação para um dado reator, alternativamente, dentro de uma faixa de 10%, acima ou abaixo de uma taxa máxima sugerida pela fabricação para um dado reator, e, alternativamente, dentro de uma faixa de 5%, acima ou abaixo de uma taxa máxima sugerida pela fabricação para um dado reator.

#### LAMINAÇÃO E/OU FORMAÇÃO DE PEDAÇOS

A viscosidade pode conduzir a laminação ou formação de pedaços, ou ambos do reator. Existem pelo menos duas formas distintas de laminação que ocorrem em reatores de fase gás. As duas formas (ou tipos) de laminação são descritas como laminados de parede ou laminados de domo, dependendo de onde eles são formados no reator. Os laminados de parede são formados nas paredes (geralmente seções verticais) da seção de reação. Laminados de domo são formados muito mais altos no reator, na seção cônica, ou na cabeça hemisférica no topo do reator (Figura 1).

Quando a laminação ocorre com catalisadores Ziegler-Natta, ela geralmente ocorre na seção inferior do reator, e é referida como laminação de parede. Os catalisadores Ziegler-Natta são capazes de formarem laminados de domo, mas a ocorrência é rara. Com catalisadores de metalloceno, a laminação pode ocorrer em qualquer localização, ou em ambas localizações; isto é, ambas laminação de parede e laminação de domo ocorrem. Catalisadores de cromo ou "Phillips" são também propensos à laminação de domo. A laminação de domo tem sido particularmente problemática com sistemas de catalisador de metalloceno. Os compostos de metalloceno típicos são geralmente descritos como contendo um ou mais ligantes capazes de ligação ao átomo de metal de transição, usualmente, ciclopentadienila derivada de ligantes ou partes, em combinação com um metal de transição selecionado a partir do Grupo 4, 5 ou 6, ou a partir das séries de lantanídeos e actinídeos da Tabela Periódica de Elementos.

A formação de pedaços no reator ocorre quando uma ou mais seções do reator perdem fluidização ou mistura efetivas. Sem mistura adequada, a taxa de remoção de calor a partir destas seções é diminuída. Com a remoção de calor diminuída e reação continuada nestas condições, superaquecimento do polímero pode resultar. O superaquecimento pode causar aglomeração ou fusão ou aglomeração do material de polímero, que resulta na formação de massas sólidas, ou pedaços de polímero. Em alguns casos, (tais como aqueles descritos por DeChellis em US 5.352.749), fluidização e mistura podem ser perdidas através de todo leito fluido, resultando em um pedaço grande compreendendo essencialmente todos os conteúdos do rea-

tor.

A viscosidade do polímero é, desse modo, uma causa principal dos três tipos de eventos de descontinuidade descritos. A viscosidade pode ser descrita como uma "aderência" aumentada ou coesividade das partículas individuais de polímero. Aumentos significantes na viscosidade causam mudanças fundamentais na fluidização dentro do reator. Estas mudanças podem ser descritas em termos da classificação de Geldart bem conhecida de partículas (Powder Technology, 7, 285-292, 1973, os conteúdos totais dos quais são aqui incorporados por referência). Os reatores de polimerização de leito fluidizado normalmente operam como leitos de partículas de Grupo B de Geldart, nos quais as partículas relativamente não-coesivas permitem a formação de bolhas quando a velocidade do gás de fluidização excede a velocidade de fluidização mínima. Estas bolhas promovem mistura do material dentro do leito fluido e a dissipação de calor a partir das partículas de reação dentro do leito fluido. Um aumento significante na viscosidade de partícula, ou coesividade causa uma transição a um leito de partícula de Grupo C de Geldart. Em contraste aos leitos de partícula de Grupo B, os leitos de Grupo C tendem a ser coesivos, são difíceis de fluidizar, e tendem a formar canais de fluxo preferivelmente do que bolhas distintas que promovem mistura de sólidos. Se a coesividade associada com partículas de Grupo C de Geldart torna-se pronunciada, a fluidização pode ser perdida totalmente, com o fluxo de gás passando através do leito como um fluxo de canal essencialmente livre de sólidos. É este caso de limitação de viscosidade pronunciada que pode causar os eventos de descontinuidade discutidos acima. Em geral, nossas concretizações proporcionam determinação de viscosidade de partícula acima do Grupo C de Geldart, em Grupo B de Geldart.

Neste contexto, o ponto de limitação de viscosidade é definido com o grau de viscosidade do polímero, ou coesividade, que causa interrupções da fluidização (e uma perda resultante na mistura) suficiente para promover qualquer dos eventos de laminação de parede, laminação de domo e/ou laminação do reator. As concretizações de nossa invenção proporcionam um meio de detectar o começo do aumento das condições de viscosi-



dade antes do início destes eventos de descontinuidade.

Para operações de polimerização de fase gás em modo condensado, a viscosidade resultante resulta do aumento da temperatura do reator e/ou aumento da presença de líquidos de condensação induzidos, e/ou aumento dos níveis de comonômero, qualquer dos quais, ou combinações destes, podendo resultar em produtividade mais alta, para em ou próximos das taxas de produção máximas para um dado polímero em um dado reator. No passado, era necessário manter-se estes parâmetros do processo dentro de faixas comparativamente conservativas para evitar condições que induziriam viscosidade no produto do reator, e as conseqüências resultantes. Contudo, nosso método de determinação de viscosidade permite ao operador de tais processos impulsionar o processo/reator para regimes de produção mais eficientes sem interesse que um evento de viscosidade seja não-detectado e resulte em um evento de descontinuidade do reator. Tais eventos de descontinuidade do reator são interrupções de produção custosas. A determinação, pela emissão acústica, do estado de viscosidade no reator, permite a prevenção, redução ou eliminação da viscosidade excessiva na parte de um operador do reator. Estas ações incluem redução da concentração de ICA e/ou de comonômero na fase gás do reator, e/ou redução na temperatura do reator, ou combinações dos mesmos. O uso de medições de pressão diferencial convencionais (DP) (usadas para medir a densidade de massa fluidizada) proporciona advertência de viscosidade iminente muito tarde, conforme comparado ao sensor atualmente descrito de medições de emissão acústica. As emissões acústicas das partículas podem ser medidas, e a viscosidade controlada usando-se os meios aqui discutidos, que, por sua vez, impedirá, reduzirá ou eliminará a viscosidade do reator.

A detecção da viscosidade no leito fluido pode ser efetuada através do uso de um ou mais sensores de emissões acústicas. O sensor de emissões acústicas pode estar posicionado na parte cilíndrica do reator. O um ou mais sensores de emissões acústicas podem estar colocados em qualquer parte da seção cilíndrica a partir do topo da placa distribuidora para a junção da parede vertical/cilíndrica com a seção cônica do reator, ou que

exclui os primeiros 0,05, 0,1, 0,15, 0,2 ou 0,25 diâmetros do reator acima da placa distribuidora, e/ou que exclui os primeiros 0,05, 0,1, 0,15, 0,2 ou 0,25 diâmetros do reator abaixo da junção cilíndrica-cônica.

- 5 A detecção da viscosidade é acompanhada pelo monitoramento de uma média de funcionamento de leituras a partir de um ou mais sensores de emissões acústicas localizados na seção reta do reator, adjacente ao leito fluido. As leituras médias de funcionamento são calculadas usando-se o método bem conhecido de "movimento da janela de tempo" médio. A média é definida como a soma de n leituras individuais na janela de tempo dividida por n.

$$\bar{X} = \frac{\sum_{i=1}^n X_i}{n}$$

onde  $\bar{X}$  é o valor atual da média de funcionamento, e  $\bar{X}_i$  é uma leitura individual. Os pontos na amostra individual n na fórmula acima são preferivelmente coletados em intervalos de tempo igualmente espaçados dentro da janela.

- 15 Janelas de tempos adequadas para a média de janela de tempo são 0,01 a 1000 segundos, ou 0,1-750 segundos, ou 1 a 500 segundos. Um aumento significativo na viscosidade de resina é indicado por uma diminuição significativa no sinal médio de funcionamento a partir de um ou mais sensores de emissões acústicas localizados na seção reta do reator, adjacente ao leito fluido. Uma diminuição significativa na média de funcionamento de uma leitura de emissão acústica é definida aqui como uma diminuição de um ou mais desvios padrões daquele sinal. O desvio padrão é computado pela seguinte formula bem conhecida:

$$s^2 = \frac{\sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X})^2}{(n-1)}$$

- 25 onde s é o desvio padrão,  $X_i$  é uma leitura individual de um sensor de emissão acústica dentro da janela, n é o número total de observações, e  $\bar{X}$  é a média de funcionamento do sinal de emissão acústica, descrito acima. O número de pontos de amostra usado no cálculo de desvio pa-

drão é igual ao número de pontos de amostra envolvido no cálculo da média de funcionamento. Se, por exemplo, a janela de tempo para computação da média de funcionamento é 60 segundos, e a frequência de amostragem é 10 pontos por segundo, então  $n$  é igual a 600. Em adição, os pontos de amostra  $\bar{X}_i$  usados no cálculo do desvio padrão podem ser os mesmos conforme aqueles usados no cálculo da média de funcionamento (isto é, as mesmas janelas de amostra estão em ambos os cálculos).

Frequências de amostragem adequadas para o sensor de emissões acústicas para uso nos cálculos de médias de funcionamento e desvios padrões descritos acima podem ser de 0,01 a 1000 amostras por segundo, ou 0,1-750 segundos, ou de 1 a 500 amostras por segundo. O número total de amostras  $n$  envolvido nos cálculos (igual ao produto da largura de janela e a frequência de amostragem) deve ser de 10 a 100.000, ou de 50 a 10.000.

Nota-se que o cálculo de médias e desvios padrões discutido acima, não emprega métodos não-lineares de manipulação do sinal de emissão acústica, tal como "ciclo-tempo", e/ou "desvio médio", não emprega teoria matemática do caos, e não "demodula" para construir uma "série de tempo", nem "entropia" matemática é usada. De fato, o cálculo de médias e desvios padrões do(s) sinal(is) de emissão acústica a partir de um ou mais sensores de emissões acústicas, conforme aqui aplicado, representa métodos convencionais de análise de sinal que são bem conhecidos por aqueles versados na técnica.

O um ou mais sensores de emissões acústicas podem ser montados no exterior do reator, adjacente ao leito fluido.

Verifica-se que quando a viscosidade dos conteúdos do reator está aumentando, o nível de emissões acústicas na parte fluidizada do leito acima descrito diminui. (Em termos de seu sinal de emissões acústicas, o leito efetivamente fica "mais suave".) Esta descoberta proporciona uma indicação relativamente sensível de aumento de viscosidade no leito fluido, tais condições se deixadas não-verificadas, podendo conduzir a um evento de descontinuidade do reator, tal como laminação, ou formação de pedaços. Tal

suavidade é acreditada ser o resultado das partículas de polímero tornarem-se mais macias como um resultado de (a) temperatura mais alta, ou (b) concentrações mais altas de hidrocarbonetos dissolvidos nas partículas de polímero. É bem conhecido que altas concentrações de hidrocarbonetos dissolvidos na resina são o resultado de altas concentrações de condensáveis na fase gás do reator, incluindo comonômeros e ICAs.

Conforme notado em outra parte aqui, com graus individuais de polímero produzido no reator de fase gás sob condições de modo condensado, cada um é submetido a condições de operação diferentes, e tolerará níveis diferentes de ICA(s) e/ou comonômero(s), e/ou temperatura e, portanto, terá limites ou pontos de viscosidade de limitação diferentes. Isto é devido ao efeito dos pesos moleculares diferentes e níveis de incorporação de comonômero dos graus diferentes. Para determinar uma janela de operação expandida (para aumentar as taxas de produção) pelo uso de sensores de emissão(ões) acústica(s), os operadores do processo, para cada dado grau, primeiro operam o processo em estado constante em uma condição segura (conforme discutido abaixo) com condições de produção ótimas. No estado constante, as emissões acústicas são registradas. Em seguida, para aumentar a taxa de produção, as condições do reator são mudadas, tais como aumentando a taxa de alimentação do catalisador, e/ou diminuindo o nível de concentração de ICA, e/ou aumentando a temperatura do reator. Em seguida os operadores do reator monitoram as emissões acústicas, e quando as emissões acústicas caem a um desvio negativo de 0,1, ou 0,25, ou 0,5, ou 0,75, ou 1, ou 2, ou 3, ou 4, ou 5, ou 6, ou mais desvios padrões abaixo das emissões acústicas do estado constante relativo, o nível de modo "seguro" de emissões acústicas, que é como o reator fica "mais suave", conforme determinado pelo sensor de emissões acústicas, os operadores tomam ação corretiva conforme aqui esboçado. Estes desvios padrões podem também ser notados como -1, -2, -3, e assim por diante, desvios padrões a partir de estado constante relativo de modo "seguro". Desvios positivos (um reator mais ruidoso) de emissões acústicas a partir do nível de emissões em estado constante não são o objetivo da presente invenção. Os sensores de e-

missões acústicas podem também serem usados, conforme aqui descrito, para determinar quando a viscosidade no reator está aumentando mesmo quando nenhum ato consciente para aumentar produção pode ter sido tomado.

- 5                   É a determinação de quietude do reator, ou mais especificamente a quietude dos conteúdos do reator, conforme determinada por um ou mais sensores de emissões acústicas colocados conforme notado aqui, que define os níveis de aumento de viscosidade no reator.

### SENSORES DE EMISSÕES ACÚSTICAS

- 10                   Pelo menos um sensor de emissão acústica pode estar localizado em uma ou mais posições na seção vertical ou seção cilíndrica do reator, geralmente acima da placa distribuidora, geralmente na seção de leito fluidizado (definida aqui) de um reator, tipicamente um reator de fase gás. Com o pelo menos um sensor de emissão acústica (AES), contempla-se 1, 2, 3, 4,  
15 5, 6, 7, 8, 9, 10 ou mais destes sensores de emissão acústicas em uma ou mais localizações na vertical/seção cilíndrica de um reator, acima da placa distribuidora, e abaixo da junção da seção cilíndrica, e a seção cônica do reator. O um ou mais sensores de emissões acústicas estão tipicamente localizados ou montados externamente ao reator. Contudo, na discussão da  
20 "placa distribuidora" como um limite inferior para a localização de um ou mais sensores de emissões acústicas no exterior do reator, é compreendido que a placa presente distribuidora está no lado interno do reator, e que o uso de "acima da placa distribuidora" significa que a localização conforme marcada no exterior do reator, e medida relativa ao topo da placa distribuidora.

- 25                   Pelo menos um sensor de emissão acústica é essencialmente um microfone pequeno que pode detectar e amplificar ondas de som de alta frequência (ultra-sônicas). Pelo menos um sensor de emissão acústica tipicamente utiliza um transdutor piezelétrico para detectar o ruído acústico gerado pelo impacto de partículas de resina nas paredes que circundam uma  
30 corrente de escoamento (neste caso, a seção de leito fluido de um reator). O "ruído" acústico é normalmente medido na faixa ultra-sônica.

O um ou mais sensores de emissões acústicas são sensores

piezoelétricos de faixa de largura estreita com pré-amplificadores locais que produzem um ganho padrão industrial de 40 decibéis (dB), onde 0 dB se iguala a uma produção de 1 microvolt a partir do sensor. A produção do pré-amplificador é adicionalmente amplificada usando-se uma série de amplificadores de sinal com uma faixa de 0 a 48 dB. Isto produz sinais mensuráveis na faixa de 1 a 10 volts. Os sinais eram de faixa estreita filtrados ao redor da frequência central de 190 kHz usando-se um filtro de passagem de faixa de 100-350 kHz.

A frequência do processo preferivelmente do que a frequência do sensor é de interesse. Por esta razão, o sinal é adicionalmente condicionado para produzir rendimento proporcional às variações de frequência inferior no envelope do sinal de emissão acústica de faixa estreita, tipicamente na faixa audível de 0 a 20 kHz. Um filtro de raiz quadrada média foi usado para este condicionamento.

O sensor de emissões acústicas pode ser provido por Process Analysis & Automation, Ltd. (PAA). Contudo, uma distinção deve ser tirada entre a descrição dos documentos da PAA (aqui discutido) e as concretizações da presente invenção. Os documentos da PAA sugerem somente a detecção de um pedaço de 1,5 metros, após o aglomerado tiver sido formado. Em contraste, as concretizações da presente invenção detectam condições de aumento de viscosidade que, se deixadas não-verificadas ou não-corrigidas, podem causar a formação de pedaços ou laminados de polímeros, antes de sua formação. Adicionalmente, os documentos da PAA sugerem que a detecção do pedaço do polímero (já formado) é indicada por um aumento no ruído acústico, considerando-se que nossas descobertas indicam que o começo das condições que conduzem aos pedaços (ou laminados) é indicado por uma diminuição no ruído acústico.

### CATALISADORES

Todos os catalisadores de polimerização, incluindo catalisadores de metal de transição coordenados convencionais e catalisadores de metalloceno, ou combinações destes, são adequados para o uso em concretizações dos processos da presente invenção. Também contemplados são cata-

lisadores, tais como  $\text{AlCl}_3$ , cobalto, ferro, paládio, ou cromo/óxido de cromo, ou catalisadores de "Phillips". A seguinte é uma discussão não-limitativa dos vários catalisadores de polimerização úteis na invenção.

### DEFINIÇÕES GERAIS

5                   Conforme aqui usado, a frase "sistema de catalisador" inclui pelo menos um "componente de catalisador" e pelo menos um "ativador", alternadamente pelo menos um co-catalisador. O sistema de catalisador pode também incluir outros componentes, tais como suportes, e não é limitado ao  
10 sistema de catalisador pode incluir qualquer número de componentes de catalisador em qualquer combinação conforme aqui descrita, bem como qualquer ativador em qualquer combinação conforme aqui descrita.

                  Conforme aqui usado, a frase "composto de catalisador" inclui qualquer composto que, uma vez apropriadamente ativado, é capaz de cata-  
15 lisar a polimerização ou oligomerização de olefinas, o composto de catalisador compreendendo pelo menos um Grupo de 3 a um Grupo de 12 átomos, e, opcionalmente, pelo menos um grupo de partida ligado aos mesmos.

                  Conforme aqui usado, a frase "grupo de partida" refere-se a uma ou mais partes químicas ligadas ao centro do metal do componente de cata-  
20 lisador que pode ser abstraído a partir do componente de catalisador por um ativador, desse modo, produzindo a espécie ativa em direção à polimerização de olefina ou oligomerização. O ativador é descrito adicionalmente abaixo.

                  Conforme aqui usado, em referência aos "Grupos" de Elementos da Tabela Periódica, os "novos" esquemas de numeração para os Grupos da Tabela Periódica são usados como no CRC HANDBOOK OF CHEMISTRY AND  
25 PHYSICS (David R. Lide ed., CRC Press 81<sup>st</sup> ed. 2000).

                  Conforme aqui usado, uma "hidrocarbila" inclui radicais alifáticos, cíclicos, olefínicos, acetilênicos e aromáticos (*isto é*, radicais hidrocarbonetos) compreendendo hidrogênio e carbono que são deficientes por um hidro-  
30 gênio. Um "hidrocarbilenos" é deficiente por dois hidrogênios.

                  Conforme aqui usado, a frase "heteroátomo" inclui qualquer á-

tomo outro do que carbono e hidrogênio que pode ser ligado ao carbono. Um "grupo contendo heteroátomo" é um radical hidrocarboneto que contém um heteroátomo, e pode conter um ou mais dos mesmos ou heteroátomos diferentes. Em uma concretização, um grupo contendo heteroátomo é um grupo hidrocarbila contendo de 1 a 3 átomos selecionados a partir do grupo consistindo em boro, alumínio, silício, germânio, nitrogênio, fósforo, oxigênio e enxofre. Exemplos não-limitantes de grupos contendo heteroátomo incluem radicais de iminas, aminas, óxidos, fosfinas, éteres, cetonas, oxoazolinas heterocíclicas, oxazolinas, e tioéteres.

10 Conforme aqui usado, "heterocíclico" refere-se a sistemas de anel tendo um suporte de carbono que compreende de 1 a 3 átomos selecionados a partir do grupo consistindo em boro, alumínio, silício, germânio, nitrogênio, fósforo, oxigênio e enxofre, a menos que o heteroátomo (átomo de não carbono) seja descrito.

15 Conforme aqui usado, um "alquilcarboxilato", "arilcarboxilato", e "alquilarilcarboxilato" é uma aquila, arila, e alquilarila, respectivamente, que possui um grupo carboxila em qualquer posição. Exemplos incluem  $C_6H_5CH_2C(O)O^-$ ,  $CH_3C(O)O^-$ , etc.

20 Conforme aqui usado, o termo "substituído" significa que o grupo em seguida a este termo possui pelo menos uma parte no lugar de um ou mais hidrogênios em qualquer posição, as partes selecionadas a partir de tais grupos como radicais de halogênio (*por exemplo*, Cl, F, Br), grupos hidroxila, grupos carbonila, grupos carboxila, grupos amina, grupos fosfina, grupos alcóxi, grupos fenila, grupos naftila, grupos alquil  $C_1$  a  $C_{10}$ , grupos alquenila  $C_2$  a  $C_{10}$ , e combinações destes. Exemplos de alquilas ou arilas substituídos incluem, mas não estão limitados a, radicais acila, radicais alquilamino, radicais alcóxi, radicais arilóxi, radicais alquiltio, radicais dialquilamino, radicais alcoxicarbonila, radicais ariloxicarbonila, radicais carbamoíla, radicais alquil- e dialquil- carbamoíla, radicais acilóxi, radicais acilamino, 30 radicais arilamino, e combinações destes.

A menos que de outro modo citado, nenhuma concretização da presente invenção é aqui limitada ao estado de oxidação do átomo de metal



"M" conforme definido nas descrições individuais e exemplos que se seguem.

### COMPONENTE DE CATALISADOR DE METALOCENO

- O sistema catalisador útil nas concretizações da presente invenção inclui um componente de catalisador de metalloceno, conforme aqui descrito. Os compostos de catalisador de metalloceno são geralmente descritos através de, por exemplo, 1 & 2 METALOCENO-BASED POLYOLEFINS (John Scheirs & W. Kaminsky eds., John Wiley & Sons, Ltd. 2000); G.G. Hlatky in 181 COORDINATION CHEM. REV. 243-296 (1999) e, em particular, para uso na síntese de polietileno em 1 METALOCENO-BASED POLYOLEFINS 261-377 (2000). Os compostos de catalisador de metalloceno, conforme descritos aqui, incluem compostos de "meio sanduíche" e "sanduíche cheio" tendo um ou mais ligantes Cp (ciclopentadienila e ligantes isolobal para ciclopentadienila) ligados à pelo menos um Grupo de 3 a Group de 12 átomos de metal, e um ou mais grupo(s) de partida ligado(s) ao pelo menos um átomo de metal. Daqui por diante, estes compostos serão referidos como componentes de catalisador de "metallocenos" ou "metalloceno". O componente de catalisador de metalloceno é suportado em um material de suporte em uma concretização, e podem ser suportados com ou sem outro componente de catalisador.
- Os ligantes Cp são um ou mais anéis ou sistema(s) de anel, pelo menos uma parte da qual inclui sistemas  $\pi$ -ligados, tais como ligantes de cicloalcadienil e análogos heterocíclicos. O(s) sistema(s) de anéis ou de anel compreende(m) tipicamente átomos selecionados a partir do grupo consistindo em Grupos de 13 a 16 átomos, ou os átomos que compõem os ligantes Cp são selecionados a partir do grupo consistindo em carbono, nitrogênio, oxigênio, silício, enxofre, fósforo, germânio, boro e alumínio, e combinações destes, no qual o carbono compõe pelo menos 50% dos membros de anel. Ou o(s) ligante(s) Cp é/são selecionado(s) a partir do grupo consistindo em ligantes ciclopentadienila substituídas e não-substituídas e ligantes isolobal para ciclopentadienila, exemplos não-limitativos dos quais incluem ciclopentadienila, indenila, fluorenila e outras estruturas. Exemplos não-limitativos adicionais de tais ligantes incluem ciclopentadienila, ciclopentafenantreneila,

indenila, benzindenila, fluorenila, octahidrofluorenila, ciclooctatetraenila, ciclo-  
 pentaciclododeceno, fenantrindenila, 3,4-benzofluorenila, 9-fenilfluorenila,  
 8-H-ciclopent[a]acenaftenila, 7H-dibenzofluorenila, indeno[1,2-9]antreno,  
 tiofenoindenila, tiofenofluorenila, versões hidrogenadas destes (por exemplo,  
 5 4,5,6,7-tetrahidroindenila, ou "H<sub>4</sub>Ind"), versões substituídas destes, e ver-  
 sões heterocíclicas destes.

#### COMPONENTE DE CATALISADOR CONTENDO GRUPO 15

Um aspecto da presente invenção inclui o uso de assim denomi-  
 nados "Componentes de catalisador contendo Grupo 15", conforme aqui  
 10 descritos como um componente de catalisador desejável, ou sozinho ou para  
 uso com um componente de catalisador de metalloceno, ou outro componen-  
 te de catalisador de polimerização de olefina. Geralmente, os "componentes  
 de catalisador contendo Grupo 15", conforme referido aqui, incluem comple-  
 xos de metal de Grupo 3 a Grupo 12, no qual o metal é 2 a 8 coordenado, a  
 15 parte ou partes de coordenação incluindo pelo menos dois Grupos de 15  
 átomos, e até quatro Grupos de 15 átomos. Em uma concretização, o com-  
 ponente de catalisador contendo o Grupo 15 é um complexo de um Grupo  
 de 4 metais e de um a quatro ligantes, tal que o Grupo de 4 metais é pelo  
 menos 2 coordenadas, a porção de coordenação ou porções incluindo pelo  
 20 menos dois nitrogênios. Os compostos representativos contendo o Grupo 15  
 são descritos em, por exemplo, WO 99/01460; EP A1 0 893 454; EP A1 0  
 894 005; US 5.318.935; US 5.889.128 US 6.333.389 B2 e US 6.271.325 B1.

Em uma concretização, os componentes de catalisador contendo  
 Grupo 15 úteis nas concretizações da presente invenção incluem com-  
 25 plexos imino-fenol de Grupo 4, complexos bis(amida) de Grupo 4, e comple-  
 xos de piridil-amina de Grupo 4 que são ativos em direção a polimerização  
 de olefina para qualquer extensão.

#### ATIVADOR

Conforme aqui usado, o termo "ativador" é definido para ser  
 30 qualquer composto ou combinação de compostos, suportados ou não-  
 suportados, que podem ativar um composto de catalisador de local simples  
 (por exemplo, metallocenos, catalisadores contendo Grupo 15), tal como pela

criação de uma espécie catiônica a partir do componente de catalisador. Tipicamente, isto envolve a abstração de pelo menos um grupo de partida (grupo X nas fórmulas/estruturas acima) a partir do centro do metal do componente de catalisador. Os componentes de catalisador das concretizações da presente invenção são, desse modo, ativados em direção a polimerização de olefina usando-se tais ativadores. As concretizações de tais ativadores incluem ácidos de Lewis, tais como cíclicos ou oligomérico poli(hidrocarbilaralumínio óxidos), e assim denominados ativadores de não-coordenação ("NCA") (alternadamente, "ativadores de ionização" ou "ativadores estequiométricos"), ou qualquer outro composto que pode converter um componente de catalisador de metalloceno neutro em um cátion de metalloceno que é ativo com relação à polimerização de olefina.

Está dentro do escopo desta invenção usar ácidos de Lewis, tais como alumoxano (por exemplo, "MAO"), alumoxano modificado (por exemplo, "MMAO"), e compostos alquilalumínio como ativadores, e/ou ativadores de ionização (neutros ou iônicos), tais como tri (n-butil)amônio tetra-kis(pentafluorofenil)boro e/ou uns precursores de metalóide de trisperfluorofenil boro para ativar os metallocenos aqui descritos. MAO e outros ativadores baseados em alumínio são bem conhecidos na técnica. Os ativadores de ionização são bem conhecidos na técnica, e são descritos por, por exemplo, Eugene You-Xian Chen & Tobin J. Marks, *Cocatalisadores for Metal-Catalyzed Olefin Polimerização: Activators, Activation Processoes, and Structure-Activity Relationships* 100(4) CHEMICAL REVIEWS 1391-1434 (2000). Os ativadores podem estar associados com ou ligados a um suporte, ou em associação com o componente de catalisador (por exemplo, metalloceno), ou separados a partir do componente de catalisador, tal como descrito por Gregory G. Hlatky, *Heterogeneous Single-Site Catalisadores for Olefin Polimerização* 100(4) CHEMICAL REVIEWS 1347-1374 (2000).

#### COMPONENTE DE CATALISADOR ZIEGLER-NATTA

A composição de catalisador pode compreender um componente de catalisador, que é (ou inclui) um composto de não-metalloceno. Em uma concretização, o componente de catalisador compreende um composto de

catalisador Ziegler-Natta, tal como descrito em ZIEGLER CATALISADORES 363-386 (G. Fink, R. Mulhaupt and H.H. Brintzinger, eds., Springer-Verlag 1995); ou em EP 103 120; EP 102 503; EP 0 231 102; EP 0 703 246; RE 33,683; US 4.302.565; US 5.518.973; US 5.525.678; US 5.288.933; US 5.290.745; 5 US 5.093.415 e US 6.562.905. Exemplos de tais catalisadores incluem aqueles compreendendo óxidos de metal de transição do Grupo 4, 5 ou 6, alcóxidos e haletos, ou óxidos, alcóxidos, e compostos de haleto de titânio, zircônio ou vanádio; opcionalmente em combinação com um composto de magnésio, doadores de elétrons internos e/ou externos (álcoois, éteres, siloxanos, etc.), alumínio ou boro alquila e haletos, e suportes de óxidos inorgânicos. 10

Catalisadores de metal de transição tipo convencional são aqueles catalisadores tradicionais Ziegler-Natta que são bem conhecidos na técnica. Qualquer referência aqui a catalisadores Ziegler-Natta são a estes catalisadores tipo "tradicionais" ou "convencionais". (Ref: J. Boor, "Ziegler-Natta Catalysts and Polymerizations", Academic Press (1979). Exemplos de catalisadores de metal de transição tipo convencionais são discutidos nas Patentes U.S. Nos. 4.115.639, 4.077.904, 4.482.687, 4.564.605, 4.721.763, 4.879.359 e 4.960.741. Os compostos de catalisador de metal de transição 20 tipo convencional que podem ser usados na presente invenção incluem compostos de metal de transição de Grupos 3 a 17, ou Grupos 4 a 12, ou Grupos 4 a 6 da Tabela Periódica de Elementos.

Estes catalisadores de metal de transição tipo convencionais podem ser representados pela fórmula:  $MR_x$ , onde M é um metal dos Grupos 25 3 a 17, ou um metal dos Grupos 4 a 6, ou um metal do Grupo 4, ou titânio; R é um halogênio ou um grupo hidrocarbilóxi; e x é a valência do metal M. Exemplos de R incluem alcóxi, fenóxi, brometo, cloreto e fluoreto. Exemplos de catalisadores de metal de transição tipo convencionais onde M é titânio inclui  $TiCl_4$ ,  $TiBr_4$ ,  $Ti(OC_2H_5)_3Cl$ ,  $Ti(OC_2H_5)Cl_3$ ,  $Ti(OC_4H_9)_3Cl$ ,  $Ti(OC_3H_7)_2Cl_2$ , 30  $Ti(OC_2H_5)_2Br_2$ ,  $TiCl_3 \cdot 1/3AlCl_3$  e  $Ti(OC_{12}H_{25})Cl_3$ .

Compostos de catalisador de metal de transição tipo convencional baseados em complexos doadores de elétrons de magnésio/titânio que

são úteis nas concretizações da invenção são descritos em, por exemplo, Patentes U.S. Nos. 4.302.565 e 4.302.566. Os catalisadores derivados de Mg/Ti/Cl/THF são também contemplados, que são bem conhecidos por aqueles versados na técnica. Um exemplo do método geral de preparação de tal catalisador inclui o seguinte: dissolver  $\text{TiCl}_4$  em THF, reduzir o composto em  $\text{TiCl}_3$  usando Mg, adicionar  $\text{MgCl}_2$ , e remover o solvente.

Compostos de catalisador tipo convencional para os compostos de catalisador de metal de transição tipo convencionais podem ser representados pela fórmula  $\text{M}^3\text{M}^4_v\text{X}^2_c\text{R}^3_{b-c}$ , em que  $\text{M}^3$  é um metal do Grupo 1 a 3 e 12 a 13 da Tabela Periódica de Elementos;  $\text{M}^4$  é um metal do Grupo 1 da Tabela Periódica de Elementos;  $v$  é um número de 0 a 1; cada  $\text{X}^2$  é qualquer halogênio;  $c$  é um número de 0 a 3; cada  $\text{R}^3$  é um radical hidrocarboneto monovalente ou hidrogênio;  $b$  é um número de 1 a 4; e no qual  $b$  menos  $c$  é pelo menos 1. Outros compostos de co-catalisador organometálico tipo convencional para os catalisadores de metal de transição tipo convencionais têm a fórmula  $\text{M}^3\text{R}^3_k$ , onde  $\text{M}^3$  é um metal do Grupo IA, IIA, IIB ou IIIA, tal como lítio, sódio, berílio, bário, boro, alumínio, zinco, cádmio, e gálio;  $k$  se iguala a 1, 2 ou 3, dependendo da valência de  $\text{M}^3$  cuja valência, por sua vez, normalmente depende do Grupo particular ao qual  $\text{M}^3$  pertence; e cada  $\text{R}^3$  pode ser qualquer radical monovalente que inclui radicais hidrocarbonetos e radicais hidrocarbonetos contendo um elemento do Grupo 13 a 16 similar a fluoreto, alumínio ou oxigênio ou uma combinação destes.

### POLIMERIZAÇÃO

A polimerização pode ser conduzida usando-se os catalisadores acima e monômeros selecionados a partir de etileno e uma ou mais  $\alpha$ -olefinas selecionadas a partir de propileno, 1-buteno, 1-hexeno, 4-metil-1-penteno, 1-octeno ou 1-deceno.

De modo a proporcionar uma melhor compreensão da presente invenção, os seguintes exemplos são oferecidos relacionados a testes atuais realizados na prática da invenção:

### EXEMPLOS

As reações de polimerização aqui descritas foram conduzidas

em um reator de leito fluidizado de fase gás de escala piloto contínuo de diâmetro interno de 0,57 metros e 4,0 metros de altura de leito. O leito fluidizado foi composto de grânulos de polímero. As correntes de alimentação gasosas de etileno e hidrogênio, junto com comonômero líquido, foram misturadas juntos em um arranjo em T de mistura, e introduzidas abaixo do leito do reator na linha de gás de reciclo. Hexeno foi usado como comonômero. As taxas de fluxo individuais de etileno, hidrogênio e comonômero foram controladas para manter a composição fixa alvo. O comonômero foi também controlado para manter uma razão molar de comonômero para etileno constante. A concentração de etileno foi controlada para manter uma pressão parcial de etileno constante. O hidrogênio foi controlado para manter uma razão molar de hidrogênio para etileno constante. As concentrações de todos os gases foram medidas por uma cromatografia de gás em linha para assegurar composição relativamente constante na corrente de gás de reciclo.

O catalisador sólido foi injetado diretamente no leito fluidizado usando-se nitrogênio purificado como um veículo. A taxa de alimentação de catalisador foi ajustada para manter uma taxa de produção constante. O leito de reação de crescimento de partículas de polímero foi mantido em um estado fluidizado pelo fluxo contínuo de alimentação e reciclo composto através da zona de reação. Uma velocidade de gás superficial de 0,6 – 0,9 metros/s foi usada para alcançar isto. O reator foi operado a uma pressão total de 2170 kPa. Para manter uma temperatura de reator constante, a temperatura do gás de reciclo que entra no reator foi continuamente ajustada para cima ou para baixo, para acomodar quaisquer mudanças na taxa de geração de calor devido à polimerização.

O leito fluidizado foi mantido a uma altura constante (4,0 metros) pela retirada de uma parte do leito a uma taxa igual à taxa de formação de produto particulado. A taxa de formação de produto (a taxa de produção de polímero) foi na faixa de 50-70 kg/hora. O produto foi removido semicontinua-mente, via uma série de válvulas em uma câmara de volume fixo, que foi simultaneamente ventilada de volta para o reator. Isto permite remoção al-

tamente eficiente do produto, enquanto, ao mesmo tempo, recicla uma grande parte dos gases não-reagidos de volta para o reator. Este produto foi purgado para remover hidrocarbonetos arrastados e dissolvidos e tratados com um pequeno vapor de nitrogênio umidificado para desativar quaisquer quantidades traços de catalisador residual.

A Figura 1 é um esquemático do reator de leito fluidizado em escala piloto e as localizações aproximadas dos instrumentos de medição acústicos.

As leituras a partir de AES foram medidas na forma de volts. Os dados a partir de sondas múltiplas foram coletados simultaneamente usando-se um sistema de aquisição de dados baseados em PC. Os dados a partir de cada sonda foram coletados em 100 leituras/segundo. Os dados foram continuamente monitorados, e um valor médio foi registrado a cada 60 segundos para proposta de esboço. Os dados reportados de quatro sensores diferentes de emissões acústicas localizados em vários pontos no reator foram registrados em um registro de computador, e usados para gerar os registros mostrados nas Figuras 2-4.

A Figura 2 mostra os resultados de uma planta teste piloto, na qual o reator foi propositadamente acionado ao limite de aderência primeiro pelo abaixamento da densidade da resina pelo aumento da razão molar de comonômero de hexeno para etileno, em seguida adicionando-se um ICA (isopentano) e, em seguida, finalmente, aumentando-se gradualmente a temperatura. A razão molar de comonômero para etileno foi aumentada de 0,024 a 0,029, resultando em uma diminuição na densidade do polímero de 0,9167 a 0,9113 g/cc. O isopentano foi, em seguida, aumentado de 0 a 6,8 mols por cento. Isto foi seguido por um aumento no ponto de ajuste da temperatura do reator de 79,4 °C (175°F) em uma série de incrementos de 2,7°C (5°F) a cada hora. Nota: devido às restrições específicas peculiares a este reator específico, a adição de ICA e abaixamento da densidade não foram individualmente suficientes para acionar o ponto de aderência (embora, se impulsionada adicionalmente, cada uma destas variáveis podem ter individualmente acionado o polímero para o ponto de aderência). Portanto, a ter-

ceira variável, a temperatura do reator, foi necessária para chegar no ponto de aderência limitante nestes experimentos. Estas etapas (adição de ICA, aumentando a concentração de comonômero, em seguida aumentando a temperatura do reator) foram tomadas seqüencialmente. Quando a temperatura de leito indicada foi 87,6°C (189,7°F), leituras de dois a três sensores de emissões acústicas, localizados a 15,24 cm ou a 0,267 diâmetros do reator, e a 167,6 cm ou a 2,93 diâmetros acima da placa distribuidora começam a diminuir, e o terceiro sensor localizado na linha de reciclo superior começa a aumentar. À medida que o aumento da temperatura continua, as leituras a partir destes três sensores continuam a exibir este comportamento, conforme mostrado na Figura 2. Em contraste, a densidade de massa fluidizada baseada na leitura da pressão diferencial diminuiu somente levemente durante este tempo, conforme também visto na Figura 2. A queda na densidade de massa fluidizada eventualmente torna-se mais pronunciada, mas isto não ocorre até abruptamente antes de um pedaço formado (14 horas após o início da rampa de temperatura). Nós verificamos que o problema com densidade de massa fluidizada (FBD), conforme determinada por células de pressão diferencial (DP) (além de resposta "lenta"), é que é essencialmente não-linear em sua resposta para aumento de viscosidade, mostrando resposta limitada até imediatamente antes da fluidização ser perdida. Neste exemplo, o sinal de FBD é inicialmente fraco, e o sinal torna-se mais forte somente no último limite de concentração de ICA ser alcançado à medida que a temperatura foi aumentada. Tendo esta sido uma operação comercial atual, os operadores do mesmo modo não teriam noticiado a queda leve na leitura de FBD, e teriam continuado a alimentar isopentano a uma taxa alta, ou continuado a aumentar a temperatura do reator, acionando o leito fluidizado mais próximo ao limite de aderência. Portanto, o FBD não teria provido uma indicação significativa substancial de problema de reator até imediatamente antes do leito fluido tornar-se muito aderente, e possivelmente sinterizado (criando um pedaço).

Os dados experimentais proporcionam alguns resultados importantes e inesperados. Quando a temperatura do reator foi aumentada em



combinação com densidade de resina inferior e agente de ICA (isopentano) estando presente, o leito de polímero foi forçado de uma condição de fluidização particulada suave para um ponto de viscosidade excessiva (ou limitante), onde as partículas começam a sinterizar. Isto se torna pior progressivamente, e o leito alcança seu ponto de aderência, que finalmente resulta em uma massa fundida de polímero, e à formação de pedaço sólido. Todos os sensores convencionais foram capazes de detectar o ponto de formação de pedaços eventual, mas os pontos no tempo no qual a detecção ocorreu muito diferente. Alterações significantes nas leituras do instrumento ocorrem no sensor de emissões acústicas 6-1/2 horas, nos sensores dP 2-1/2 horas, e nos termoacopladores 40 minutos antes da paralisação atual. Advertência avançada de 6-1/2 horas é significativa, e permitiria que o operador fizesse vários ajustes para impedir o ponto de viscosidade limitante pelo ajuste da fluidização do leito fora deste ponto. Isto também permitirá otimização da taxa de produção do reator para equipará-la à última capacidade do reator.

Conquanto as concretizações da presente invenção tenham sido descritas e ilustradas por referência a concretizações particulares, será apreciado por aqueles técnicos no assunto que concretizações da invenção conduzem a variações não necessariamente aqui ilustradas. Por esta razão, então, referência deve ser feita somente às reivindicações em anexo para proposta de determinar o escopo verdadeiro da presente invenção

## REIVINDICAÇÕES

1. Processo para operação de pelo menos um reator de fase gás em ou próximo a taxas de produção máximas, sob condições de reator de modo condensado, compreendendo:

- 5                   a) alimentar monômeros e pelo menos um catalisador ao reator de fase gás, para produzir partículas de polímero;
- b) alimentar pelo menos um agente de condensação induzida (ICA) ao reator de fase gás;
- c) medir e processar emissões acústicas das partículas de polí-
- 10                   mero no reator de fase gás; e
- d) controlar o reator em ou próximo à taxa de produção máxima para um dado polímero, pela medição das emissões acústicas, tal que quando as emissões acústicas se desviam das emissões acústicas de um reator de estado constante que produz o mesmo dado polímero, por mais do
- 15                   que um desvio padrão (negativo), o controle compreende uma ação corretiva compreendendo: ajuste de um dentre nível de ICA, nível de comonômero, temperatura do reator, ou combinações destes;
- no qual o processamento do sinal compreende média aritmética usando-se sinais de emissões acústicas amostrados a partir de uma janela
- 20                   de tempo na faixa de 0,01-1000 segundos, onde a frequência de amostragem varia de 0,01-1000 amostras por segundo.

2. Processo, de acordo com a reivindicação 1, no qual o pelo menos um sensor de emissão acústica (AES) está localizado em uma seção cilíndrica exterior do reator, em uma localização da seção cilíndrica entre um

25                   ponto acima de uma placa distribuidora do reator, e/ou abaixo de uma junção cilíndrica-cônica do reator.

3. Processo, de acordo com a reivindicação 2, no qual pelo menos um AES está localizado no exterior do reator, em um ponto que exclui os primeiros 0,25 diâmetros do reator 0,25 acima de uma placa distribuidora do

30                   reator, e/ou que exclui os primeiros diâmetros do reator 0,25 abaixo de uma junção cilíndrica-cônica do reator, e no qual os sinais compreendem uma média aritmética de 2 ou mais interações (leituras) tomadas na faixa de a

partir de 1000 vezes por segundo a uma vez em 10 minutos.

4. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes, no qual o processo compreende um catalisador selecionado a partir de um dentre Ziegler-Natta, cromo, óxido de cromo,  $\text{AlCl}_3$ , cobalto, ferro, paládio, ou um catalisador de metalloceno.

5. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes, no qual o catalisador compreende um catalisador de metalloceno.

6. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes, no qual os monômeros compreendem etileno e uma ou mais  $\alpha$ -olefinas.

7. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes, no qual as  $\alpha$ -olefinas compreendem um ou mais dentre 1-buteno, 1-hexeno, ou 1-octeno.

8. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes, no qual quando as emissões acústicas se desviam negativamente a partir da emissão acústica de estado constante por dois ou mais desvios padrões a partir da emissão acústica de estado constante, a ação corretiva é tomada.

9. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes, no qual quando as emissões acústicas se desviam negativamente a partir da emissão acústica de estado constante por três ou mais desvios padrões a partir da emissão acústica de estado constante, a ação corretiva é tomada.

10. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes, no qual o processamento do sinal compreende média aritmética usando-se sinal de emissões acústicas amostrados a partir de uma janela de tempo na faixa de 1-500 segundos, onde a frequência de amostragem varia de 1-500 amostras por segundo.

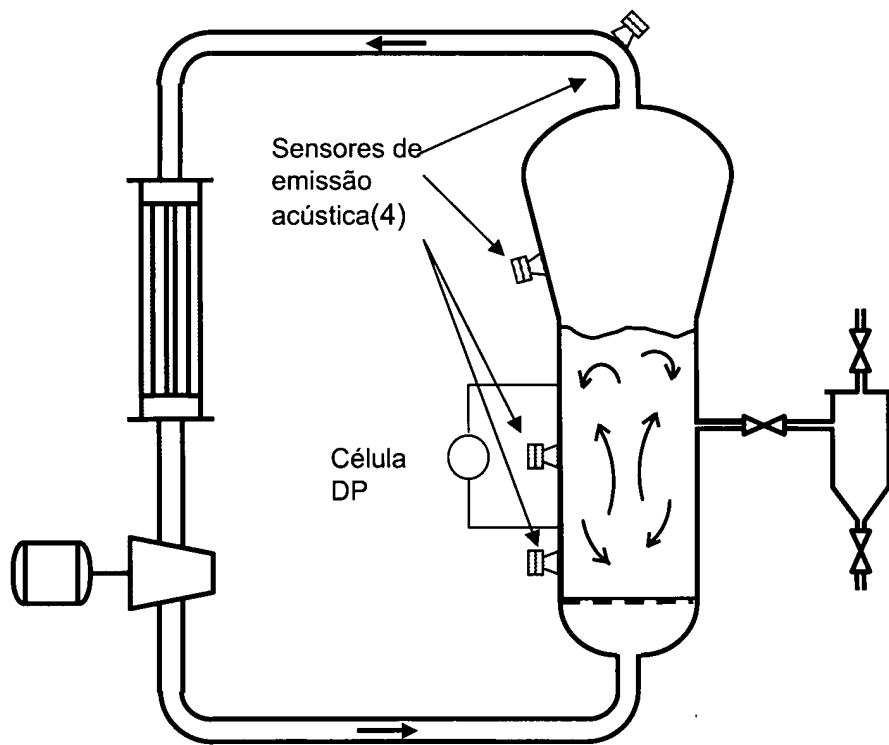
11. Processo, de acordo com a reivindicação 5, no qual o catalisador de metalloceno compreende adicionalmente um ou mais dentre um ativador iônico, um alumoxana ou um alumoxano modificado.

12. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes, no qual as emissões acústicas compreendem uma média aritmética de 2 ou mais interações (leituras) tomadas na faixa de a partir de 1000 vezes por segundo a uma vez em 10 minutos.

- 5                    13. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes, no qual pelo menos três desvios padrões negativos a partir das emissões acústicas de estado constante medidas por pelo menos um sensor de emissão acústica (AES) estão medindo o som no reator de leito fluidizado de fase gás de partículas aglomeradas de polímero, no qual as partículas
- 10 aglomeradas de polímero são  $\leq 21$  mm e/ou  $\geq 2$  mm em sua dimensão maior.

**Fig.1**

Reator de Leito Fluidizado de Escala Piloto



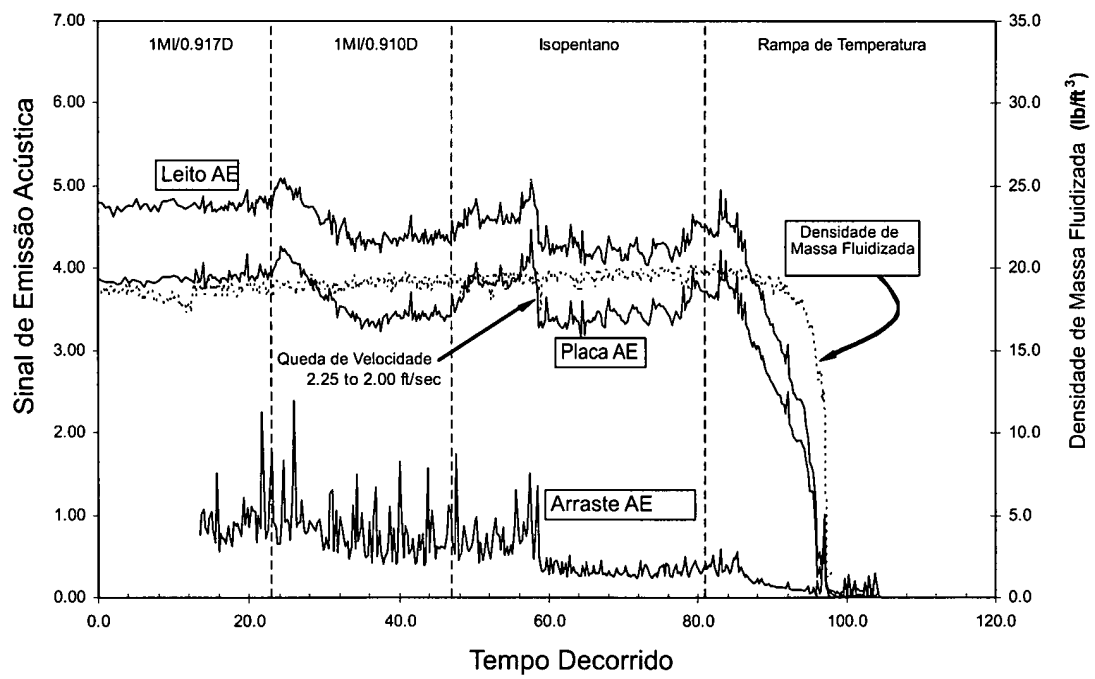
**Fig.2** — Gráfico de Emissão Acústica e Densidade de Massa Fluidizada

Fig 3 – Gráfico de Emissão Acústica e Temperatura do Reator

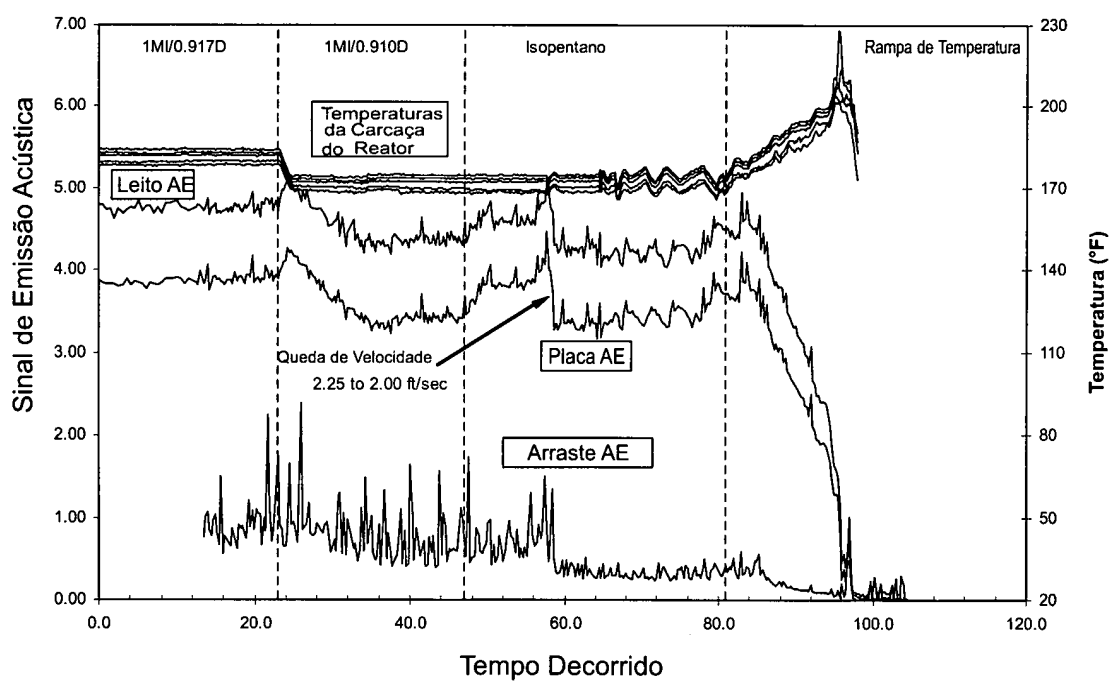
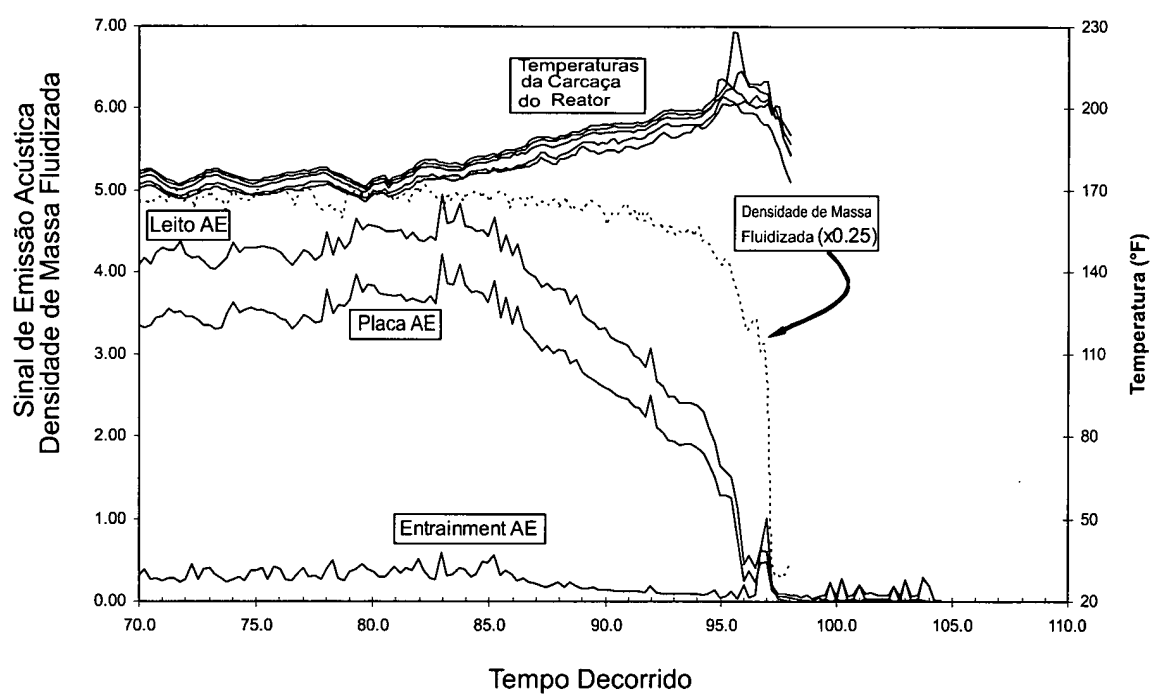


Fig 4— Gráfico de Emissão Acústica, Densidade de Massa Fluidizada e Temperatura do Reator





## RESUMO

Patente de Invenção: "MÉTODO PARA OPERAÇÃO DE UM REATOR DE FASE GÁS EM OU PRÓXIMO DAS TAXAS DE PRODUÇÃO MÁXIMAS ENQUANTO CONTROLA A VISCOSIDADE DO POLÍMERO".

- 5 A presente presente invenção refere-se à operação de pelo menos um reator de fase gás em ou próximo de taxas de produção máximas e a medição e controle das viscosidades do polímero em uma polimerização de reator de fase gás. Em particular, as concretizações refere-se ao monitoramento de emissões acústicas em um reator durante polimerização de fase
- 10 gás para determinar o começo da viscosidade do reator e possivelmente descontinuidade de eventos tais como formação de pedaços e laminação resultantes desta viscosidade. Concretizações também refere-se ao monitoramento de emissões acústicas para determinar a necessidade de controle efetivo de parâmetros que minimizam a viscosidade do reator e, desse modo,
- 15 impedindo eventos de descontinuidade. As emissões são processadas pela média aritmética.