



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

(21) **PI 0714078-9 A2**

(22) Data de Depósito: 01/08/2007  
(43) Data da Publicação: 18/12/2012  
(RPI 2189)



(51) *Int.Cl.:*  
C08F 6/00  
C08F 10/00

**(54) Título:** PROCESSO PARA O ACABAMENTO DE POLIOLEFINAS

**(30) Prioridade Unionista:** 03/08/2006 EP 06118423.0,  
24/08/2006 US 60/839,803

**(73) Titular(es):** BASSELL POLYOLEFINE GMBH

**(72) Inventor(es):** Gabriele Mei, Giuseppe Penzo, Pietro Baita

**(74) Procurador(es):** Advocacia Pietro Ariboni S/C

**(86) Pedido Internacional:** PCT EP2007057953 de  
01/08/2007

**(87) Publicação Internacional:** WO 2008/015228de  
07/02/2008

**(57) Resumo:** PROCESSO PARA O ACABAMENTO DE POLIOLEFINAS. O presente invento descreve um processo para o acabamento de poliolefinas produzidas por polimerização catalítica em fase gasosa de uma ou mais  $\alpha$ -olefinas na presença de um diluente de polimerização escolhido dentre os alcanos  $C_3$ - $O_5$ , em que os grânulos poliméricos descarregados do reator de fase gasosa são submetidos a: (1) uma primeira etapa de degaseificação em que dita poliolefina é contatada em contra-corrente com uma corrente gasosa contendo pelo menos 85% molar de um agente de retirada escolhido dentre um alcano  $C_3$ - $C_5$ , dita corrente gasosa sendo continuamente derivada da seção de recuperação de monômero da planta de polimerização; (2) uma segunda etapa de polimerização em que dita poliolefina é contatada em contracorrente com vapor, a quantidade de vapor sendo de 10 a 200 kg por 1000 kg de poliolefina.

### **Processo para o acabamento de poliolefinas.**

Refere-se o presente invento a um processo para realizar o acabamento de poliolefinas obtidas a partir de uma polimerização em fase gasosa para a remoção de oligômeros e hidrocarbonetos superiores dos grânulos de poliolefina.

5 Em particular, o presente invento se refere a um processo para diminuir a quantidade de hidrocarbonetos pesados e oligômeros contidos nos grânulos de poliolefina descarregados de um reator de polimerização em fase gasosa, para diminuir consideravelmente a liberação de odor pelo polímero.

10 O uso de catalisadores com alta atividade e seletividade do tipo Ziegler-Natta e, mais recentemente, do tipo metaloceno, levou ao uso disseminado em escala industrial de processos em que a polimerização de olefinas é executada em um meio gasoso, na presença de um catalisador sólido. Um exemplo de ditos processos de polimerização em fase gasosa envolve o uso de um reator de leito fluidizado em que um leito de partículas poliméricas é mantido em um estado fluidizado pelo fluxo  
15 ascendente de um gás de fluidização.

Durante a polimerização, o polímero fresco é gerado por polimerização catalítica dos monômeros e o polímero fabricado é retirado do reator para manter o leito polimérico num volume constante. O leito polimérico, que compreende um leito de partículas poliméricas em crescimento e partículas de catalisador, é mantido em  
20 um estado de fluidização pelo fluxo ascendente contínuo de um gás de fluidização, que compreende a corrente de gás reciclado e monômeros de composição. Os processos industriais empregam uma placa de distribuição para distribuir o gás de fluidização ao leito polimérico, a placa de distribuição atuando também como um suporte para o leito quando o suprimento de gás é cortado. O gás de fluidização entra no fundo do reator e é  
25 passado através da placa de distribuição para o leito polimérico fluidizado.

É sabido que na (co)polimerização em fase gasosa de olefinas, os monômeros e comonômeros geralmente permanecem oclusos nas partículas poliméricas porosas, em particular quando os comonômeros são  $\alpha$ -olefinas compreendendo de 4 a 8 átomos de carbono. Por exemplo, na fabricação de polietileno  
30 linear de baixa densidade (LLDPE) é usado principalmente hexeno-1 como comonômero, enquanto que na fabricação de polietileno de alta densidade (HDPE), uma temperatura de polimerização relativamente alta e uma grande quantidade de hidrogênio usado como regulador de pesos moleculares podem promover reações secundárias de hidrogenação, em particular formando compostos orgânicos de baixa volatilidade contendo por exemplo,  
35 de 4 a 12 átomos de carbono.

Além disso, a polimerização em fase gasosa de olefinas pode ser executada na presença de gases inertes, tais como propano, isobutano, isopentano ou outros hidrocarbonetos alifáticos saturados, que têm principalmente a

função de contribuir para dissipar o calor gerado dentro do reator a partir da reação de polimerização. Mesmo estes alcanos de baixa volatilidade podem permanecer oclusos e dissolvidos nas partículas poliolefinicas porosas.

5 Por razões de segurança, economia e ecologia, há a necessidade de remover os (co)monômeros não reagidos, os compostos orgânicos e alcanos de volatilidade relativamente baixa da poliolefina produzida. Todos estes compostos constituem uma carga para o meio ambiente, alguns deles são capazes de formar misturas explosivas na presença de oxigênio atmosférico. Os monômeros não convertidos representam também um risco de prolongamento da polimerização residual não controlada fora do reator de polimerização.

10 Uma outra desvantagem associada com a presença de monômeros não convertidos, alcanos e oligômeros dentro da poliolefina produzida é dada pelo desenvolvimento de mau cheiro, que impede a comercialização de artigos moldados em aplicações alimentícias e farmacêuticas. De modo particular, a presença de oligômeros na poliolefina, hidrocarbonetos saturados e insaturados com mais de 5 átomos de carbono, tais como por exemplo hexeno-1 e hexano, é responsável pelo desenvolvimento do mau cheiro. O teor destes componentes tem portanto que ser drasticamente reduzido especialmente no caso em que as poliolefinas produzidas são destinadas a serem moldadas em itens fabricados para aplicações em alimentos.

15 20 A patente européia EP 808850 descreve um método para reduzir o desenvolvimento de odor em polímeros olefínicos obtidos por meio de um catalisador metalloceno em um processo de polimerização em fase gasosa. De acordo com os ensinamentos desta patente, os ligantes tendo um esqueleto ciclopentadienila são fontes de desenvolvimento de odor e eles podem ser eficientemente removidos por um método incluindo uma etapa de contatar a poliolefina com um decompositor de ligante, tal como água ou álcool, para decompor os ligantes residuais contidos na poliolefina e então uma etapa de remover os ligantes decompostos por aquecimento de dita poliolefina.

25 30 A patente européia EP 1348721 se refere à copolimerização de etileno para produzir um copolímero de etileno tendo um baixo teor de componentes que podem gerar odor ou componentes que podem alterar o sabor de alimentos. O processo descrito compreende a polimerização em fase gasosa por meio de um catalisador metalloceno num reator de leito fluidizado com um hidrocarboneto alifático saturado existente no reator numa concentração de 2 a 30% molar. O pó de copolímero retirado do reator é então submetido a uma etapa de decomposição de ligante contatando a poliolefina com água, oxigênio ou álcoois e então a uma etapa de remoção de ligante pelo aquecimento de dito copolímero.

35 A patente norte americana US 6218504 se refere a um

processo para desodorizar poliolefinas e também para o uso de grânulos desodorizados de poliolefina para produzir moldados plásticos com um baixo estrago no sabor e no odor. O processo contempla o uso de um aparelho específico, em que uma mistura gasosa de vapor e ar, ou uma mistura gasosa de vapor e nitrogênio, ou alternativamente vapor puro  
5 é passado em volta dos grânulos poliolefínicos a uma temperatura preferencialmente na faixa de 90 a 130°C, com uma quantidade de vapor de 0,3 a 2,0 kg por kg de grânulos de poliolefina.

A patente norte americana US 5376742 descreve a  
recuperação de monômeros não reagidos a partir de um produto polimérico proveniente  
10 de um reator de leito fluidizado, e empregar tais gases recuperados para purgar os monômeros não reagidos do produto polimérico. O etileno é copolimerizado cataliticamente com uma olefina C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub> em um reator de leito fluidizado na presença de nitrogênio como diluente de reação. O copolímero de etileno obtido é contatado em contracorrente com uma corrente gasosa compreendendo principalmente etileno e  
15 nitrogênio para produzir um copolímero tendo um teor reduzido de monômeros não reagidos. Dita corrente gasosa compreendendo principalmente etileno e nitrogênio é derivada do resfriamento da mistura gasosa de reação, que causa uma condensação parcial dos comonômeros olefínicos C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub> não reagidos e a formação simultânea de uma corrente gasosa enriquecida em etileno e nitrogênio. A desvantagem correlacionada com  
20 o uso de uma corrente gasosa compreendendo uma parte principal de etileno, como gás de limpeza para desgaseificar o polímero, é o potencial para reações adicionais do pó polimérico ainda ativo presente dentro do vaso de desgaseificação. Se deixada a ocorrer, ela pode levar à formação de aglomerados no vaso de desgaseificação e a uma alteração nas propriedades físicas do pó.

A descrição do pedido de patente internacional WO  
25 03/011920 objetiva resolver o problema mencionado acima pela remoção de substancialmente todos os monômeros, por exemplo etileno, da corrente gasosa antes de seu uso no vaso de desgaseificação. De acordo com os ensinamentos deste pedido de patente, a corrente gasosa vinda do reator, antes de seu uso como agente de remoção  
30 no vaso de desgaseificação, é passada para uma primeira unidade de recuperação para remover os hidrocarbonetos pesados, tipicamente aqueles compreendendo de 5 a 8 átomos de carbono, que são especialmente usados na fabricação de LLDPE. Após a remoção dos hidrocarbonetos pesados, executada por exemplo por refrigeração, a corrente gasosa é passada para uma unidade de recuperação de etileno, para que a  
35 corrente de desgaseificação que entra no vaso de desgaseificação seja vantajosamente enriquecida em nitrogênio e substancialmente livre de etileno e comonômeros, reduzindo assim o risco de polimerização adicional não controlada dentro do vaso de desgaseificação. Uma desvantagem desta técnica é que o gás é tomado diretamente da

linha de reciclagem do gás de reação ao reator e alimentada novamente a ele após a desgaseificação. Portanto, o ciclo de desgaseificação é altamente dependente das condições, particularmente da pressão, do reator.

5 A patente européia EP 683176 se refere a um processo para a fabricação contínua de (co)polímeros de etileno por copolimerização catalítica em fase gasosa, o processo levando a uma diminuição da quantidade de compostos orgânicos voláteis indesejáveis nos copolímeros de etileno obtidos. Após a transferência do efluente do reator para uma zona de despressurização para obter uma separação grossa da fase sólida da fase gasosa, a fase sólida é submetida a um processo de retirada em múltiplos  
10 estágios por meio de (1) pelo menos uma descarga não desativadora com uma mistura gasosa que é substancialmente isenta de qualquer veneno para os resíduos catalíticos ativos, e subseqüentemente (2) uma descarga desativadora com uma mistura gasosa de nitrogênio, água e oxigênio.

15 A mistura gasosa usada para executar a descarga não desativadora (1) acima pode ser escolhida dentre nitrogênio, a mistura gasosa de reação e um ou mais constituintes de dita mistura gasosa de reação, preferencialmente misturado com nitrogênio. É preferido o uso da mistura gasosa que circula no reator de polimerização. A mistura gasosa usada para executar a descarga desativadora (2) essencialmente contém nitrogênio e quantidades muito baixas de água ou oxigênio. A  
20 água é usada numa quantidade de 50 a 4000 ppm em peso com relação ao copolímero descarregado. O oxigênio é usado numa quantidade de 5 a 1000 ppm em peso com relação ao copolímero descarregado. Conseqüentemente, devido a tal baixa quantidade, a água ou o oxigênio têm essencialmente a função de desativar os resíduos catalíticos no copolímero de etileno, enquanto o nitrogênio é o único agente de retirada para diminuir o  
25 teor de componentes orgânicos voláteis na poliolefina. O processo da patente européia EP 683176 é uma retirada em estágio duplo que requer o uso de grandes quantidades de nitrogênio: esta técnica é muito cara, uma vez que grandes quantidades de nitrogênio têm que ser aquecidas até uma temperatura elevada para garantir a eficiência da retirada. Em particular, a técnica descrita nesta patente é particularmente incômoda para  
30 todos os processos de polimerização em fase gasosa executados na ausência de N<sub>2</sub> e usando um hidrocarboneto alifático saturado como gás inerte de polimerização.

35 Seria desejável superar as desvantagens relacionadas ao uso de monômeros não convertidos e/ou de nitrogênio no polímero em desgaseificação, quando é exigida uma alta eficiência de remoção de oligômeros e hidrocarbonetos dos grânulos poliolefínicos.

Os inventores encontraram um processo para diminuir consideravelmente o desenvolvimento de odor dos grânulos poliolefínicos obtidos por uma polimerização em fase gasosa, que é operado na presença de um hidrocarboneto

alifático saturado.

É portanto um objetivo do presente invento um processo para realizar o acabamento de poliolefinas produzidas por polimerização catalítica em fase gasosa de uma ou mais  $\alpha$ -olefinas na presença de um diluente de polimerização escolhido dentre os alcanos  $C_3$ - $C_5$ , em que os grânulos poliolefinicos descarregados do reator em fase gasosa são submetidos a:

- (1) uma primeira etapa de desgaseificação em que dita poliolefina é contatada em contracorrente com uma corrente gasosa contendo pelo menos 85% molar de um agente de retirada escolhido dentre um alcano  $C_3$ - $C_5$ , dita corrente gasosa sendo continuamente derivada da seção de recuperação de monômero da planta de polimerização;
- (2) uma segunda etapa de polimerização em que dita poliolefina é contatada em contracorrente com vapor, a quantidade de vapor sendo de 10 a 200 kg por 1000 kg de poliolefina.

A finalidade do presente invento é alcançar uma remoção muito eficiente de oligômeros e daqueles hidrocarbonetos pesados, presentes nos grânulos poliolefinicos descarregados de um reator de polimerização em fase gasosa e responsáveis pelo desenvolvimento de odor. Em particular, o alvo do presente invento é reduzir a concentração total em peso de oligômeros e hidrocarbonetos superiores a  $C_5$  (i.e., com mais de 5 átomos de carbono) na poliolefina desgaseificada a um valor de menos de 50 ppm em peso, para que a poliolefina possa ser sucessivamente empregada na fabricação de itens plásticos para aplicação em alimentos e farmacêuticos, sem incorrer no desenvolvimento desagradável de mau cheiro.

Os oligômeros são compostos orgânicos sempre presentes como subprodutos de uma reação de copolimerização. Um oligômero também pode ser definido como um polímero de baixo peso molecular em que o número de unidades de repetição é aproximadamente de entre 3 e 15.

O reator de polimerização em fase gasosa pode ser qualquer tipo de reator em fase gasosa, por exemplo um reator de fase gasosa de leito fluidizado ou um reator de fase gasosa agitado. Para os fins do processo do presente invento, é importante que a maioria do fluido de reação esteja no estado gasoso e o polímero esteja na forma particulada. Também pode ser adequadamente usado um aparelho de polimerização em fase gasosa tendo duas zonas de polimerização distintas interconectadas, como descrito nas patentes européias EP 782587 e 1012195.

A descarga do reator é alcançada por meio de gradiente de pressão prevalecendo entre o reator e um vaso de desgaseificação a jusante. A separação das partículas de polímero descarregadas do reator a partir da parte principal do gás pode ser executada juntamente com ou separadamente da desgaseificação das

partículas poliméricas, seja em termos de tempo ou em termos de espaço. Por exemplo, a separação das partículas sólidas do gás pode ser executada num primeiro vaso e a retirada com a corrente gasosa contendo pelo menos 85% molar de um alcano  $C_3-C_5$  pode ser executada subseqüentemente num segundo vaso. Como alternativa, no caso de uma descarga contínua, a parte principal do gás de reação pode primeiramente ser separada das partículas e a desgaseificação do polímero pode subseqüentemente se realizada no mesmo vaso. Entretanto, a separação do polímero da parte principal do gás descarregado e a desgaseificação do polímero são efetuados simultaneamente e/ou no mesmo lugar. Ambas ditas etapas operacionais são preferencialmente executadas imediatamente após a descarga da poliolefina do reator em um vaso de desgaseificação.

Os resultados positivos do presente invento em termos de reduzir o desenvolvimento de odor são alcançados submetendo-se os grânulos de poliolefina provenientes de um reator de polimerização em fase gasosa a um tratamento em estágio duplo de retirada por meio de dois agentes diferentes de retirada. O primeiro agente de retirada é escolhido dentre um alcano  $C_3-C_5$ , enquanto o segundo é vapor.

A primeira etapa de desgaseificação (1) do presente invento é executada num primeiro vaso de desgaseificação a jusante do reator de polimerização: os grânulos de poliolefina são introduzidos na porção superior de dito vaso e caem por gravidade contatando em contra-corrente uma corrente gasosa introduzida no fundo do vaso de desgaseificação. Dita corrente gasosa contém pelo menos 85% molar, preferencialmente mais de 95% molar, de um agente de retirada escolhido dentre um alcano  $C_3-C_5$  ou suas misturas. Preferencialmente, dito agente de retirada é o mesmo alcano  $C_3-C_5$  que é usado como diluente de polimerização no reator de polimerização em fase gasosa.

Para prover uma quantidade suficiente de dito alcano  $C_3-C_5$  para desgaseificar a poliolefina, o teor de dito alcano no gás de reação deve ser de 30% molar ou mais. Como alternativa, uma linha adicional com alcano de composição pode ser provida a montante do vaso de desgaseificação, mas isto é menos vantajoso.

O uso de um alcano  $C_3-C_5$  em vez de nitrogênio como diluente de polimerização é particularmente vantajoso. Quando o nitrogênio é completamente substituído por um hidrocarboneto alifático, a capacidade calorífica específica do gás de reciclagem é maximizada, como resultado do que o fluxo volumétrico do gás de reciclagem necessário para remover o calor de polimerização pode ser minimizado. Conseqüentemente, é possível fazer aparelhos periféricos tais como compressores, trocadores de calor, linhas de reciclagem de gás, etc., menores ou aumentar a saída de polímero. A remoção de calor do reator de fase gasosa pode ser executada pela circulação do gás de reação no modo não condensado. Também pode ser vantajoso condensar parcialmente o gás de reação e recircular o gás condensado

juntamente com o gás não condensado, para que o reator de polimerização seja operado no modo condensado.

O propano é preferencialmente usado como diluente de polimerização e o agente de retirada no processo do presente invento, especialmente no caso da (co)polimerização de etileno.

Como resultado da retirada operada pela corrente gasosa contendo o alcano  $C_3-C_5$ , uma poliolefina desgaseificada é continuamente retirada do fundo do vaso de desgaseificação, o teor total de oligômeros e hidrocarbonetos mais pesados que o agente de retirada escolhido sendo reduzido a menos de 2000 ppm em peso.

A partir do topo do vaso de desgaseificação é obtida uma mistura gasosa enriquecida em monômeros não reagidos, comonômeros, oligômeros e hidrocarbonetos pesados. Dita mistura gasosa purgada do topo do vaso de desgaseificação é transportada até a seção de recuperação de monômeros da planta de polimerização para executar a separação de uma corrente gasosa contendo pelo menos 85% molar do alcano  $C_3-C_5$  escolhido. Isto significa que, diferentemente de algumas técnicas do estado da técnica, a corrente gasosa usada como agente de retirada no presente invento não é derivada da linha de reciclagem do reator de fase gasosa, mas ao contrário, é continuamente obtida como uma corrente derivada e separada da seção de recuperação de monômeros da planta de polimerização. Dita corrente gasosa contendo pelo menos 85% molar de alcano  $C_3-C_5$  pode ser obtida por uma seqüência de etapas de purificação com o objetivo de separar dito alcano  $C_3-C_5$  do monômero olefínico principal, dos comonômeros opcionais, dos oligômeros e de todos os outros hidrocarbonetos alifáticos saturados.

Métodos de separação convencionais são empregados para separar o alcano  $C_3-C_5$  na seção de recuperação de monômeros. Exemplos de técnicas de separação que podem ser empregadas são separação por destilação ou por meio de membranas seletivamente permeáveis, sem que o presente invento esteja restrito a elas. Preferencialmente, é possível usar qualquer unidade de separação para alcançar as vantagens do processo do presente invento, desde que possa ser alcançada a pureza do alcano  $C_3-C_5$  (maior que 85% molar) na corrente de retirada da etapa (1) de acordo com o presente invento. Dá-se preferência à separação por destilação.

Ambos monômeros não convertidos e hidrocarbonetos alifáticos saturados com um número de átomos de carbono maior que o do alcano  $C_3-C_5$  selecionado podem ser removidos usando uma coluna de destilação, uma membrana permeável adequada, adsorção por balanço de pressão (PSA), refrigeração ou outros processos de separação adequados. Dentre estes componentes, especialmente o hexeno-1 pode estar presente na mistura gasosa purgada do topo do vaso de

desgaseificação. Se a remoção dos monômeros e hidrocarbonetos acima for por refrigeração, eles podem ser retornados como um líquido para a linha de reciclagem de gás do reator de polimerização por meio de uma bomba. Se a remoção dos monômeros e hidrocarbonetos acima for por meio de uma membrana permeável, estes compostos são  
5 retornados como uma corrente gasosa para a linha de reciclagem de gás do reator de polimerização.

Os monômeros não convertidos e hidrocarbonetos alifáticos saturados com um número de átomos de carbono menor que do alcano  $C_3-C_5$  escolhido, tais como etileno, etano e/ou propileno, podem ser removidos da mistura gasosa purgada  
10 do topo do vaso de desgaseificação por técnicas de separação similares àquelas utilizadas para os hidrocarbonetos pesados, i.e., pelo uso de uma membrana adequada, uma coluna de destilação, etc.

De acordo com uma forma preferencial de realização do presente invento, numa primeira unidade de separação, configurada como uma coluna de  
15 destilação, uma fração de baixo ponto de ebulição contendo os hidrocarbonetos saturados e insaturados com um número de átomos de carbono  $C_n$  menor que o alcano  $C_3-C_5$  escolhido é separada e transportada do topo de dita coluna de destilação para a linha de reciclagem de gás do reator.

A fração de alto ponto de ebulição no fundo da primeira  
20 coluna de separação é enriquecida dos alcano  $C_3-C_5$  escolhido, oligômeros, monômeros não reagidos e hidrocarbonetos com átomos de carbono  $C_n$  maiores que o alcano  $C_3-C_5$  escolhido. Esta fração de alto ponto de ebulição é alimentada a uma segunda unidade de separação configurada como uma coluna de destilação. Dita segunda coluna de destilação é operada de tal modo que uma mistura gasosa contendo pelo menos 85%  
25 molar do alcano  $C_3-C_5$  escolhido é obtida no topo da coluna, enquanto todos os hidrocarbonetos mais pesados estão presentes e podem ser retirados pelo fundo da coluna. A corrente gasosa obtida a partir do topo de dita segunda coluna de destilação é portanto alimentada de forma contínua a dita primeira etapa de retirada (1) do presente invento, no fundo do vaso de desgaseificação.

30 Numa forma alternativa de realização do presente invento, a operação das colunas de destilação pode ser invertida. A primeira coluna é operada de tal forma que uma fração de alto ponto de ebulição contendo as  $\alpha$ -olefinas e hidrocarbonetos saturados com  $C_n$  maior que o alcano  $C_3-C_5$  escolhido é separada como o produto de fundo da coluna. Por outro lado, uma fração de baixo ponto de ebulição contendo o  
35 alcano  $C_3-C_5$  escolhido e os hidrocarbonetos inferiores pode ser obtida a partir do topo de dita coluna. Como conseqüência, dita fração de baixo ponto de ebulição pode ser alimentada a uma segunda coluna de separação para executar uma separação adicional do agente de retirada (alcano  $C_3-C_5$ ) a partir do hidrogênio e dos hidrocarbonetos

inferiores, tais como etileno, etano.

Uma vez que o ciclo de desgaseificação é parte da seção de recuperação de monômero e não está diretamente ligado à linha de reciclagem do reator de polimerização, a pressão no ciclo de desgaseificação pode ser estabelecida em valores maiores que a pressão existente no reator de polimerização. Esta é uma outra vantagem do processo do presente invento.

A temperatura da primeira etapa de desgaseificação (1) pode ser ajustada a um valor de 60 a 120°C, enquanto que a faixa de pressão pode variar de 0,1 a 0,4 MPa, preferencialmente de 0,15 a 0,35 MPa.

Os tempos de residência do polímero no primeiro vaso de desgaseificação são de entre 10 minutos e 6 horas, preferencialmente de 60 minutos a 3 horas.

Na primeira etapa de desgaseificação, a poliolefina é liberada da maior parte do gás trazido com ela pela ação do agente de retirada alcano C<sub>3</sub>-C<sub>5</sub>. Como dito, a presença de oligômeros, hidrocarbonetos saturados e insaturados com mais de 5 átomos de carbono, tais como por exemplo hexeno-1 e hexano, na poliolefina é responsável pelo desenvolvimento de mau cheiro. Na saída da primeira etapa de desgaseificação, o teor total destes componentes, adsorvidos nas partículas poliméricas é reduzido para menos de 2000 ppm em peso. Naturalmente, o alcano C<sub>3</sub>-C<sub>5</sub> usado como agente de retirada permanece adsorvido nas partículas poliméricas.

O polímero desgaseificado é subsequente tomado do vaso de desgaseificação por meio de alimentadores rotativos e transportado para a segunda etapa de desgaseificação (2) do presente invento, onde a poliolefina é contatada em contracorrente com vapor como agente de retirada. Os grânulos poliolefínicos são introduzidos na porção superior de um segundo vaso de desgaseificação e caem por gravidade contatando em contra-corrente uma corrente de vapor introduzida no fundo do vaso de desgaseificação.

O vapor é usado para esta finalidade numa quantidade de 10 a 200 kg por 1000 kg de poliolefina a ser tratada. Esta quantidade relativamente alta evidencia que o vapor não tem somente a função de desativar os componentes catalíticos, em particular os compostos organoalumínio do sistema catalítico, mas também a função de remover dos grânulos poliolefínicos o propano adsorvido e, acima de tudo, aqueles componentes desenvolvedores de odor, i.e., oligômeros e hidrocarbonetos pesados, não completamente removidos e retirados durante a primeira etapa de desgaseificação.

O vapor é introduzido no fundo do vaso de desgaseificação e é retirado do topo do vaso enriquecido em propano, oligômeros e compostos orgânicos pesados. A temperatura na segunda etapa de desgaseificação pode ser ajustada a um

valor de 80 a 120°C, preferencialmente de 95 a 110°C. A pressão pode variar de 0,1 a 0,35 MPa, preferencialmente de 0,12 a 0,25 MPa.

Os tempos de residência do polímero no segundo vaso de desgaseificação são de entre 10 minutos e 4 horas, preferencialmente de 90 minutos a 3 horas.

Na saída do segundo vaso de desgaseificação, a quantidade total de oligômeros e hidrocarbonetos adsorvidos nas partículas de polímero é reduzido a um valor de menos de 50 ppm, preferencialmente menos de 20 ppm em peso.

O vapor parcialmente condensa em contato com o pó poliolefínico, de modo que partículas poliolefínicas molhadas são descarregadas do fundo do segundo vaso de desgaseificação. Como consequência, deve ser executada uma etapa de secagem a jusante desta etapa de desgaseificação a fim de remover a água das partículas poliolefínicas. O nitrogênio quente é preferencialmente usado para remover a água do polímero.

De acordo com uma forma preferida de realização, a secagem do pó polimérico é executada primeiramente na linha que conecta o segundo vaso de desgaseificação a um tanque de armazenagem e então dentro de dito tanque de armazenagem por meio de um ciclo fechado de nitrogênio quente. Um fluxo de nitrogênio quente a uma temperatura na faixa de 60 a 120°C é usado para transportar as partículas de polímero do segundo vaso de desgaseificação para o tanque de armazenagem acima, executando assim uma primeira secagem grossa do polímero. A secagem do polímero é então eficientemente completada pelo contato em contracorrente da poliolefina com nitrogênio quente dentro do tanque de armazenagem. O nitrogênio puro quente é alimentado ao fundo do tanque de armazenagem e uma corrente de nitrogênio enriquecida com vapor é descarregada do topo do tanque. Dita corrente de nitrogênio impuro é submetida a compressão e sucessivo resfriamento para condensar água, e após o vapor condensado ter sido separado em um separador de líquido, o nitrogênio purificado é aquecido num trocador de calor na temperatura adequada e novamente é reintroduzido no fundo do tanque de armazenagem, formando assim um ciclo fechado de nitrogênio quente. Uma porção deste nitrogênio purificado e aquecido é usada como gás de transporte para transportar a poliolefina, uma vez descarregada do segundo vaso de desgaseificação.

A poliolefina secada descarregada do tanque de armazenagem está pronta para ser submetida a extrusão para fabricar itens adequados para serem empregados em aplicações em alimentos e farmacêuticos devido ao teor extremamente baixo de compostos orgânicos responsáveis pelo desenvolvimento de mau cheiro.

De acordo com o presente invento, a medida do teor de

oligômeros e hidrocarbonetos na poliolefina desgaseificada é realizada por meio do método de extração "headspace" estático.

Uma vez que o hexeno-1 é um dos compostos orgânicos que desenvolvem mau cheiro quando adsorvidos nas partículas poliméricas, o processo do presente invento é particularmente vantajoso para ser aplicado à copolimerização de etileno com  $\alpha$ -olefinas adicionais, especialmente hexeno-1, em que o etileno é copolimerizado na presença de um catalisador em um reator de fase gasosa para formar partículas poliméricas e a polimerização é executada na presença de propano como inerte de polimerização.

Portanto, de acordo com uma forma preferida de realização do presente invento, é provido um processo para realizar o acabamento de poliolefinas produzidas pela polimerização catalítica em fase gasosa de etileno com  $\alpha$ -olefinas adicionais na presença de propano como diluente de polimerização, em que os grânulos de polímero descarregados do reator de polimerização em fase gasosa são submetidos a:

- (1) uma primeira etapa de desgaseificação em que dita poliolefina é contatada em contracorrente com uma corrente gasosa contendo pelo menos 85% molar de propano como agente de retirada, dita corrente gasosa sendo continuamente derivada da seção de recuperação de monômero da planta de polimerização;
- (2) uma segunda etapa de polimerização em que dita poliolefina é contatada em contracorrente com vapor, a quantidade de vapor sendo de 10 a 200 kg por 1000 kg de poliolefina.

O presente invento é ilustrado abaixo por meio de exemplos com o auxílio de um desenho mostrando um reator de fase gasosa e leito fluidizado usado para a copolimerização de etileno com hexeno-1, sem que o presente invento esteja restrito a ele.

A figura 1 mostra o diagrama de fluxo de uma planta de polimerização de acordo com uma forma preferida de realização do presente invento compreendendo um reator de fase gasosa e leito fluidizado (1), em que um leito fluidizado de partículas poliméricas é mantido em suspensão na fase gasosa por meio de uma corrente gasosa ascendente. A velocidade ascendente do gás de reação deve ser alta o bastante para fluidizar o leito misturado de partículas poliméricas e em segundo lugar para remover efetivamente o calor de polimerização.

Uma placa distribuidora de gás é posicionada no fundo do leito fluidizado do polímero. No topo, a parte cilíndrica do reator é usualmente acrescentada de uma zona alargada de desengate que reduz a descarga de partículas sólidas do reator (1). O gás de reação deixa o reator (1) na extremidade superior da zona de desengate e é transportado na linha de reciclagem (2) via um ciclone (3) tendo a

função de separar as partículas finas arrastadas com o gás. O gás de reciclagem é transportado via linha (2) até o compressor (4) e então até um trocador de calor (5), em que o gás de reciclagem é resfriado de volta ao reator (1). O gás de reciclagem pode, se apropriado, ser resfriado até abaixo do ponto de orvalho da mistura gasosa no trocador de calor (5) para operar o reator de leito fluidizado (1) no modo condensado.

Quando o aparelho é usado para a polimerização de etileno, o gás de reação circulado (gás de reciclagem) compreende uma mistura de etileno, se desejado de um regulador de peso molecular tal como hidrogênio, propano e/ou hidrocarbonetos saturados adicionais tais como etano, butano, isopentano. Em adição, dependendo do catalisador, também podem ser usados aditivos adicionais e auxiliares tais como alquilmetais, antiestáticos, venenos catalíticos, etc. Além disso, o gás de reação pode adicionalmente compreender  $\alpha$ -olefinas  $C_3-C_8$  tais como propileno, buteno-1, penteno-1, 2-metilpenteno, hexeno-1, hepteno-1 e octeno-1 como comonômeros. Dá-se preferência para um processo em que o etileno é copolimerizado com hexeno-1 ou buteno-1. Para estabelecer condições constantes de reação, os constituintes do gás de reação podem ser alimentados ao reator de fase gasosa de leito fluidizado diretamente ou via o gás de reação circulado. Na figura 1, os monômeros frescos, comonômeros e propano como inerte de polimerização são alimentados ao reator de leito fluidizado (1) via uma ou mais linhas de alimentação (6) na linha de reciclagem (2).

Sabe-se que a capacidade do reator de fase gasosa de leito fluidizado (1) é limitada pela capacidade de resfriamento do gás de reação circulado. A capacidade de resfriamento é dependente não só da capacidade térmica, i.e., da composição química do gás de reação mas também, entre outros, da pressão do gás de reação ou em que a (co)polimerização é executada. Aqui é geralmente conveniente trabalhar em pressões de 0,1 a 10 MPa, preferencialmente de 1 a 8 MPa, particularmente preferencialmente de 1,5 a 5 MPa. A capacidade de resfriamento também depende da temperatura do reator na qual a (co)polimerização no leito fluidizado é executada. Para os fins do processo do presente invento, é vantajoso trabalhar em temperaturas de 50 a 125°C, preferencialmente de 70 a 120°C, com temperaturas na parte superior desta faixa preferencialmente sendo estabelecidas para copolímeros de densidade relativamente alta e temperaturas na parte inferior desta faixa sendo preferencialmente estabelecidas para copolímeros de densidade relativamente baixa.

O catalisador ou catalisadores são introduzidos no leito fluidizado de polímero via um ou mais dispositivos de medição de catalisadores (7). Como catalisadores, é possível usar todos os tipos conhecidos de catalisadores que são adequados para polimerização de olefinas. Pode-se fazer uma menção particular aos catalisadores Ziegler, catalisadores de Phillips baseados em cromo e catalisadores de sítio único, em particular catalisadores metalocenos, sem estar restrito a eles. Para os

fins do presente invento, os catalisadores de sítio único compreendem, diferentemente dos catalisadores de cromo e Ziegler-Natta, pelo menos um composto organometálico definido de metal de transição e usualmente compostos ativadores adicionais e, se apropriado, suporte e também aditivos e auxiliares adicionais. Os catalisadores podem ser imobilizados juntos em um suporte ou podem ser medidos separadamente para dentro do reator.

Dependendo do catalisador usado, as partículas poliméricas usualmente têm um tamanho médio de umas poucas centenas a uns poucos milhares de microns. No caso de catalisadores de cromo, o tamanho médio das partículas é de cerca de 400 a 600  $\mu\text{m}$ , no caso dos catalisadores Ziegler, o tamanho médio de partícula é de cerca de 900 a 3000  $\mu\text{m}$ .

As partículas de polímero são retiradas do reator (1) via uma ou mais linhas de descarga (8). O produto pode ser descarregado continuamente ou descontinuamente, sendo preferida a descarga contínua. De acordo com a primeira etapa do processo do presente invento, o pó poliolefínico descarregado é introduzido na porção superior de um vaso de desgaseificação (9) e cai por gravidade entrando em contato em contracorrente com uma corrente gasosa introduzida no fundo do vaso de desgaseificação (9). De acordo com o presente invento, dita corrente gasosa contém pelo menos 85% molar de um alcano  $\text{C}_3\text{-C}_5$ . Na forma de realização preferida mostrada na fig. 1, dito alcano é propano que é também usado como diluente de polimerização no reator de fase gasosa de leito fluidizado (1).

O polímero é liberado da maior parte do gás adsorvido nele no vaso de desgaseificação (9). A desgaseificação por meio de uma corrente gasosa contendo pelo menos 85% de propano reduz o teor residual de  $\alpha$ -olefinas, tais como hexeno-1 e gases inertes relativamente não voláteis, por exemplo hexano, adsorvidos nas partículas poliméricas. As partículas poliméricas desgaseificadas são subseqüentemente retiradas do vaso de desgaseificação por meio dos alimentadores rotatórios (10) e transportados para a segunda etapa de desgaseificação do presente invento executada pelo uso de vapor.

Para evitar que o vapor vá do segundo vaso de desgaseificação (11) para o vaso de desgaseificação (9), uma linha adicional (16b) alimentando a corrente de gás contendo propano pode ser disposta entre os dois alimentadores rotatórios (10), atuando assim como um gás de barreira.

O gás que foi liberado das partículas de polímero no vaso de desgaseificação (9), que normalmente contém quantidades consideráveis de pós finos arrastados, é passado para um filtro de reciclagem de gás (12) em que o gás é em grande parte liberado do pó fino. O gás purificado é resfriado num trocador de calor (13) e é comprimido num compressor (14) antes de ser submetido a uma separação de dois

estágios por destilação.

5 Numa primeira unidade de separação, configurada como uma coluna de separação (15), uma fração de baixo ponto de ebulição contendo etileno, preferencialmente consistindo essencialmente de etileno, etano, propano e possivelmente componentes adicionais do gás de reciclagem de baixo ponto de ebulição, como hidrogênio, é separada e transportada do topo da coluna (15) via linha de retorno de gás (17a) para a linha de reciclagem de gás (2). Isto garante a minimização das perdas de etileno via sistema de descarga, uma vez que o etileno volta para o circuito de polimerização.

10 Para evitar a acumulação de etano no circuito, que está presente na corrente de etileno fresca e/ou é gerado como um subproduto durante a polimerização, o etano é retirado via a linha de purgar etano (17b). O etano descarregado pode ser alimentado diretamente como combustível para um fracionador. Juntamente com o etano, podem ser removidos os subprodutos indesejáveis adicionais que de outra forma se acumulariam no circuito.

15 Os fundos da primeira coluna de separação (15) que são enriquecidos de hidrocarbonetos de ponto de ebulição relativamente alto, consistindo essencialmente de propano, as outras  $\alpha$ -olefinas e hidrocarbonetos saturados, são alimentados via uma linha de conexão (18) a uma segunda unidade de separação configurada como uma coluna de separação (19). O propano essencialmente puro é obtido no topo desta segunda coluna de separação (19), enquanto todos os hidrocarbonetos mais pesados estão presentes nos fundos. A coluna é projetada de modo que o teor de hidrocarbonetos superiores tais como hexeno-1, buteno-1 ou n-hexano seja preferencialmente de menos de 0,1% molar e que o teor de etileno seja de menos de 1% molar.

25 Numa forma alternativa de realização não mostrada na fig. 1, as colunas de separação podem ser trocadas. Desta forma a fração de alto ponto de ebulição contendo as  $\alpha$ -olefinas adicionais e alcanos tendo de 4 a 12 átomos de carbono é separada no primeiro estágio e depois disso o produto de topo (destilado) é dividido em uma fração de propano puro e na fração de baixo ponto de ebulição contendo etileno e etano.

30 O projeto das colunas é geralmente conhecido dos técnicos da área. Em particular, a quantidade de propano obtida pode ser estabelecida de forma simples via a potência do vaporizador da segunda coluna de separação ou por uma válvula localizada entre a segunda coluna de destilação (19) e o vaso de desgaseificação (9). A pureza do propano com relação ao etileno pode ser influenciada pela potência do vaporizador da primeira coluna, enquanto o teor de hidrocarbonetos superiores no propano é ajustado via razão de refluxo na segunda coluna de separação (19). A

temperatura do produto do fundo na segunda coluna de separação deve estar abaixo de 120°C a fim de permitir a utilização de vapor de baixa pressão como meio de aquecimento e para evitar a existência de reação com  $\alpha$ -olefinas.

O propano que foi purificado desta forma é transportado via  
5 linha de propano (20) para o trocador de calor (21), aquecido até uma temperatura que é de 5 a 20°C abaixo do ponto de amolecimento do polímero, preferencialmente a cerca de 100°C, e subseqüentemente alimentado ao vaso de desgaseificação (9) via linha (16a). No vaso de desgaseificação (9), é executada a desgaseificação primária das partículas poliméricas e o ciclo de retirada é fechado.

10 O baixo teor de hexeno na corrente gasosa contendo propano garante a desgaseificação do polímero a um baixo teor residual de hexeno, reduzindo assim o risco de desenvolvimento de odor no copolímero desgaseificado de etileno. O baixo teor de etileno na corrente gasosa contendo propano evita polimerização posterior apreciável e assim a formação de oligômeros (géis). Particularmente, a  
15 qualidade de produtos em filme é altamente diminuída por tais géis.

O uso do propano usado para remoção do calor de  
polimerização como gás inerte para a desgaseificação do polímero também torna possível alcançar um alto grau de recuperação tanto do etileno como do agente de  
20 desgaseificação, que é vantajoso tanto do ponto de vista econômico quanto do ponto de vista ecológico. Além disso, o propano tem uma capacidade térmica significativamente maior que a do nitrogênio, o que aumenta a descarga de calor.

O hexeno-1 e qualquer hexano enriquecido nos fundos da  
segunda coluna de separação (19) são transportados via linha (22) para a linha de  
reciclagem de gás (2) e assim recirculados para o reator (1). As pequenas perdas de  
25 propano que ocorrem apesar do uso do processo de acordo com o presente invento são compensadas pela introdução de quantidades apropriadas de propano fresco na linha de reciclagem de gás (2) via linha (6). Alternativamente, particularmente se for usado um catalisador Ziegler, o propano pode ter sua fonte a partir daquela usada para a  
preparação do catalisador e/ou para alimentação do catalisador.

30 O pó fino separado do gás de reação no ciclone (3) é vantajosamente adicionado ao produto no vaso de desgaseificação (9) ou alternativamente alimentado de volta ao reator (1).

Os grânulos poliolefinicos retirados do vaso de  
desgaseificação (9) pelos alimentadores rotatórios (10) são transportados para um  
35 segundo vaso desgaseificador (11), em que as partículas poliolefinicas caem por gravidade entrando em contato em contra-corrente com uma corrente de vapor introduzida via linha (23) no fundo do vaso de desgaseificação (11).

O vapor enriquecido em propano, oligômeros e compostos

orgânicos pesados é descarregado via linha (24) a partir do topo do vaso de desgaseificação (11). O vapor pode ser condensado através de refrigeração, obtendo uma corrente de hidrocarbonetos que pode ser recuperada como efluente gasoso.

O vapor condensa parcialmente ao contato com os grânulos poliolefínicos, de modo que uma poliolefina molhada é descarregada via linha (25) a partir do fundo do segundo vaso de desgaseificação (11).

Um fluxo de nitrogênio quente proveniente da linha (26) é usado para transportar o pó polimérico através do tubo (25) que conecta o segundo vaso de desgaseificação (11) a um tanque de armazenagem (27), executando assim uma primeira secagem grossa da poliolefina. No tanque de armazenagem (27), o polímero é contatado em contra-corrente com um fluxo de nitrogênio quente que é introduzido via linha (28) no fundo do tanque de armazenagem (27). A partir do topo do tanque de armazenagem (27), uma corrente de nitrogênio enriquecida com vapor é obtida e é submetida a compressão no compressor (29) e sucessivo resfriamento no trocador de calor (30) para condensar o vapor. O vapor condensado é separado num precipitador líquido (31), enquanto o nitrogênio purificado é aquecido num trocador de calor (32) à temperatura adequada e é novamente reintroduzido via linha (28) no fundo do tanque de armazenagem (27), formando assim um ciclo fechado de nitrogênio quente. Parte do nitrogênio purificado entra na linha (26) para atingir a zona de descarga do segundo vaso de desgaseificação (11). A poliolefina secada descarregada do tanque de armazenagem (27) é então submetida a extrusão.

Pode ser enfatizado que a forma de realização específica descrita na figura 1 serve meramente para ilustrar o presente invento e não constitui uma restrição. Em particular, o processo do presente invento para desodorizar grânulos poliolefínicos também pode ser aplicado com sucesso não somente na polimerização de etileno, mas também na polimerização de outras  $\alpha$ -olefinas, enquanto o agente de retirada da primeira etapa de desgaseificação for escolhido dentre alcanos  $C_3$ - $C_5$  e o vapor for usado como agente de retirada da segunda etapa de desgaseificação.

Os seguintes exemplos ilustrarão adicionalmente o presente invento, sem limitar seu escopo.

## EXEMPLOS

### Caracterização

**Índice de fluxo de fundido E (MIE):** ASTM-D 1238 (190°C/2,16 kg)

**Densidade (não temperado):** ASTM-D 792

**Medida do teor de compostos orgânicos voláteis nos (co)polímeros fabricados:** foi realizada de acordo com o método de extração "headspace" estático.

Este método consiste em aquecer uma amostra de 4 g do (co)polímero em um forno a uma temperatura de 130°C por 60 minutos. Parte da fase

gasosa liberada da amostra de polímero é então injetada em um aparelho de cromatografia em fase gasosa GC-MS Agilent 6890-5973N para detectar os diferentes compostos orgânicos.

A medida dos compostos orgânicos voláteis responsáveis pelo desenvolvimento de mau cheiro, i.e., compostos orgânicos contendo mais de 5 átomos de carbono, é expressa em  $\mu\text{g}$  por g de (co)polímero, i.e., em partes por milhão (ppm) em peso.

### Exemplo 1

#### Condições de polimerização

A preparação de um polietileno linear de baixa densidade (LLDPE) usando hexeno-1 como comonômero foi executada num reator de leito fluidizado como mostrado na Fig. 1.

Um catalisador Ziegler-Natta é usado como catalisador de polimerização, compreendendo:

- um componente catalítico sólido de titânio preparado com o procedimento descrito no pedido de patente internacional WO 04/106388, Exemplo 1, de acordo com o que foi usado acetato de etila como composto doador de elétrons interno;
- uma mistura de triisobutilalumínio (TIBAL) e cloreto de dietilalumínio (DEAC) numa razão em peso de 7:1, usado como cocatalisador;
- tetrahidrofurano como doador externo.

O componente catalítico sólido acima foi alimentado a um vaso de ativação de catalisador, juntamente com o cocatalisador e o doador externo, a razão em peso cocatalisador/componente sólido sendo de 10, a razão em peso cocatalisador/doador externo sendo de 7. Os componentes catalíticos acima são precontactados em propano a uma temperatura de  $50^{\circ}\text{C}$  por 60 minutos.

Após deixar o vaso de ativação, o catalisador ativado é alimentado ao reator de leito fluidizado (1)(Fig. 1) para a copolimerização de etileno com hexeno-1 na presença de propano como diluente de polimerização. O hidrogênio foi usado como regulador de peso molecular.

A polimerização de etileno/hexeno-1 foi executada à temperatura de  $85^{\circ}\text{C}$  e a uma pressão de 2,5 MPa. A composição da mistura de reação gasosa foi de: 30% molar de etileno, 5% molar de hexeno-1, 5% molar de hidrogênio e 60% molar de propano.

O copolímero LLDPE obtido exibe uma densidade de  $0,919\text{ g/cm}^3$ , um índice de fundido MIE de  $1,0\text{ g/10 min}$ . O diâmetro médio das partículas de polímero é de cerca de  $1200\ \mu\text{m}$ .

#### Primeira etapa de desgaseificação

50 kg/h de pó de LLDPE são continuamente descarregados

do reator de leito fluidizado e transferidos para o topo de um primeiro vaso de desgaseificação (9) (fig. 1).

Uma corrente gasosa contendo 99% molar de propano e 1% molar de etileno foi continuamente introduzida no fundo de dito vaso de desgaseificação. Os pós poliméricos caem por gravidade ao longo do vaso de desgaseificação, contatando assim em contra-corrente a corrente gasosa contendo 99% molar de propano.

Propano enriquecido em oligômeros e hidrocarbonetos pesados é obtido no topo do primeiro vaso de desgaseificação. Dita mistura gasosa contendo propano, oligômeros e hidrocarbonetos pesados é então submetida a destilação numa seqüência de duas colunas de destilação (15,19) (fig. 1) de acordo com a forma de realização da fig. 1, para obter a corrente mencionada acima contendo 99% molar de propano, que é continuamente introduzido no fundo da primeira etapa de desgaseificação.

A primeira etapa de desgaseificação é operada a uma temperatura de 75°C e a uma pressão de 0,25 MPa. O tempo médio de residência do pó no primeiro vaso de desgaseificação é de 120 minutos.

A primeira etapa de desgaseificação opera uma primeira remoção substancial de hexeno-1 e de todos os hidrocarbonetos com mais de 4 átomos de carbono adsorvidos nas partículas de polímero. As partículas de polímero são subseqüentemente retiradas do primeiro vaso de desgaseificação e transportadas para a segunda etapa de desgaseificação do presente invento.

### **Segunda etapa de desgaseificação**

Os grânulos poliolefínicos retirados do primeiro vaso de desgaseificação são transportados para um segundo vaso de desgaseificação (11) (fig. 1), em que as partículas poliolefínicas caem por gravidade entrando em contato em contra-corrente com uma corrente de vapor introduzida no fundo do segundo vaso de desgaseificação.

A taxa de fluxo total do vapor alimentado à segunda etapa de desgaseificação é igual a 8 kg/h, correspondendo a 160 kg de vapor por 1000 kg de poliolefina a ser tratada. A segunda etapa de desgaseificação é operada a uma temperatura de 102°C com um tempo de residência de pó polimérico de 90 minutos.

O vapor enriquecido em propano, oligômeros e compostos orgânicos pesados é descarregado do topo do segundo vaso de desgaseificação.

Por outro lado, o vapor condensa parcialmente ao contato com os grânulos poliolefínicos, de modo que uma poliolefina molhada é descarregada do fundo do segundo vaso de desgaseificação. Após a descarga do segundo vaso de desgaseificação, o pó LLDPE é secado por meio de um fluxo de nitrogênio quente em um tanque de armazenagem dedicado (27) (fig. 1). Dentro de dito tanque de armazenagem, o

polímero é contatado em contra-corrente com um fluxo de nitrogênio quente a uma temperatura de 80°C. A partir do topo do tanque de armazenagem, é obtida uma corrente de nitrogênio enriquecida com vapor que é submetida a compressão e sucessivo resfriamento para condensar e separar o vapor. O nitrogênio purificado é aquecido em um trocador de calor e novamente é reintroduzido no fundo do tanque de armazenagem e secagem, formando assim um ciclo fechado de nitrogênio quente.

Uma amostra de pó de LLDPE secado descarregado do tanque de armazenagem e secagem é submetida ao método de extração "headspace" estático, a fim de medir o teor residual de compostos orgânicos voláteis adsorvidos nas partículas poliméricas.

A Tabela 1 abaixo indica, em partes por milhão (ppm) em peso por grama de polímero, as quantidades residuais de compostos orgânicos (oligômeros e hidrocarbonetos) com mais de 5 átomos de carbono adsorvidos nas partículas poliméricas. Na Tabela 1,  $\Sigma C_6$  indica todos os hidrocarbonetos C6, i.e., saturados e não saturados, iso- e n-C6; iC8 indica os hidrocarbonetos iso-C8, e n-C8 indica os hidrocarbonetos C8 normais.

Como provado pelos dados da Tabela 1, o processo de acabamento do presente invento reduz a concentração total em peso de oligômeros e hidrocarbonetos maiores que C<sub>5</sub> (i.e., com mais de 5 átomos de carbono) na poliolefina degaseificada num valor de menos de 50 ppm em peso: como consequência, o pó de LLDPE obtido pode ser adequadamente empregado para fabricar itens plásticos para aplicações alimentícias e farmacêuticas, sem incorrer no desenvolvimento desagradável de mau cheiro.

## Exemplo 2

### Condições de polimerização

A preparação de um polietileno de densidade média (MDPE) usando hexeno-1 como comonômero foi executada num reator de leito fluidizado como mostrado na Fig. 1.

Um catalisador Ziegler-Natta é usado como catalisador de polimerização, compreendendo:

- um componente catalítico sólido de titânio preparado com o procedimento descrito no pedido de patente internacional WO 01/85803, Exemplo 7;
- uma mistura de triisobutilalumínio (TIBAL) e cloreto de dietilalumínio (DEAC) numa razão em peso de 7:1, usado como cocatalisador;

O componente catalítico sólido acima foi alimentado a um vaso de ativação de catalisador, juntamente com o cocatalisador, a razão em peso cocatalisador/componente sólido sendo de 10. Os componentes catalíticos acima são precontactados em propano a uma temperatura de 20°C por 65 minutos.

Após deixar o vaso de ativação, o catalisador ativado é alimentado ao reator de leito fluidizado (1)(Fig. 1) para a copolimerização de etileno com hexeno-1 na presença de propano como diluente de polimerização. O hidrogênio foi usado como regulador de peso molecular.

5 A polimerização de etileno/hexeno-1 foi executada à temperatura de 80°C e a uma pressão de 2,5 MPa. A composição da mistura de reação gasosa foi de: 17% molar de etileno, 3% molar de hexeno-1, 3% molar de hidrogênio e 77% molar de propano.

10 O copolímero MDPE obtido exibe uma densidade de 0,933 g/cm<sup>3</sup>, um índice de fundido MIE de 0,4 g/10 min. O diâmetro médio das partículas de polímero é de cerca de 1300 µm.

### **Primeira etapa de desgaseificação**

15 60 kg/h de pó de MDPE são continuamente descarregados do reator de leito fluidizado e transferidos para o topo de um primeiro vaso de desgaseificação (9) (fig. 1).

Uma corrente gasosa contendo 97% molar de propano e 3% molar de etileno foi continuamente introduzida no fundo de dito vaso de desgaseificação. Os pós poliméricos caem por gravidade ao longo do vaso de desgaseificação, contatando assim em contra-corrente a corrente gasosa contendo 97% molar de propano.

20 Propano enriquecido em oligômeros e hidrocarbonetos pesados é obtido no topo do primeiro vaso de desgaseificação. Dita mistura gasosa contendo propano, oligômeros e hidrocarbonetos pesados é então submetida a destilação numa seqüência de duas colunas de destilação (15,19) (fig. 1) de acordo com a forma de realização da fig. 1, para obter a corrente mencionada acima contendo 97% molar de propano, que é continuamente introduzido no fundo da primeira etapa de desgaseificação.

25 A primeira etapa de desgaseificação é operada a uma temperatura de 75°C e a uma pressão de 0,25 MPa. O tempo médio de residência do pó no primeiro vaso de desgaseificação é de 100 minutos.

30 A primeira etapa de desgaseificação opera uma primeira remoção substancial de hexeno-1 e de todos os hidrocarbonetos com mais de 4 átomos de carbono adsorvidos nas partículas de polímero. As partículas de polímero são subseqüentemente retiradas do primeiro vaso de desgaseificação e transportadas para a segunda etapa de desgaseificação do presente invento.

### **Segunda etapa de desgaseificação**

35 Os grânulos poliolefínicos retirados do primeiro vaso de desgaseificação são transportados para um segundo vaso de desgaseificação (11) (fig. 1), em que as partículas poliolefínicas caem por gravidade entrando em contato em

contra-corrente com uma corrente de vapor introduzida no fundo do segundo vaso de desgaseificação.

A taxa de fluxo total do vapor alimentado à segunda etapa de desgaseificação é igual a 5 kg/h, correspondendo a 83 kg de vapor por 1000 kg de poliolefina a ser tratada. A segunda etapa de desgaseificação é operada a uma temperatura de 103°C com um tempo de residência de pó polimérico de 75 minutos.

O vapor enriquecido em propano, oligômeros e compostos orgânicos pesados é descarregado do topo do segundo vaso de desgaseificação.

Por outro lado, o vapor condensa parcialmente ao contato com os grânulos poliolefínicos, de modo que uma poliolefina molhada é descarregada do fundo do segundo vaso de desgaseificação. Após a descarga do segundo vaso de desgaseificação, o pó MDPE é secado por meio de um fluxo de nitrogênio quente em um tanque de armazenagem dedicado (27) (fig. 1). Dentro de dito tanque de armazenagem, o polímero é contatado em contra-corrente com um fluxo de nitrogênio quente a uma temperatura de 80°C. A partir do topo do tanque de armazenagem, é obtida uma corrente de nitrogênio enriquecida com vapor que é submetida a compressão e sucessivo resfriamento para condensar e separar o vapor. O nitrogênio purificado é aquecido em um trocador de calor e novamente é reintroduzido no fundo do tanque de armazenagem e secagem, formando assim um ciclo fechado de nitrogênio quente.

Uma amostra de pó de MDPE secado descarregado do tanque de armazenagem e secagem é submetida ao método de extração "headspace" estático, a fim de medir o teor residual de compostos orgânicos voláteis adsorvidos nas partículas poliméricas.

Os dados da Tabela 1 mostram que a concentração total em peso de oligômeros e hidrocarbonetos maiores que C<sub>5</sub> no MDPE desgaseificado é de menos de 50 ppm em peso.

### **Exemplo 3**

#### **Condições de polimerização**

A preparação de um polietileno linear de baixa densidade (LLDPE) usando buteno-1 como comonômero foi executada num reator de leito fluidizado como mostrado na Fig. 1.

Um catalisador Ziegler-Natta é usado como catalisador de polimerização, compreendendo:

- um componente catalítico sólido de titânio preparado com o procedimento descrito no pedido de patente internacional WO 04/106388, Exemplo 1, de acordo com o que foi usado acetato de etila como composto doador de elétrons interno;
- uma mistura de triisobutilalumínio (TIBAL) e cloreto de dietilalumínio (DEAC) numa razão em peso de 7:1, usado como cocatalisador;

- tetrahidrofurano como doador externo.

O componente catalítico sólido acima foi alimentado a um vaso de ativação de catalisador, juntamente com o cocatalisador e o doador externo, a razão em peso cocatalisador/componente sólido sendo de 10, a razão em peso cocatalisador/doador externo sendo de 7. Os componentes catalíticos acima são precontactados em propano a uma temperatura de 50°C por 60 minutos.

Após deixar o vaso de ativação, o catalisador ativado é alimentado ao reator de leito fluidizado (1)(Fig. 1) para a copolimerização de etileno com hexeno-1 na presença de propano como diluente de polimerização. O hidrogênio foi usado como regulador de peso molecular.

A polimerização de etileno/buteno-1 foi executada à temperatura de 80°C e a uma pressão de 2,5 MPa. A composição da mistura de reação gasosa foi de: 35% molar de etileno, 16% molar de buteno-1, 7% molar de hidrogênio e 42% molar de propano.

O copolímero LLDPE obtido exibe uma densidade de 0,920 g/cm<sup>3</sup>, um índice de fundido MIE de 0,94 g/10 min. O diâmetro médio das partículas de polímero é de cerca de 990 µm.

#### **Primeira etapa de desgaseificação**

55 kg/h de pó de LLDPE são continuamente descarregados do reator de leito fluidizado e transferidos para o topo de um primeiro vaso de desgaseificação (9) (fig. 1).

Uma corrente gasosa contendo 96% molar de propano e 4% molar de etileno foi continuamente introduzida no fundo de dito vaso de desgaseificação. Os pós poliméricos caem por gravidade ao longo do vaso de desgaseificação, contatando assim em contra-corrente a corrente gasosa contendo 96% molar de propano.

Propano enriquecido em oligômeros e hidrocarbonetos pesados é obtido no topo do primeiro vaso de desgaseificação. Dita mistura gasosa contendo propano, oligômeros e hidrocarbonetos pesados é então submetida a destilação numa seqüência de duas colunas de destilação (15,19) (fig. 1) de acordo com a forma de realização da fig. 1, para obter a corrente mencionada acima contendo 96% molar de propano, que é continuamente introduzido no fundo da primeira etapa de desgaseificação.

A primeira etapa de desgaseificação é operada a uma temperatura de 70°C e a uma pressão de 0,26 MPa. O tempo médio de residência do pó no primeiro vaso de desgaseificação é de 110 minutos.

A primeira etapa de desgaseificação opera uma primeira remoção substancial de hexeno-1 e de todos os hidrocarbonetos com mais de 4 átomos de carbono adsorvidos nas partículas de polímero. As partículas de polímero são

subseqüentemente retiradas do primeiro vaso de desgaseificação e transportadas para a segunda etapa de desgaseificação do presente invento.

### **Segunda etapa de desgaseificação**

Os grânulos poliolefínicos retirados do primeiro vaso de desgaseificação são transportados para um segundo vaso de desgaseificação (11) (fig. 1), em que as partículas poliolefínicas caem por gravidade entrando em contato em contra-corrente com uma corrente de vapor introduzida no fundo do segundo vaso de desgaseificação.

A taxa de fluxo total do vapor alimentado à segunda etapa de desgaseificação é igual a 8 kg/h, correspondendo a 145 kg de vapor por 1000 kg de poliolefina a ser tratada. A segunda etapa de desgaseificação é operada a uma temperatura de 101°C com um tempo de residência de pó polimérico de 80 minutos.

O vapor enriquecido em propano, oligômeros e compostos orgânicos pesados é descarregado do topo do segundo vaso de desgaseificação.

Por outro lado, o vapor condensa parcialmente ao contato com os grânulos poliolefínicos, de modo que uma poliolefina molhada é descarregada do fundo do segundo vaso de desgaseificação. Após a descarga do segundo vaso de desgaseificação, o pó LLDPE é secado por meio de um fluxo de nitrogênio quente em um tanque de armazenagem dedicado (27) (fig. 1). Dentro de dito tanque de armazenagem, o polímero é contatado em contra-corrente com um fluxo de nitrogênio quente a uma temperatura de 80°C. A partir do topo do tanque de armazenagem, é obtida uma corrente de nitrogênio enriquecida com vapor que é submetida a compressão e sucessivo resfriamento para condensar e separar o vapor. O nitrogênio purificado é aquecido em um trocador de calor e novamente é reintroduzido no fundo do tanque de armazenagem e secagem, formando assim um ciclo fechado de nitrogênio quente.

Uma amostra de pó de LLDPE secado descarregado do tanque de armazenagem e secagem é submetida ao método de extração "headspace" estático, a fim de medir o teor residual de compostos orgânicos voláteis adsorvidos nas partículas poliméricas.

Os dados da Tabela 1 mostram que a concentração total em peso de oligômeros e hidrocarbonetos maiores que C<sub>5</sub> na poliolefina desgaseificada é de menos de 50 ppm em peso.

### **Exemplo 4 (comparativo)**

O pó de LLDPE (densidade 0,919 g/cm<sup>3</sup>, MIE 1,0 g/10 min., diâmetro médio de 1200 µm) obtido como descrito em detalhe no Exemplo 1 foi submetido a uma primeira etapa de desgaseificação com as condições operacionais do presente invento e uma segunda etapa de desgaseificação, que usa nitrogênio em vez de vapor como agente de retirada.

### **Primeira etapa de desgaseificação**

50 kg/h de pó de LLDPE do Exemplo 1 são continuamente descarregados do reator de leito fluidizado e transferidos para o topo de um primeiro vaso de desgaseificação (9) (fig. 1).

5 Uma corrente gasosa contendo 99% molar de propano e 1% molar de etileno foi continuamente introduzida no fundo de dito vaso de desgaseificação. Os pós poliméricos caem por gravidade ao longo do vaso de desgaseificação, contatando assim em contra-corrente a corrente gasosa contendo 99% molar de propano.

10 Propano enriquecido em oligômeros e hidrocarbonetos pesados é obtido no topo do primeiro vaso de desgaseificação. Dita mistura gasosa contendo propano, oligômeros e hidrocarbonetos pesados é então submetida a destilação numa seqüência de duas colunas de destilação de acordo com a forma de realização da fig. 1, para obter a corrente mencionada acima contendo 99% molar de propano, que é continuamente introduzido no fundo da primeira etapa de  
15 desgaseificação.

A primeira etapa de desgaseificação é operada a uma temperatura de 75°C e a uma pressão de 0,25 MPa. O tempo médio de residência do pó no primeiro vaso de desgaseificação é de 120 minutos.

### **Segunda etapa de desgaseificação**

20 Os grânulos poliolefínicos retirados do primeiro vaso de desgaseificação são transportados para um segundo vaso de desgaseificação (11) (fig. 1), em que as partículas poliolefínicas caem por gravidade entrando em contato em contra-corrente com uma corrente de nitrogênio introduzida no fundo do segundo vaso de desgaseificação.

25 A taxa de fluxo total do nitrogênio alimentado à segunda etapa de desgaseificação é igual a 30 kg/h. Dita segunda etapa de desgaseificação é operada a uma temperatura de 80°C com um tempo de residência de pó polimérico de 90 minutos.

30 Uma amostra de pó de LLDPE secado descarregado do tanque de armazenagem e secagem é submetida ao método de extração "headspace" estático, a fim de medir o teor residual de compostos orgânicos voláteis adsorvidos nas partículas poliméricas.

35 Os dados da Tabela 1 mostram que a concentração total em peso de oligômeros e hidrocarbonetos maiores que C<sub>5</sub> no LLDPE desgaseificado estão bem acima de 50 ppm em peso, de modo que o pó poliolefínico pode originar o desenvolvimento indesejável de mau cheiro quando empregado na fabricação de itens plásticos para aplicações alimentícias e farmacêuticas.

	$\Sigma$ C6 ppm	i-C8 ppm	n-C8 ppm	n-C10 ppm	n-C12 ppm	n-C14 ppm	n-C16 ppm
Exemplo 1	8	4	0	8	12	8	2
Exemplo 2	2	< 1	0	2	3	2	< 1
Exemplo 3	5	2	0	4	6	4	3
Exemplo 4 (comparativo)	360	80	4	31	9	4	2

### Reivindicações

1. "Processo para realizar o acabamento de poliolefinas", produzidas por polimerização catalítica em fase gasosa de uma ou mais  $\alpha$ -olefinas na presença de um diluente de polimerização escolhido dentre os alcanos  $C_3$ - $C_5$ , **caracterizado** pelo fato que os grânulos poliméricos descarregados do reator de fase gasosa são submetidos a:

(1) uma primeira etapa de desgaseificação em que dita poliolefina é contatada em contra-corrente com uma corrente gasosa contendo pelo menos 85% molar de um agente de retirada escolhido dentre um alcano  $C_3$ - $C_5$ , dita corrente gasosa sendo continuamente derivada da seção de recuperação de monômero da planta de polimerização;

(2) uma segunda etapa de polimerização em que dita poliolefina é contatada em contra-corrente com vapor, a quantidade de vapor sendo de 10 a 200 kg por 1000 kg de poliolefina.

2. "Processo", de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado** pelo fato que dito reator de polimerização em fase gasosa é escolhido dentre um reator de leito fluidizado, um reator de fase gasosa agitado e um aparelho de fase gasosa tendo duas zonas de polimerização distintas interconectadas.

3. "Processo", de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado** pelo fato que dita corrente gasosa compreende pelo menos 95% molar de um agente de retirada escolhido dentre alcanos  $C_3$ - $C_5$ .

4. "Processo", de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado** pelo fato que o agente de retirada da etapa (1) é o mesmo composto usado como diluente de polimerização no reator de polimerização em fase gasosa.

5. "Processo", de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado** pelo fato que o propano é usado como diluente de polimerização e agente de retirada da etapa 1.

6. "Processo", de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado** pelo fato que dita corrente gasosa contendo pelo menos 85% molar de um alcano  $C_3$ - $C_5$  é obtida submetendo-se a mistura gasosa purgada do topo da primeira etapa de desgaseificação (1) a uma seqüência de etapas de separação em dita seção de recuperação de monômeros.

7. "Processo", de acordo com a reivindicação 6, **caracterizado** pelo fato que ditas etapas de separação são executadas por destilação, membranas permeáveis, adsorção por balanço de pressão (PSA), refrigeração.

8. "Processo", de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado** pelo fato que a temperatura na primeira etapa de desgaseificação é de 60 a 120°C.

9. "Processo", de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado** pelo fato que a pressão na primeira etapa de desgaseificação varia de 0,1 a 0,4 MPa.

5 10. "Processo", de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado** pelo fato que o tempo de residência do polímero na primeira etapa de polimerização é de entre 10 minutos e 6 horas.

11. "Processo", de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado** pelo fato que a temperatura na segunda etapa de desgaseificação é de 80 a 120°C.

10 12. "Processo", de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado** pelo fato que a pressão na segunda etapa de desgaseificação varia de 0,1 a 0,35 MPa.

15 13. "Processo", de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado** pelo fato que o tempo de residência do polímero na segunda etapa de polimerização é de entre 10 minutos e 4 horas.

14. "Processo", de acordo com as reivindicações de 1 a 13, **caracterizado** pelo fato que na saída do segundo vaso de desgaseificação, a quantidade total de oligômeros e hidrocarbonetos adsorvidos nas partículas poliméricas é reduzido para um valor de menos de 50 ppm em peso.

20 15. "Processo", de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado** pelo fato que uma etapa de secagem é realizada a jusante da segunda etapa de desgaseificação por meio de nitrogênio quente.

25 16. "Processo", de acordo com a reivindicação 15, **caracterizado** pelo fato que a secagem do pó polimérico é executada na linha que conecta o segundo vaso de desgaseificação a um tanque de armazenagem.

17. "Processo", de acordo com a reivindicação 15, **caracterizado** pelo fato que um fluxo de nitrogênio quente a uma temperatura na faixa de 60 a 120°C é usado para transportar as partículas poliméricas de dito segundo vaso de desgaseificação para dito tanque de armazenagem.

30 18. "Processo", de acordo com a reivindicação 16, **caracterizado** pelo fato que a secagem do pó polimérico é executada dentro do tanque de armazenagem por meio de nitrogênio quente em um ciclo fechado.

35 19. "Processo para realizar o acabamento de poliolefinas", produzidas por polimerização catalítica em fase gasosa de uma ou mais  $\alpha$ -olefinas na presença de propano como diluente de polimerização, **caracterizado** pelo fato que os grânulos poliméricos descarregados do reator de fase gasosa são submetidos a:

(1) uma primeira etapa de desgaseificação em que dita poliolefina é contatada em contra-corrente com uma corrente gasosa contendo pelo menos 85% molar de

propano como agente de retirada, dita corrente gasosa sendo continuamente derivada da seção de recuperação de monômero da planta de polimerização;

- (2) uma segunda etapa de polimerização em que dita poliolefina é contatada em contracorrente com vapor, a quantidade de vapor sendo de 10 a 200 kg por 1000 kg de poliolefina.

5

## Resumo

**Processo para o acabamento de poliolefinas.**

O presente invento descreve um processo para o acabamento de poliolefinas produzidas por polimerização catalítica em fase gasosa de uma ou mais  $\alpha$ -olefinas na presença de um diluente de polimerização escolhido dentre os alcanos  $C_3$ - $C_5$ , em que os grânulos poliméricos descarregados do reator de fase gasosa são submetidos a:

- (1) uma primeira etapa de degaseificação em que dita poliolefina é contatada em contra-corrente com uma corrente gasosa contendo pelo menos 85% molar de um agente de retirada escolhido dentre um alcano  $C_3$ - $C_5$ , dita corrente gasosa sendo continuamente derivada da seção de recuperação de monômero da planta de polimerização;
- (2) uma segunda etapa de polimerização em que dita poliolefina é contatada em contra-corrente com vapor, a quantidade de vapor sendo de 10 a 200 kg por 1000 kg de poliolefina.