



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

(21) **PI 0712710-3 A2**

(22) Data de Depósito: 04/04/2007
(43) Data da Publicação: 22/05/2012
(RPI 2159)



(51) *Int.Cl.:*
C08F 2/01
C08F 10/02

(54) **Título:** PROCESSO PARA A PRODUÇÃO DE COPOLÍMEROS DE POLIETILENO E ETILENO

(30) **Prioridade Unionista:** 19/05/2006 GB 0609974.1

(73) **Titular(es):** Exxonmobil Chemical Patents Inc

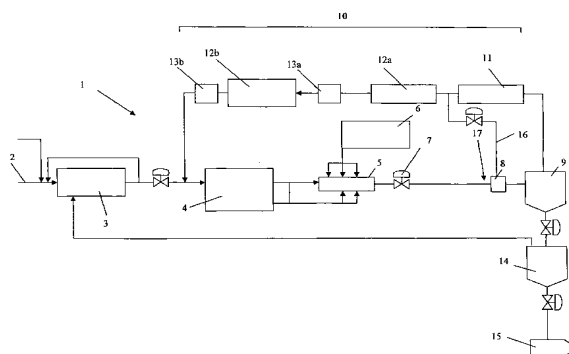
(72) **Inventor(es):** Henri A. Lammens, Ivo T. Goossens, Jan Naets, Philip Henri Cornelissen

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

(86) **Pedido Internacional:** PCT EP2007003041 de 04/04/2007

(87) **Publicação Internacional:** WO 2007/134671 de 29/11/2007

(57) **Resumo:** PROCESSO PARA A PRODUÇÃO DE COPOLÍMEROS DE POLIETILENO E ETILENO, SEU USO E APARELHO PARA POLIMERIZAÇÃO DE ALTA PRESSÃO DE ETILENO. A invenção refere-se a um processo e um aparelho para a polimerização de alta pressão de etileno em que uma bomba a jato é utilizada para bombear um fluido em uma mistura de produto de polímero/monômero que deixa um reator tubular em colisão. O fluido pode ser monômero reciclado ou um outro fluido tal como um modificador.



Relatório Descritivo da Patente de Invenção para "**PROCESSO PARA A PRODUÇÃO DE COPOLÍMEROS DE POLIETILENO E ETILENO, SEU USO E APARELHO PARA POLIMERIZAÇÃO DE ALTA PRESSÃO DE ETILENO**".

5 CAMPO DA INVENÇÃO

A invenção refere-se a um processo e um aparelho para a polimerização de etileno sob alta pressão, geralmente usando um mecanismo de polimerização de radicais livres, opcionalmente, na presença de comonômeros. Em particular, a invenção refere-se a um processo e um mecanismo em que a polimerização de etileno, opcionalmente com um ou mais comonômeros, é realizada em um reator tubular.

ANTECEDENTES DA INVENÇÃO

Os reatores tubulares de alta pressão são amplamente utilizados para a polimerização de etileno em alta pressão, por exemplo, as pressões de mais de 100 MPa (1000 bar), e até 300 MPa (3000 bar) ou superior. Esses reatores tubulares são normalmente muito longos, por exemplo, mais de 1000 metros de comprimento e são fornecidos ao longo do seu comprimento com invólucros de arrefecimento, orifícios de injeção para iniciador, correntes laterais de etileno e comonômero, assim como diversos equipamentos auxiliares, tais como sensores de temperatura. O etileno novo de um fornecimento de etileno é comprimido na pressão do reator tipicamente através de uma combinação de um compressor primário que comprime o etileno em uma pressão intermediária, isto é, ao redor de 30 Mpa (300 bar), e um compressor secundário que comprime o etileno novo juntamente com o etileno reciclado a partir desta pressão intermediária até a pressão final do reator. O etileno é, em seguida, geralmente aquecido em um preaquecedor até uma temperatura adequada para que os iniciadores sejam usados antes de serem incorporados na extremidade frontal do reator tubular. Quando o etileno flui ao longo do reator tubular, o iniciador (e opcionalmente comonômero) é injetado, geralmente, em vários pontos ao longo do comprimento do reator tubular, e o etileno polimerizado para fornecer uma mistura que compreende principalmente polímero e monômero não reagido. Esta mistura deixa o rea-

tor através de uma válvula, que geralmente é referida como uma válvula de alta pressão de diminuição gradual, e então entra em um sistema de separação no qual o monômero não reagido é separado do polímero e reciclado de volta para a sucção do compressor secundário.

5 Várias formas do sistema de separação sistema são conhecidas. Um tal sistema de separação conhecido inclui dois recipientes de separação dispostos em série. O primeiro recipiente de separação, por vezes referido como o recipiente de alta pressão, possui uma entrada para a mistura de produto proveniente da válvula de alta pressão de diminuição gradual, uma
10 saída para o gás monomérico não reagido separado (referido como efluente gasoso off gas) e uma saída no fundo do recipiente para o polímero. Este polímero, que ainda contém, digamos, de 30 a 40% em peso de etileno, passa da saída do primeiro recipiente através de um conduto para dentro do segundo recipiente, muitas vezes referido como o recipiente de baixa pres-
15 são, onde quase todo o etileno remanescente se separa. Este efluente gasoso é removido através de uma saída superior do efluente gasoso que deixa o polímero fundido fluir através de uma saída no fundo do recipiente. Tipicamente, o recipiente de alta pressão vai operar em uma pressão tal que o efluente gasoso pode ser devolvido, através de um sistema de reciclo, na
20 sucção do compressor secundário. O separador de baixa pressão opera em uma pressão muito mais baixa, e o efluente gasoso do separador de baixa pressão deve ser comprimido em um outro compressor (conhecido como um "compressor de purga", que pode ser parte do compressor primário) antes de ser enviado para o compressor secundário.

25 O polímero fundido que deixa o sistema de separação é geralmente extrudado e esfriado para dar um produto sólido, tipicamente na forma de grânulo, que é enviado para o armazenamento ou a outras instalações de manipulação do produto.

30 A polimerização de etileno é um processo exotérmico que gera calor desse modo fazendo com que a temperatura da mistura de monômero/polímero se eleve para um pico a jusante de um ponto de injeção de iniciador e, em seguida, caia sob o efeito do resfriamento aplicado ao reator tu-

bular. Onde houver vários pontos de injeção de iniciador ao longo do comprimento do reator, a temperatura da mistura de monômero/polímero irá subir e descer várias vezes enquanto percorre ao longo do comprimento do reator, de tal forma que o perfil de temperatura da mistura ao longo do comprimento do reator seja uma curva ondulante. O resfriamento da mistura de produto no reator tubular é dificultado pelas paredes espessas necessárias do reator e o resfriamento eficaz, portanto, requer seções longas de invólucros de resfriamento. Outro fator que impede o resfriamento é a formação de uma região de fluxo laminar adjacente à parede interna do reator tubular, que inibe a transferência térmica para fora do reator. Esta região de fluxo laminar aumenta em espessura quando a viscosidade da mistura de produto aumenta ao longo do comprimento do reator, e é particularmente significativa quando um grau elevado de viscosidade de polímero está sendo produzido. No intuito de romper esta região de fluxo laminar, alguns reatores tubulares estão em colisão, isto é, a válvula de diminuição gradual de alta pressão é brevemente aberta em intervalos regulares para dar um aumento súbito na taxa de fluxo através do reator e, assim, melhorar a transferência de calor para fora do reator.

Em algumas usinas de polimerização, a mistura de produto é ainda resfriada após a saída do reator tubular mediante a injeção de etileno gelado como um arrefecedor, antes da entrada no sistema de separação. O uso de um arrefecedor, no entanto, possui algumas desvantagens. Em particular, o etileno gelado deve ser comprimido a fim de aumentá-lo para uma pressão em que ele possa ser injetado no fluxo da mistura de produto do reator. Esta compressão requer energia e o compressor também possui um custo de manutenção associado.

A US4255387 focaliza a utilização de discos de ruptura em um reator HPPE com uma possível utilização de um ciclo de batidas. No entanto, o uso de uma bomba a jato para introduzir um fluxo de fluido na mistura de produto não é mencionado. A GB2134121 aborda o uso de um agente antiespumante na produção de polietileno de baixa densidade linear cataliticamente polimerizado, em oposição a um material de polietileno de baixa

densidade não linear produzido pela utilização de iniciadores de radical livre. A invenção trata especificamente da produção de polietileno utilizando um sistema de injeção de iniciadores. A US3714123 descreve a polimerização de alta pressão usando amortecimento: entretanto, o uso de uma bomba a jato não é mencionado. A US4027085 descreve o controle da temperatura máxima no reator pela utilização de pulsos. No entanto, o uso de bombas de jato para otimizar a operação não é descrito.

SUMÁRIO DA INVENÇÃO

A presente invenção fornece um processo para a produção de copolímeros de polietileno e etileno compreendendo a polimerização de etileno, opcionalmente na presença de um ou mais comonômeros, em um reator tubular enquanto amortece a pressão do reator para produzir uma mistura de produto que compreende polímero e monômero não reagido, passando a mistura do produto através de uma válvula de diminuição gradual de alta pressão, utilizando uma bomba a jato para bombear um fluido para dentro da mistura de produto, e passando a mistura de produto incluindo o fluido para dentro de um sistema de separação.

A invenção é especialmente aplicável aos processos de polimerização utilizando um mecanismo de polimerização de radicais livres e, especialmente tal polimerização utilizando um regime de pressão pulsante, por vezes referido como um ciclo de batidas. Os processos podem usar oxigênio ou preferivelmente iniciadores, tais como peróxidos, e podem utilizar um sistema de injeção de iniciador. O uso da invenção, uma bomba a jato (Venturi) a jusante da válvula de diminuição gradual de alta pressão pode introduzir uma corrente de arrefecimento para resfriar a mistura de produto que sai do reator tubular enquanto se acomodaram e sendo eficaz durante um regime de pressão pulsante (cíclico).

Os presentes inventores observaram inesperadamente que uma bomba a jato que pode ser usada para bombear um fluido para dentro da corrente de mistura de produto que flui da válvula de diminuição gradual de alta pressão de um reator tubular colidido. As bombas de jato, pela sua natureza, contam com a energia de uma corrente de fluxo de material para for-

necer a força motriz para o bombeamento. É, portanto, surpreendentemente que uma bomba a jato pode ser utilizada de forma eficaz e confiantemente sobre um reator de tubo colidido porque a taxa de fluxo da corrente de produto está sujeita a tais grandes variações não obstante o ciclo de amortecimento. Por exemplo, em uma usina de polimerização de reator tubular colidido operada pelo Requerente, observou-se uma bomba a jato trabalha de forma eficaz e confiantemente com uma capacidade de bombeamento inesperadamente elevada, mesmo embora a taxa de fluxo da corrente de produto suba muito rapidamente de 85 toneladas/hora para 300 toneladas/hora e depois volte a cair novamente durante uma colisão. Tais variações de taxa de fluxo seriam esperadas causar diminuições muito rápidas na pressão na linha de sucção da bomba a jato para ocorrer durante uma colisão que por sua vez causaria uma diminuição na temperatura muito rápida no gás em cujo tempo pode resultar na condensação de etileno como um líquido e fratura quebradiça na linha de sucção. No entanto, os presentes inventores têm inesperadamente observado que nenhum destes problemas realmente ocorre na prática.

As bombas de jato se baseiam nos mesmos princípios como os ejetores. De acordo com o princípio de Bernoulli, à medida que a velocidade de um líquido ou gás em movimento aumenta, a pressão dentro do líquido ou gás diminui. Um jato em alta velocidade que sai de um bico em um difusor vai criar uma sucção que vai entrar no gás de uma corrente secundária. Tipicamente, na aplicação de uma bomba a jato no processo e mecanismo da invenção a corrente de produto de alta pressão a jusante da válvula de diminuição gradual de alta pressão se expande e flui através de um bocal para produzir um jato de alta velocidade que gera uma região de baixa pressão. A bomba a jato inclui uma entrada nesta região de baixa pressão através da qual o fluido é extraído. A jusante do bocal, a mistura de produto e o fluido se misturam entre si.

As bombas de jato são capazes de bombear tanto gases quanto líquidos e são conhecidas para uso em uma ampla variedade de aplicações, incluindo o bombeamento de água de poços profundos e em aplicações de

campos petrolíferos. SembCorp Simon Carves Ltd of Cheadle Hume no Reino Unido é uma empresa que foi envolvida na concepção e instalação de bombas de jato que manipulam fluidos em alta pressão.

5 O fluido que é bombeado para a mistura de produto de monômero/polímero ficará em uma menor pressão do que a mistura de produto. A energia utilizada para levar este fluido para dentro da corrente de mistura de produto vem do fluxo da própria mistura de produto e não há, portanto, nenhum custo de energia externa, ao contrário de um compressor convencional.

10 Em uma modalidade o fluido compreende monômero em uma temperatura mais baixa do que a temperatura da mistura de produto. O monômero então atuará como uma extinção, resfriando a mistura de produto antes da sua entrada no sistema de separação. Opcionalmente, o fluido é monômero reciclado do sistema de reciclo. Preferivelmente, o monômero
15 reciclado é tomado de uma localização a montante de pelo menos um dos refrigeradores do sistema de reciclo. Dessa forma, a carga sobre o sistema de resfriamento de reciclo é reduzida. Preferivelmente, o monômero reciclado é tomado de uma localização a montante de todos os refrigeradores do sistema de reciclo. (Um refrigerador é um trocador térmico em que as trans-
20 ferências de calor da corrente de monômero de reciclo com um fluido de arrefecimento tal como água gelada que é depois circulado para um sistema de arrefecimento ou refrigeração e é distinguido de uma caldeira de aquecimento residual, que gera vapor)

O monômero pode ser etileno novo de um fornecimento de etileno.
25 no. Nesta modalidade, uma vez mais, o etileno é comprimido pela bomba a jato sem nenhuma energia externa requerida.

O termo "monômero", como usado neste documento refere-se ao etileno e a qualquer mistura de etileno com uma ou mais comonômeros. Os comonômeros adequados para copolimerização com o etileno sob alta
30 pressão incluem éteres vinílicos tais como éter vinil metílico e éter vinil fenílico, olefinas tais como propileno, 1-buteno, 1-octeno e estireno, ésteres vinílicos tais como acetato de vinila, butirato de vinila e pivalato de vinila, halo-

olefinas tais como fluoreto de vinila e fluoreto de vinilideno, ésteres acrílicos tais como acrilato de metila, acrilato de etila e metacrilatos, outros compostos acrílicos ou metacrílicos tais como ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido maleico, acrilonitrila e as acrilamidas, e outros compostos, como álcool alílico, vinil silanos, e outros compostos de vinila copolimerizáveis.

O fluido bombeado para a corrente de produto pela bomba a jato pode compreender um efluente gasoso de um recipiente de separação do sistema de separação. Em muitos casos, o efluente gasoso do primeiro recipiente de separação está a uma pressão correspondente à pressão da sucção do compressor secundário e de modo que o efluente gasoso seja devolvido através do sistema de reciclo para o compressor secundário. O efluente gasoso do segundo recipiente de separação será de pressão mais baixa do que o efluente gasoso do primeiro recipiente e deve ser comprimido antes de ser devolvido ao compressor secundário. Preferivelmente, o efluente gasoso devolvido à bomba a jato está em uma pressão mais baixa do que a pressão no sistema de reciclo. Depois que o efluente gasoso foi combinado com a corrente de produto na bomba a jato, ele será levado de volta para o primeiro recipiente de separação onde uma parte dele será extraída por separação e enviada de volta para o compressor secundário, através do sistema de reciclo. Globalmente, portanto, o uso da bomba a jato aumenta a proporção do monômero não reagido que é enviada de volta para o compressor secundário, através do sistema de reciclo. Desta forma, o custo da energia necessária para comprimir o efluente gasoso para que possa ser devolvido ao compressor secundário é reduzido. O efluente gasoso do recipiente de separação tipicamente possui uma temperatura que é apenas ligeiramente mais baixa do que aquela da mistura de produto e por isso tipicamente existirá apenas um pequeno efeito de resfriamento, se for o caso, quando o fluido que entra na sucção da bomba a jato é o efluente gasoso de um recipiente de separação.

O fluido pode compreender um modificador ou qualquer outro componente que seja desejado para combinar a corrente de produto de monômero/polímero. Tais componentes podem ser retirados de um fornecimen-

to de baixa pressão do componente e bombeados para o fluxo de produto pela bomba a jato.

Como mencionado acima, o amortecimento é realizado principalmente de modo a diminuir a espessura da região de fluxo laminar dentro do reator tubular, desse modo melhorando a transferência de calor para fora do reator e, em alguns casos, melhorando a confiabilidade das medições de temperatura dentro do reator. Tipicamente, o amortecimento será efetuado ao abrir brevemente se a válvula de diminuição gradual de alta pressão em intervalos regulares. A válvula de diminuição gradual de alta pressão é uma válvula de controle, isto é, o grau em que é fechada (a posição da válvula) pode ser variado de 100% (totalmente fechada) para 0% (totalmente aberta). Quando o reator não está sofrendo uma colisão, a válvula de diminuição gradual de alta pressão é controlada em resposta à pressão de reator de ponto fixo, ou seja, a posição da válvula de diminuição gradual de alta pressão é continuamente ajustada para manter a pressão de reator em um valor desejado, diz-se, 3000 bar, e a posição da válvula de diminuição gradual de alta pressão, portanto, variará apenas ligeiramente ao longo do tempo em resposta às variações menores de pressão. Para colidir o reator, a válvula de diminuição gradual de alta pressão se abre por alguns instantes. Por exemplo, pode se abrir de 70% fechada a 65% fechada (ou seja, se abre por mais 5% de seu raio de ação), e em seguida fechada novamente. Durante uma colisão, a válvula de diminuição gradual de alta pressão abre-se por pelo menos 2%, preferivelmente por pelo menos 3% de seu raio de ação. O grau exato de mudança da posição da válvula de diminuição gradual de alta pressão dependerá de quanto se deseja aumentar o fluxo do reator. A válvula pode abrir em qualquer medida desejada incluindo uma condição totalmente aberta. Opcionalmente, a válvula de diminuição gradual de alta pressão mudará de posição durante uma colisão em não mais do que 15%, opcionalmente não mais do que 10% de seu raio de ação.

O tempo entre a válvula que a se começa abrir a partir de sua posição habitual, por exemplo, 70% fechada, para o tempo em que ela retorna a esta posição é referido como o tempo de permanência. O tempo de

demora está opcionalmente na faixa de 0,1 a 5 segundos, e está preferivelmente na faixa de 0,5 a 1,5 segundo. Naturalmente, a válvula de diminuição gradual de alta pressão toma uma quantidade finita de tempo para abrir e fechar e assim a duração de tempo que a válvula de diminuição gradual de alta pressão tem na sua posição mais aberta será menor do que o tempo de demora. Por exemplo, para um tempo de demora de 1,00 segundo, a válvula de diminuição gradual de alta pressão pode estar na sua posição mais aberta (por exemplo, 65% fechada) durante apenas 0,70 segundo.

O reator será tipicamente colidido em intervalos regulares. A frequência de colisão pode ser escolhida de acordo com o peso molecular do grau de polímero sendo produzido. Os graus de peso molecular mais elevados tipicamente vão requerer colisões mais frequentes porque a espessura da região de fluxo aumentará em relação à viscosidade dos conteúdos do reator. Assim, para um grau de índice de fusão elevado, o intervalo entre as colisões pode ser, 300 MPa (300 ou 400) segundos, enquanto que para um grau de índice de fusão mais baixo pode ser menor, talvez 45 ou 60 segundos. Na maioria dos casos, no entanto, o reator será colidido com uma frequência de pelo menos uma vez a cada 10 minutos. Opcionalmente, o reator será colidido com uma frequência de 0,1 a 5 vezes por minuto, vantajosamente na faixa de 0,2 a 3 vezes por minuto.

Durante a colisão, a taxa de fluxo através da válvula de diminuição gradual de alta pressão aumentará rapidamente à medida que a válvula de diminuição gradual de alta pressão se abre. Vantajosamente, a taxa de fluxo aumenta em um fator na faixa de 100 a 1000%, preferivelmente na faixa de 200 a 500%. Da mesma maneira, naturalmente, haverá um aumento correspondente na taxa de fluxo através da bomba a jato e através de outro equipamento a jusante. Os recipientes de separação, devido ao seu tamanho, tipicamente exercerão um efeito tampão e, a menos que as variações na taxa de fluxo provocadas por colisões sejam muito grandes, eles frequentemente não se estenderão a jusante do sistema de separação, por exemplo, para dentro do sistema de reciclo.

Durante uma colisão, a pressão do reator diminuirá brevemente.

Esta diminuição na pressão tipicamente será detectável em todo o caminho de volta até a saída do compressor secundário. A fim de evitar problemas associados com o entupimento por polímero, os sensores de pressão do reator são muitas vezes localizados entre a saída do compressor secundário e o primeiro ponto de injeção de iniciador. Por exemplo, um sensor de pressão pode ser localizado no preaquecedor. A pressão nesta região de um reator tubular de polimerização durante a operação normal é tipicamente mais do que 100 MPa (1000 bar), vantajosamente mais do que 200 MPa (2000 bar), e preferivelmente mais do que 250 MPa (2500 bar). A pressão nesta região do mecanismo pode diminuir de, 300 Mpa (3000 bar) para, 290 MPa (2900 bar) durante uma colisão. De preferência, durante uma colisão a pressão diminui em um local a montante do primeiro ponto de injeção de iniciador em pelo menos 4 MPa (40 bar), vantajosamente pelo menos 5 MPa (50 bar) e preferivelmente pelo menos 6 MPa (60 bar). Na maioria dos casos a queda na pressão neste ponto será menor do que 50 MPa (500 bar), por exemplo, menor do que 30 MPa (300 bar).

A invenção ainda fornece a utilização, em um aparelho para a polimerização de etileno e, opcionalmente, um ou mais comonômeros, de uma bomba a jato localizada a jusante de um reator tubular colidido para introduzir um fluido em uma corrente de mistura de produto obtida que flui a partir do reator.

A invenção ainda fornece um aparelho para a polimerização de alta pressão de etileno sob condições de colisão, opcionalmente com um ou mais comonômeros, compreendendo

um reator tubular para a polimerização de monômero para produzir uma mistura de produto que compreende polímero e monômero não reagido, uma válvula de diminuição gradual de alta pressão a jusante do reator para controlar o fluxo da mistura de produto a partir do reator, uma bomba a jato a jusante da válvula de diminuição gradual de alta pressão para bombear um fluido para dentro da mistura de produto, e um sistema de separação para separar o polímero do monômero não reagido.

Os vários componentes do aparelho serão conectados por condutos como apropriado para o fluxo de material entre eles. Os condutos podem incluir tal equipamento auxiliar tal como válvulas, trocadores e sensores térmicos visto que pode ser desejável.

5 O conduto a jusante da válvula de diminuição gradual de alta pressão pode incluir, por exemplo, um refrigerador de produto, isto é, um comprimento de conduto tendo uma camisa de refrigeração. A bomba a jato pode estar localizada a montante ou a jusante ou dentro do refrigerador de produto.

10 A bomba a jato está localizada a jusante da válvula de diminuição gradual de alta pressão e a montante do primeiro recipiente de separação. A bomba a jato pode se comunicar com o sistema de reciclo através de um conduto para carregar o monômero do sistema de reciclo até a bomba a jato. A bomba a jato pode se comunicar com um recipiente de separação do
15 sistema de separação, especialmente o segundo recipiente de separação, através de um conduto para o transporte de efluente gasoso deste recipiente até a bomba a jato.

O termo "monômero", como aqui usado refere-se ao etileno e a qualquer mistura de etileno com um ou mais comonômeros. Os comonômeros adequados para copolimerização com o etileno sob alta pressão incluem
20 éteres vinílicos tais como éter vinil metílico e éter vinil fenílico, olefinas tais como propileno, 1-buteno, 1-octeno e estireno, ésteres vinílicos tais como acetato de vinila, butirato de vinila e pivalato de vinila, halo-olefinas tais como fluoreto de vinila e fluoreto de vinilideno, ésteres acrílicos tais como acrilato de metila, acrilato de etila e metacrilatos, outros compostos acrílicos ou
25 metacrílico tais como ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido maleico, acrilonitrila e as acrilamidas, e outros compostos tais como álcool alílico, vinil silanos, e outros compostos de vinila copolimerizáveis.

A corrente de produto que deixa o reator incluirá, além do polímero e monômero não reagido, outras substâncias, tais como resíduos de
30 iniciador e opcionalmente um ou mais agentes de transferência de cadeia.

Muitos iniciadores adequados são conhecidos pela pessoa ver-

sada. Os peróxidos orgânicos são uma classe preferida de iniciadores. Tipicamente, uma mistura de vários iniciadores tendo temperatura diferente de decomposição será utilizada a fim de fornecer geração contínua de radicais livres quando a temperatura da mistura de reação aumenta.

5 A pessoa versada também estará ciente de muitos agentes de transferência de cadeia adequados (aqui também referidos como "modificadores"). Exemplos incluem propileno, 1-buteno, tetracloreto de carbono, e propionaldeído. Os agentes de transferência de cadeia são descritos em Adv. Polym. Sci., vol. 7, 386-448 (1970).

10 Os termos "a montante" e "a jusante" como aqui usados são utilizados com referência à direção do fluxo de monômero e polímero através do aparelho que começa com a fonte de etileno e vai até as instalações de armazenagem de polímero acabado, a não ser que um outro significado fique claro do contexto.

15 Os recipientes de separação podem ser de qualquer forma adequada. Cada recipiente de separação preferivelmente possui uma parte cilíndrica superior, em que a entrada para a mistura de produto a partir dos vazios a montante da qual uma saída para o efluente gasoso começa, e uma parte inferior de forma cônica invertida em que a fase polimérica concentrada é coletada e que possui em sua extremidade inferior uma saída através da qual a fase polimérica concentrada deixa o recipiente de separação. Um
20 ou mais dos recipientes podem ter entradas tangenciais. As entradas tangenciais podem fornecer separação melhorada ao fazer com que a mistura de produto gire em torno de um eixo central na forma de um ciclone.

25 O polímero que deixa o último recipiente de separação preferencialmente flui para dentro do orifício de entrada de um extrusor na qual o polímero é tipicamente combinado com um pacote de aditivos, extrudado, resfriado e cortado em grânulos. Os grânulos podem depois ser ensacados ou enviados para locais de armazenamento ou de outras instalações de ma-
30 nipulação do produto.

O efluente gasoso do primeiro recipiente de separação é tipicamente devolvido à sucção do compressor secundário através de um sistema

de reciclo. O sistema de reciclo geralmente compreenderá pelo menos uma caldeira térmica residual para a geração de vapor usando o calor do efluente gasoso. Este vapor pode ser usado em outro lugar no sistema, por exemplo, no preaquecedor. Após as caldeiras, o gás monomérico de reciclo tipicamente passa através de um ou mais refrigeradores. Cada refrigerador é preferivelmente seguido por um vaso extrator para a coleta de ceras. Os refrigeradores geralmente utilizarão água de resfriamento e/ou água gelada de um sistema de refrigeração.

BREVE DESCRIÇÃO DOS DESENHOS

A invenção será agora descrita para fins de ilustração apenas, com referência às Figuras, em que:

A Figura 1 é um diagrama esquemático de um aparelho de acordo com a invenção, compreendendo um reator tubular; e

A Figura 2 apresenta uma bomba a jato como usada no aparelho da Figura 1.

DESCRIÇÃO DETALHADA DA INVENÇÃO

A Figura 1 apresenta uma usina de polimerização 1, incluindo uma linha 2 de alimentação de etileno, que fornece etileno em uma pressão de 7 MPa (70 bar) a um compressor primário 3 que comprime o etileno até uma pressão de aproximadamente 30 MPa (300 bar). A saída do compressor primário 3 se comunica através de um conduto tendo uma válvula com uma entrada do compressor secundário 4 e com um conduto para o retorno do etileno reciclado proveniente do sistema de reciclo. Esse compressor secundário 4 é um compressor alternado de dois estágios e comprime o etileno e outros componentes da reação, até uma pressão de 300 MPa (3000 bar). O etileno comprimido que deixa o compressor secundário 4 é dividido em duas correntes, uma das quais entra na extremidade da frente de um reator tubular em colisão 5 e a outra sendo dividida em uma ou mais correntes laterais que entram no reator tubular em colisão 5 em pontos ao longo do seu comprimento. O reator tubular é também dotado ao longo de seu comprimento de vários pontos de injeção do iniciador que são alimentados do sistema de injeção do iniciador 6.

Do reator tubular 5, a mistura de polímero e monômero não reagido passa através da válvula 7 de redução da alta pressão. A posição daquela válvula 7 de redução da alta pressão é controlada para manter uma pressão de 300 MPa (3000) bar no reator tubular e para a maior parte do tempo situa-se ao redor de 70% fechada. Entretanto, uma vez a cada 300 segundos a válvula 7 de redução da alta pressão é aberta com outros 5% por um tempo de permanência de 0,85 segundo, por esse meio bombeando o reator tubular 5 e aumentando o índice de fluxo através da válvula 7 de redução da alta pressão em 250% durante o bombeamento. Da válvula 7 de redução da alta pressão, o produto circula através de um conduto 17 para a bomba a jato 8 (descrita abaixo e mostrada em mais detalhes na Figura 3), e depois para o primeiro vaso de separação 9. Como apresentado na Figura 1, esse vaso de separação tem uma porção superior geralmente cilíndrica e uma porção cônica inferior invertida. A mistura do produto entra no primeiro vaso de separação através de um conjunto de entradas na parede cilíndrica da parte superior do reator e, uma vez dentro do primeiro vaso de separação 9, rapidamente separa-se em uma corrente de gás monomérico não reagido e uma fase líquida rica em polímeros que se coleta na parte inferior do vaso de separação 9. O gás monomérico deixa o primeiro vaso de separação 9 como um desprendimento de gás através de um conjunto de saídas na superfície superior daquele vaso e passa através de um conduto para um sistema de reciclo 10. Esse sistema de reciclo 10 inclui uma caldeira de recuperação 11, refrigeradores 12a e 12b para resfriar o gás monomérico e os vasos expulsores 13a e 13b para tratamento de retirada de cera. O gás monomérico deixa o sistema de reciclo 10 e reflui para a saída do compressor primário, onde ele se combina com o etileno fresco antes de entrar na entrada do compressor secundário 4. O primeiro vaso de pressão 9 opera em uma pressão igual ou levemente superior à pressão de 30 MPa (300 bar) na entrada do compressor secundário, e assim nenhuma necessidade existe de comprimir o desprendimento de gás daquele vaso antes que ele alcance o compressor secundário 4.

A mistura concentrada de polímero/monômero deixa o primeiro

vaso de separação 9 através de um conjunto de saídas no fundo da porção cônica daquele vaso e passa através de um conduto valvulado na parte superior do segundo vaso de separação 14. Esse segundo vaso de separação 14 é semelhante na forma ao primeiro vaso de separação e opera em uma pressão na região de 50 a 100 Kpa (0,5 a 1,0 bar) e quase todo o monômero remanescente é removido como desprendimento de gás que deixa esse vaso através de um conjunto de saídas na porção superior do vaso. O efluente gasoso do segundo vaso de separação 14 passa através de um conduto equipado com trocadores de calor (não mostrados na Figura 1) para o compressor primário 3, quatro cilindros dos quais são destinados a atuar como compressor de purga. Em seguida à compressão a 30 MPa (300 bar), o gás de desprendimento, em combinação com o gás de purga de outras partes da instalação, é combinado no compressor primário com o etileno fresco da fonte 2.

O polímero fundido deixa o segundo vaso de separação 14 através de uma saída no fundo daquele vaso e passa através de um conduto curto para a entrada de uma extrusora 15 que extruda o polímero em filamentos que são cortados, esfriados e transferidos para compartimentos de armazenagem do produto (não mostrados na Figura 1).

O conduto 16 carrega gás do sistema de reciclo 10 para a sucção da bomba a jato 8, onde ele é puxado para dentro e se combina com a mistura do produto que passa ao longo do conduto 17 da válvula 7 de redução da alta pressão para o primeiro vaso de separação 9, por esse meio esfriando aquela mistura. Na Figura 1 o conduto 16 é mostrado como levando o gás de reciclo de um ponto imediatamente a jusante da caldeira de calor residual 11. Entretanto, em uma modalidade alternativa, o conduto 16 leva o gás de reciclo de um ponto a jusante do vaso expulsor 13b. Nessa modalidade, o gás de reciclo passou através dos refrigeradores 12a e 12b e fica mais frio do que o gás de reciclo imediatamente a jusante da caldeira de recuperação 11 e, portanto, é mais eficaz como uma extinção. Entretanto, levando-se o gás de reciclo de a montante dos refrigeradores 12, 12b como mostrado na Figura 1, reduz-se a carga sobre a água de resfriamento e/ou

o sistema de refrigeração que fornece os refrigeradores 12, 12b.

A bomba a jato 8 é mostrada em maiores detalhes na Figura 2. A mistura do produto escoa através da válvula 7 de redução da alta pressão ao longo do conduto 17 na direção da flecha A para a bomba a jato 8. A
5 bomba a jato 8 é construída de aço de alta resistência e compreende um corpo externo 18 geralmente cilíndrico, em uma extremidade do qual o conduto 17 entra. Uma vez dentro do corpo 18, o conduto 17 afila-se em uma porção afilada 17a abaixo para formar o bocal 19. A velocidade de fluxo da mistura do produto aumenta na porção afilada do conduto 17 e ele deixa o
10 bocal 19 como um jato em alta velocidade (ver a flecha B), que se projeta em um conduto 20 que é coaxial com o bocal 19, mas de diâmetro levemente maior. Após uma curta distância, o conduto 20 começa a afilar-se para fora em uma porção afilada 20a (referida como um "difusor") até que ele fique com um diâmetro semelhante àquele do conduto 17.

15 A mistura do produto então deixa a bomba a jato e flui através de um conduto para o primeiro vaso de separação 9 (não mostrado na Figura 2).

Como pode ser observado da Figura 2, circundando o bocal 19 acha-se uma curta câmara cilíndrica 21, a qual é coaxial com o bocal 19 e se
20 abre para o conduto 20. O bocal 19 se estende através dessa câmara 21 e termina logo na entrada do conduto 20, dessa forma definindo um espaço anular estreito 22 entre a borda do bocal 19 e o conduto 20.

O gás de reciclo frio do sistema de reciclo 10 flui ao longo do conduto 16 na direção da flecha C e através de uma entrada 23 na câmara
25 21. O jato da mistura do produto que emerge do bocal 19 se acha em uma velocidade suficiente para que sua pressão seja menor do que aquela do gás de reciclo na câmara 21. Esse gás de reciclo frio conseqüentemente flui através do espaço anular 22 e se combina com a mistura do produto no difusor 20a, desse modo reduzindo sua temperatura.

30 O índice de fluxo da mistura do produto através da válvula de redução da alta pressão e da bomba a jato, é em média de cerca de 85 toneladas/hora, mas se eleva durante um bombeamento até um pico de 300 to-

neladas/hora. A despeito dessa variação do fluxo, a bomba a jato 8 bombeia 40 toneladas/hora de etileno de reciclo para a mistura do produto confiável e eficientemente.

5 A bomba a jato 8 não tem nenhuma parte móvel e é, portanto, de baixa manutenção. Além disso, a bomba a jato é acionada pelo fluxo da corrente do produto e, assim, o gás de reciclo frio é bombeado para a corrente do produto sem usar qualquer energia de uma fonte externa.

10 Embora as modalidades preferidas tenham sido apresentadas e descritas em detalhes neste relatório, será evidente àqueles versados na técnica pertinente que várias modificações, adições, substituições, etc. podem ser feitas, sem que se afaste do espírito da invenção, e estas são, portanto, consideradas como situando-se dentro do escopo da invenção como definido nas reivindicações que seguem. Na extensão em que o presente relatório descritivo seja específico, este é unicamente para os fins de ilustrar
15 as modalidades preferidas da presente invenção, e não deve ser considerado como limitativo da presente invenção àquelas modalidades específicas. O uso dos subtítulos no relatório descritivo se destina a auxiliar, e não a limitar o escopo da presente invenção, sob qualquer hipótese.

REIVINDICAÇÕES

1. Processo para a produção de copolímeros de polietileno e etileno, caracterizado pelo fato de que compreende a polimerização de etileno, opcionalmente na presença de um ou mais comonômeros, em um reator tubular enquanto amortece a pressão do reator para produzir uma mistura de produto que compreende polímero e monômero não reagido, passando a mistura de produto através de uma válvula de diminuição gradual de alta pressão, utilizando uma bomba a jato a jusante da válvula de diminuição gradual de alta pressão para bombear um fluido dentro da mistura de produto, e passando a mistura de produto incluindo o fluido em um sistema de separação para a separação de polímero do monômero não reagido.
2. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o fluido compreende monômero tirado do sistema de reciclo.
3. Processo de acordo com a reivindicação 2, caracterizado pelo fato de que o monômero reciclado é tirado de um local a montante de pelo menos um refrigerador do sistema de reciclo.
4. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 3, caracterizado pelo fato de que o fluido compreende monômero extraído como efluente gasoso de um recipiente de separação no sistema de separação.
5. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 4, caracterizado pelo fato de que a colisão é efetuada mediante o movimento da válvula de diminuição gradual de alta pressão para a posição mais aberta durante um período de tempo predeterminado.
6. Processo de acordo com a reivindicação 5, caracterizado pelo fato de que durante uma colisão a válvula de diminuição gradual de alta pressão se abre em pelo menos 2% de seu raio de ação.
7. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 6, caracterizado pelo fato de que a frequência de colisão é pelo menos uma vez a cada dez minutos.
8. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a

7, caracterizado pelo fato de que a pressão em um local a montante do reator tubular diminui em pelo menos 4 MPa (40 bar) durante uma colisão.

9. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 8, caracterizado pelo fato de que a taxa de fluxo da mistura de produto na bomba a jato aumenta em pelo menos 100% durante uma colisão.

10. Uso, caracterizado pelo fato de que em um aparelho para a polimerização de etileno e, opcionalmente, um ou mais comonômeros, de uma bomba a jato localizada a jusante de um reator tubular em colisão para introduzir um fluido em uma corrente de mistura de produto que flui do reator.

11. Uso de acordo com a reivindicação 10, caracterizado pelo fato de que o fluido é gás monomérico tendo uma temperatura que é mais baixa do que a temperatura da mistura de produto.

12. Aparelho para a polimerização de alta pressão de etileno sob condições de colisão, opcionalmente com um ou mais comonômeros, caracterizado pelo fato de que compreendendo um reator tubular para a polimerização de monômero para produzir uma mistura de produto que compreende polímero e monômero não reagido, uma válvula de diminuição gradual de alta pressão a jusante do reator para controlar o fluxo da mistura de produto a partir do reator, uma bomba a jato a jusante da válvula de diminuição gradual de alta pressão para bombear um fluido para dentro da mistura de produto, e um sistema de separação para separar o polímero do monômero não reagido.

13. Aparelho de acordo com a reivindicação 12, caracterizado pelo fato de que a sucção da bomba a jato se comunica com o sistema de reciclo através de um conduto para o fluxo de monômero reciclado a partir do sistema de reciclo até a bomba a jato.

14. Aparelho de acordo com a reivindicação 13, caracterizado pelo fato de que a sucção da bomba a jato se comunica com um recipiente de separação do sistema de separação através de um conduto para o fluxo de efluente gasoso a partir do recipiente de separação até a bomba a jato.

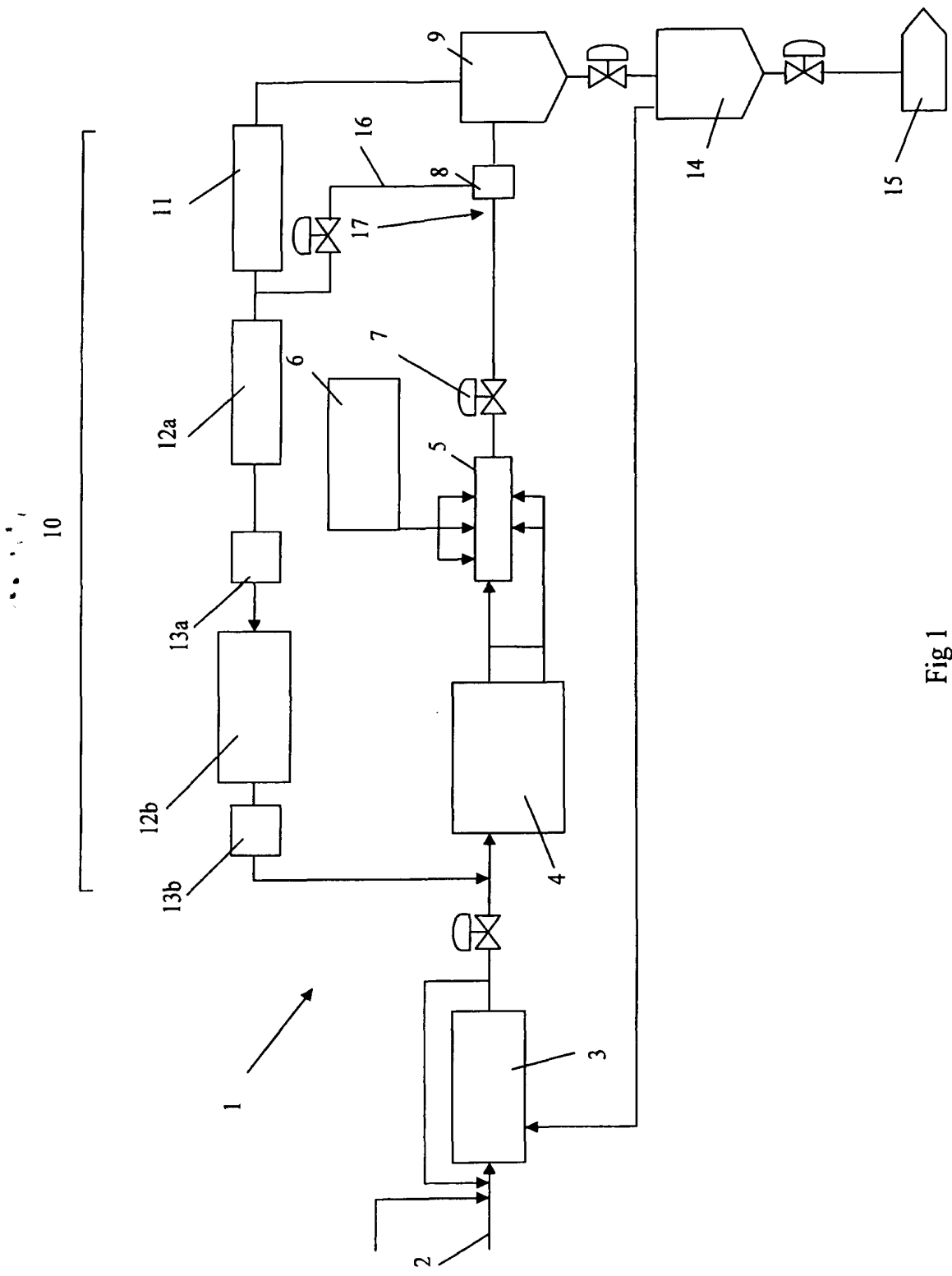


Fig 1

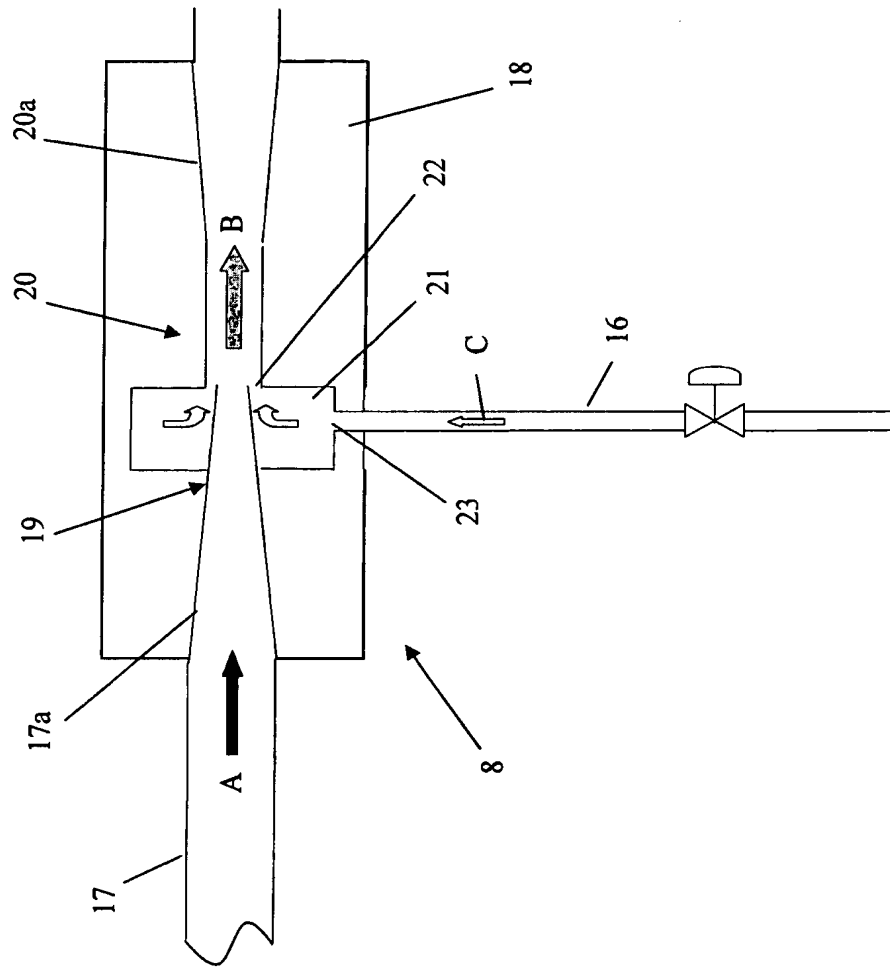


Fig 2

RESUMO

Patente de Invenção: "**PROCESSO PARA A PRODUÇÃO DE COPOLÍMEROS DE POLIETILENO E ETILENO, SEU USO E APARELHO PARA POLIMERIZAÇÃO DE ALTA PRESSÃO DE ETILENO**".

- 5 A invenção refere-se a um processo e um aparelho para a polimerização de alta pressão de etileno em que uma bomba a jato é utilizada para bombear um fluido em uma mistura de produto de polímero/monômero que deixa um reator tubular em colisão. O fluido pode ser monômero reciclado ou um outro fluido tal como um modificador.