República Federativa do Brasil
Ministério da Economia
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

(21) PI 0921636-7 A2

(22) Data do Depósito: 30/10/2009

(43) Data da Publicação Nacional: 03/11/2020

(54) Título: COMPOSIÇÕES E SISTEMAS CATALISADORES DE PRECURSORES DE METAL E DILUENTES OLEFÍNICOS

(51) Int. Cl.: B01J 31/02; B01J 31/12; B01J 31/14; B01J 31/22.

(30) Prioridade Unionista: 31/10/2008 US 61/110,396; 31/10/2008 US 61/110,407; 31/10/2008 US 61/110,476.

(71) Depositante(es): CHEVRON PHILLIPS CHEMICAL COMPANY LP.

(72) Inventor(es): BRUCE E. KREISCHER; RONALD D. KNUDSEN; ORSON L. SYDORA.

(86) Pedido PCT: PCT US2009062681 de 30/10/2009

(87) Publicação PCT: WO 2010/051405 de 06/05/2010

(85) Data da Fase Nacional: 02/05/2011

(57) Resumo: COMPOSIÇÕES E SISTEMAS CATALISADORES DE PRECURSORES DE METAL E DILUENTES OLEFÍNICOS. Um sistema e método para preparar e usar uma composição diluente de precursor de metal é descrito. A composição inclui um precursor de metal, e cerca de 18% a 80% em peso de um diluente olefínico possuindo entre 6 e 18 átomos de carbono. Tais composições podem ser usadas em sistemas catalisadores de oligomerização.

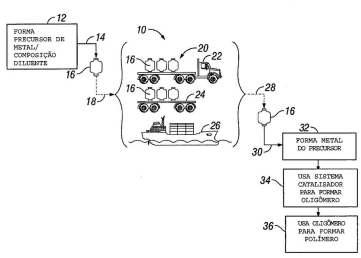


FIG. 1

COMPOSIÇÕES E SISTEMAS CATALISADORES DE PRECURSORES DE METAL E DILUENTES OLEFÍNICOS

REFERÊNCIA CRUZADA A APLICAÇÕES RELACIONADAS

Esta aplicação reivindica o benefício da Aplicação Provisória dos EUA N° 61/051,336, submetida em 31 de outubro de 2008; e Aplicação Provisória dos EUA N° 61/110,407, submetida em 31 de outubro de 2008; e Aplicação Provisória dos EUA N° 61/110,476, submetida em 31 de outubro de 2008. Cada uma destas aplicações de patentes provisórias são aqui incorporadas por referência em sua totalidade.

HISTÓRICO

A presente invenção relaciona-se geralmente a sistemas de catalisador por oligomerização e, mais especificamente, para fornecer um precursor de metal em um diluente de olefina para sistemas de catalisadores por oligomerização.

Esta seção pretende apresentar ao leitor os aspectos da tecnologia que podem ser relacionados a aspectos da presente invenção, que são descritos e/ou reivindicados abaixo. Esta discussão parece ser útil em fornecer ao leitor com informações de histórico para facilitar uma melhor compreensão dos vários aspectos da presente invenção. De acordo, deve-se compreender que estas afirmações devem ser lidas neste aspecto, e não como admissões da tecnologia anterior.

Como as tecnologias químicas e petroquímicas avançaram, os produtos destas tecnologias se tornaram cada vez mais prevalentes na sociedade. Em particular, como as técnicas para ligação de blocos de construção molecular simples em cadeias maiores avançaram, os produtos (como alfa olefinas, oligômeros, polímeros, etc.) cada vez mais

foram incorporados ou empregados para produzir vários itens do cotidiano. Na produção destas moléculas de cadeia longa, sistemas de catalização anteriores e composições são utilizados para oligomerizar ou polimerizar monômeros (ex., etileno, propileno, buteno, etc.) em produtos de cadeia longa (ex., polímeros, oligômeros, olefinas de cadeia longa como 1-hexeno, e assim por diante). Estes sistemas de catalização e sua preparação podem afetar a eficiência da oligomerização ou polimerização, e a qualidade do oligômero ou polímero.

RESUMO DAS PERSONIFICAÇÕES

Aqui descritas estão personificações das composições e sistemas catalisadores compreendendo tais composições. Em uma personificação mais ampla, a composição inclui um precursor do metal e um diluente olefínico. Em algumas personificações aqui referidas, o precursor do metal é um precursor de catalisador. Em certas personificações, o precursor do metal é um precursor de catalisador de crômio. Além disso, o diluente olefínico pode conter entre 6 e 18 átomos de carbono. Em certas personificações, o diluente olefínico é um líquido a 25°C e 1 atm (0,1MPa) de pressão. Em certas personificações, o diluente olefínico é uma alfa olefina.

Em qualquer uma das personificações aqui descritas, o diluente olefínico pode estar presente na composição em várias porcentagens de peso. Em algumas personificações, a composição inclui cerca de 10% a 95% por peso de um diluente olefínico. Em algumas personificações, a composição inclui cerca de 18% a 80 % por peso de um diluente olefínico. Em algumas personificações, a

composição inclui cerca de 25% a 55% por peso de um diluente olefínico. Em algumas personificações, a composição inclui cerca de 35% a 50% por peso de um diluente olefínico. Em algumas personificações, a composição inclui cerca de 30% a 45% por peso de um diluente olefínico. Em algumas personificações, a composição inclui cerca de 30% a 35% por peso de um diluente olefínico.

Em algumas personificações, o precursor de metal (ex., o precursor do catalisador de crômio) e o diluente olefínico podem ser misturados em várias taxas de peso. Em algumas personificações, a taxa de peso do diluente do átomo de metal no precursor varia de 13:1 para 44:1. Em algumas personificações, a taxa de peso do diluente do átomo de metal no precursor varia de 16:1 para 28:1. Em algumas personificações, a taxa de peso do diluente do átomo de metal no precursor varia de 18:1 para 25:1. Em algumas personificações, a taxa de peso do diluente do átomo de metal no precursor varia de 20:1 para 30:1. Em algumas personificações, a taxa de peso do diluente do átomo de metal no precursor varia de 22:1 para 24:1.

Em algumas personificações, a composição é inerte e componentes da composição não reagem substancialmente com outros componentes da composição sob condições ambientes (25°C e 1 atm (0,1MPa) de ar). Em algumas personificações, a composição não compreende um ativador ou cocatalisador. Porém, a composição pode conter outros componentes como um composto contendo nitrogênio.

Em qualquer das personificações adiante, o precursor do metal pode ser um precursor de catalisador de crômio. Em

algumas personificações, o precursor do catalisador de crômio é um precursor de catalisador de oligomerização. Em algumas personificações, o precursor do catalisador de crômio é um composto organometálico de crômio (II) ou crômio (III). Em algumas personificações, o precursor do catalisador de crômio é um acetonato de crômio (II) ou crômio (III). Em algumas personificações, o precursor do catalisador de crômio é um carboxilato de crômio (II) ou crômio (III). Exemplos específicos destes compostos, como o crômio (III) 2-etilhexanoato, são aqui descritos.

Como notado acima, em certas personificações, o diluente olefínico é uma alfa olefina. Em algumas personificações, o diluente olefínico é selecionado do grupo consistindo em 1-deceno, 1-dodeceno, 1-tetradeceno, e suas misturas. Em algumas personificações, o diluente olefínico é 1-deceno. Em algumas personificações, o diluente olefínico é 1-dodeceno.

Em qualquer uma das personificações aqui descritas, a composição contendo o precursor de metal e o diluente olefínico pode ser usada como componente em um sistema de catalisador. Em algumas personificações, um sistema de catalisador inclui uma composição compreendendo um precursor do catalisador de crômio e um diluente olefínico. Adicionalmente, o sistema catalisador pode incluir um cocatalisador. Adicionalmente, o sistema catalisador pode incluir um ativador. Por exemplo, um sistema de catalização pode incluir a composição compreendendo um precursor do catalisador de crômio, um diluente olefínico, e um metal alquil. Tais sistemas catalisadores podem adicionalmente compreender um composto contendo nitrogênio, como um

pirrol. Além disso, o sistema catalisador pode incluir um ou mais componentes adicionalmente descritos aqui.

BREVE DESCRIÇÃO DOS DESENHOS

As vantagens da invenção podem tornar-se aparentes após a leitura das seguintes descrições detalhadas e com referência aos desenhos nos quais:

A Fig. 1 é um fluxograma de manuseio e usando um precursor de metal de oligomerização de acordo com personificações das presentes técnicas;

A Fig. 2 é um diagrama em bloco do método para preparação de uma solução precursora de metal e subsequente composição catalisadora de acordo com personificações das presentes técnicas;

A Fig. 3 é um diagrama em bloco de um método de oligomerização de acordo com personificações das presentes técnicas;

A Fig. 4 é um diagrama em bloco de um método de oligomerização de acordo com personificações das presentes técnicas;

A Fig. 5 é um diagrama em bloco de um processo de poliolefina de acordo com personificações das presentes técnicas;

A Fig. 6 é um gráfico comparando a relação entre temperatura e viscosidade para uma solução com 7,25% em peso de precursor de metal crômio (III) tris (2-etilhexanoato) em três solventes de acordo com personificações das presentes técnicas; e

A Fig. 7 é um gráfico comparando a relação entre temperatura e viscosidade para uma solução com 6,30% em peso de precursor de metal crômio (III) tris (2-

etilhexanoato) em vários solventes de acordo com personificações das presentes técnicas.

DESCRIÇÃO DETALHADA DAS PERSONIFICAÇÕES

Uma ou mais personificações específicas das presentes técnicas serão descritas aqui. Em um esforço para fornecer uma descrição precisa destas personificações, nem todas as características da implementação atual são descritas na especificação. Deve-se apreciar que, no desenvolvimento de tal implementação real, como em um projeto de engenharia ou design, numerosas decisões implementação-específicas devem ser tomadas para atingir as metas específicas dos desenvolvedores, como de acordo com restrições relacionadas ao sistema e ao negócio, que podem variar de uma implementação para outra. Além disso, deve-se apreciar que tal esforço de desenvolvimento pode ser complexo e consumir tempo, mas sem dúvida uma rotina do projeto, fabricação, e manufatura para os leigos que possuem o benefício desta revelação.

Para qualquer composto em particular revelado aqui, a estrutura geral apresentada pretende englobar todos os isômeros, isômeros conformacionais, e estereoisômeros que possam surgir de um conjunto particular de substituintes, a não ser quando indicado o contrário. Além disso, uma referência geral a um composto inclui todos os isômeros estruturais a não ser quando explicitamente indicado o contrário; ex., uma referência geral ao butano inclui n-pentano, 2-metil-butano, e 2,2-dimetilpropano. Adicionalmente, a referência a uma estrutura geral engloba todos os enantiômeros, diastereômeros, e outros isômeros ópticos, seja em formas enantioméricas ou racêmicas, assim

como misturas de estereoisômeros, como o contexto permite ou exige. Para qualquer fórmula em particular que seja apresentada, qualquer fórmula geral apresentada também engloba todos os isômeros conformacionais, regioisômeros, e estereoisômeros que possam surgir de um conjunto especial de substituentes.

Com relação a termos ou frases de reivindicação transicional, o termo transicional "compreendendo", que é sinônimo de "incluindo", "contendo", ou "caracterizado por", é inclusivo ou aberto, e não exclui elementos adicionais, não citados ou etapas de métodos. A frase transicional "consistindo em" exclui qualquer elemento, etapa ou ingrediente não especificado na reivindicação. A frase transicional "consistindo essencialmente em" limita o escopo de uma reivindicação para os materiais específicos ou etapas e aqueles que não afetam materialmente as características básicas e novas da invenção reivindicada. Uma reivindicação "consistindo essencialmente em" ocupa um terreno médio entre reivindicações fechadas que são escritas em um formato "consistindo em" e reivindicações totalmente abertas que são criadas em formato "compreendendo". Ausente uma indicação ao contrário, ao descrever um composto ou composição "consistindo essencialmente em" não deve ser construído como "compreendendo", mas pretende descrever o componente citado que inclui materiais que não alteram significantemente a composição ou método ao qual o termo é aplicado. Por exemplo, uma ração consistindo em um material A pode incluir impurezas tipicamente presentes em uma amostra produzida comercialmente ou comercialmente disponível do

composto ou composição citados. Quando uma reivindicação inclui diferentes características e/ou classes de características (por exemplo, uma etapa de método, características da ração, e/ou características do produto, entre outras possibilidades), os termos transicionais compreendendo, consistindo essencialmente em, e consistindo em aplicam-se apenas a classes de características com as quais são utilizados e é possível haver diferentes termos ou frases transicionais utilizados com diferentes características dentro de uma reivindicação. Por exemplo, um método pode compreender várias etapas citadas (e outras não citadas), mas utilizar uma preparação de sistema catalisador consistindo em etapas específicas ou alternativamente específicas, mas utiliza um sistema catalisador compreendendo componentes citados e outros componentes não citados.

Enquanto composições e métodos são descritos em termos de "compreendendo" vários componentes ou etapas, as composições e métodos também podem "consistir essencialmente em" ou "consistir em" vários componentes ou etapas.

Os termos "um", "uma" e "o" pretendem, a nao ser quando especificamente indicado o contrario, incluir alternativas no plural, ex., pelo menos um. Por exemplo, a revelação de um "metaloceno" pretende englobar um metaloceno, ou misturas ou combinações de mais de um metaloceno, a não ser quando especificado o contrário.

O termo "alfa olefina", como usado nesta especificação e reivindicações, refere-se a uma olefina que possui ligação dupla entre o primeiro e o segundo átomos de

carbono da cadeia contígua mais longa de átomos de carbono. O termo "alfa olefina" inclui alfa olefinas lineares e ramificadas a não ser quando expressamente mostrado o contrário. No caso de alfa olefinas ramificadas, um ramo pode estar na posição 2 (um vinilideno) e/ou na posição 3 ou mais, com relação à ligação dupla da olefina. O termo "vinilideno", sempre que for usado nesta especificação e reivindicações, refere-se a uma alfa olefina que possui ramificação na posição 2 com relação à dupla ligação da olefina. Por si só, o termo "alfa olefina" não indica a presença ou ausência de heteroátomos e/ou a presença ou ausência de outras ligações duplas carbono-carbono a não ser quando explicitamente indicado. Os termos "hidrocarbono alfa olefina" ou "alfa olefina hidrocarbono" referem-se a compostos de alfa olefina contendo apenas hidrogênio e carbono.

O termo "alfa olefina linear", como aqui usado, refere-se a uma olefina linear que possui dupla ligação entre o primeiro e o segundo átomo de carbono. O termo "alfa olefina linear" por si só, não indica a presença ou ausência de heteroátomos e/ou a presença ou ausência de outras ligações duplas carbono-carbono a não ser quando explicitamente indicado. Os termos "hidrocarbono linear alfa olefina" ou "alfa olefina hidrocarbono linear" referem-se a compostos de alfa olefina linear contendo apenas hidrogênio e carbono.

O termo "alfa olefina normal", sempre quando usado nesta especificação e reivindicações, refere-se a uma mono-olefina hidrocarbono linear que possui dupla ligação entre o primeiro e o segundo átomo de carbono. Nota-se que a

"alfa olefina normal" não é sinônimo de "alfa olefina linear", como o termo "alfa olefina linear" pode incluir compostos olefínicos lineares possuindo dupla ligação entre o primeiro e segundo átomos de carbono e possuindo heteroátomos e/ou ligações duplas adicionais.O termo "consiste essencialmente em alfa olefinas normais", ou suas variações, sempre que usado nesta especificação e reivindicações refere-se a produtos de alfa olefina normal disponíveis. O produto de alfa olefina normal comercialmente disponível pode conter impurezas de alfa olefinas não-normais como vinilidenos, olefinas internas, alfa olefinas ramificadas, parafinas, e diolefinas, entre outras impurezas, que não são removidos durante o processo normal de produção de alfa olefina. Um dos leigos na arte reconhecerá que a identidade e quantidade de impurezas específicas presentes no produto comercial da alfa olefina normal dependerá da fonte do produto da alfa olefina normal. Consequentemente, o termo "consiste essencialmente em alfa olefinas normais" e suas variantes não pretende limitar a quantidade de componentes de alfa olefina não linear mais severamente do que as quantidades presentes em um produto comercial particular de alfa olefina, a não ser quando explicitamente afirmado. Uma fonte de produtos de alfa olefinas comercialmente disponíveis são os produzidos por oligomerização do etileno. Uma segunda fonte de produtos de alfa olefina comercialmente disponíveis são os produzidos, e opcionalmente isolados, de cadeias de síntese Fischer-Tropsch. Uma fonte de produtos de alfa olefina normal comercialmente disponíveis produzidos por oligomerização do etileno que podem ser usados como

matéria-prima para olefina é Chevron Phillips Chemical Company LP, The Woodlands, Texas, EUA. Outras fontes de produtos de alfa olefina normal comercialmente disponíveis produzidos por oligomerização do etileno que podem ser utilizados como matéria-prima para olefina incluem Inneos Oligomers (Feluy, Bélgica), Shell Chemicals Corporation (Houston, Texas, EUA ou Londres, Reino Unido), Idemitsu Kosan (Tóquio, Japão), e Mitsubishi Chemical Corporation (Tóquio, Japão), entre outros. Uma fonte de produtos de alfa olefina normal comercialmente disponíveis produzidos, e opcionalmente isolados por cadeias de síntese Fischer-Tropsch inclui Sasol (Johannesburgo, África do Sul), entre outros.

As presentes técnicas relacionam-se a métodos mais eficientes para formação, manuseio, armazenamento, envio e/ou processamento de um precursor de metal a ser usado em um sistema catalisador. Em algumas personificações, o sistema catalisador é um sistema catalisador por oligomerização ou polimerização. Em uma personificação, o precursor (ex., precursor do metal ou precursor do catalisador) pode ser utilizado para formar um sistema catalisador para o processo de fabricação de uma alfa olefina ou outros processos. Em certos exemplos, o sistema catalisador pode ser empregado em um reator para oligomerizar um monômero, como etileno ou outros monômeros, para produzir uma alfa olefina, como 1-hexeno ou alfa olefinas maiores. A alfa olefina produzida pode ser subsequentemente transportada e vendida para um cliente, ou pode ser usada localmente como matéria-prima para outros processos, como alimentada como co-monômero em uma

polimerização de poliolefina. As técnicas discutidas aqui podem melhorar a preparação, armazenamento, transporte, manuseio e/ou processamento do precursor do metal e subsequente sistema de catalização de oligomerização.

Um sistema catalisador para a oligomerização de uma olefina (ex., etileno, buteno, 1-hexeno, etc.) para um oligômero (ex., 1-hexeno, 1-octeno, deceno, dodeceno, etc.) pode ser formado a partir de um precursor de metal (ex., crômio (III) tris (2-etilhexanoato) diluído em um ou mais certos diluentes olefínicos. Como aqui usado, "olefina" ou "olefínico" significa ou descreve um grupo de hidrocarbonos acíclicos ou cíclicos possuindo uma ou mais duplas ligações carbono-carbono, e não inclui duplas ligações que são parte de um grupo aromático. Como aqui referido, "diluentes olefínicos" também podem significar um único composto de olefina (como definido em qualquer personificação) usado como diluente, ou pode significar dois ou mais compostos de olefina (como definido em qualquer personificação) misturados para formar um diluente misto.

Um diluente olefínico pode beneficialmente ser usado para diluir o precursor do metal para formar a solução, suspensão ou emulsão precursora do metal. Ao selecionar o diluente olefínico, um ou mais critérios podem ser usados, incluindo, sem limitação, um ou mais dos seguintes: o ponto de fusão do diluente olefínico, a natureza inerte do diluente sob certas condições como relacionado ao processo catalítico no qual o precursor do metal é usado, a habilidade do diluente em fazer com que o precursor do metal seja fluido e móvel em certas temperaturas e pressões, e/ou a habilidade do diluente em apresentar

certas vantagens de processamento em processos catalíticos subsequentes (ex., a oligomerização ou polimerização aqui descritas). Por exemplo, pode ser vantajoso selecionar um diluente olefínico que não reaja com o precursor do metal a temperaturas de armazenamento e transporte padrão, mas forneça uma solução estável de precursor de metal e solvente que possa ser armazenado (ex., por 3 meses, 6 meses, 12 meses, 18 meses, ou mais) ou enviados para longas distâncias para uma instalação que prepare e/ou utilize a composição de precursor de metal/diluentes.

Em uma personificação, o diluente olefínico é selecionado para ter um certo ponto de fusão. Em algumas personificações, um diluente olefínico possui um ponto de fusão maior que 35°C ou mais. Em algumas personificações, um diluente olefínico possui um ponto de fusão maior que 45°C ou mais. Em algumas personificações, um diluente olefínico possui um ponto de fusão maior que 55°C ou mais. Em algumas personificações, um diluente olefínico possui um ponto de fusão maior que 60°C ou mais. Em algumas personificações, um diluente olefínico possui um ponto de fusão maior que 65°C ou mais. Em algumas personificações, um diluente olefínico possui um ponto de fusão variando entre 45°C e 250°C. Em algumas personificações, um diluente olefínico possui um ponto de fusão variando entre 55°C e 225°C. Em algumas personificações, um diluente olefínico possui um ponto de fusão variando entre 60°C e 200°C. Em algumas personificações, um diluente olefínico possui um ponto de fusão variando entre 65°C e 175°C. Em algumas personificações, um diluente olefínico possui um ponto de fusão variando entre 45°C e 120°C. Em algumas

personificações, um diluente olefínico possui um ponto de fusão variando entre 55°C e 95°C.

Em certas personificações, o diluente olefínico pode ser uma olefina C6 a C20, ou uma olefina C8 a C16. Em uma das personificações seguintes, o diluente olefínico pode ser uma olefina linear ou ramificada. Em algumas personificações, o diluente de olefina é ramificado no β-carbono. Em algumas personificações, o diluente de olefina é ramificado em um não-β-carbono. Em algumas personificações, o diluente olefínico pode ser cíclico ou acíclico. Em algumas personificações, o diluente olefínico possui uma dupla ligação carbono-carbono na posição alfa.

Em algumas personificações, o diluente olefínico possui uma dupla ligação carbono-carbono em posição não-alfa. Em algumas personificações, o diluente olefínico possui duas ou mais duplas ligações carbono-carbono, possuindo uma tal ligação na posição alfa.

Em qualquer uma das personificações seguintes, os diluentes de olefina podem compreender uma alfa olefina. Em algumas personificações, a alfa olefina é uma alfa olefina normal. Em algumas personificações, o diluente orgânico compreende, ou consiste essencialmente em, uma alfa olefina normal C6 a C18. Em algumas personificações, o diluente orgânico compreende, ou consiste essencialmente em, uma alfa olefina normal C8 a C16. Em algumas personificações, o diluente orgânico compreende, ou consiste essencialmente em, uma alfa olefina normal C10 a C14. Em algumas personificações, a alfa olefina normal é selecionada do grupo consistindo em 1-hexeno, 1-octeno, 1-deceno, 1-dodeceno, 1-tetradeceno, 1-hexadeceno, octadeceno, ou suas

combinações. Em algumas personificações, a alfa olefina normal é selecionada do grupo consistindo em 1-deceno, 1-dodeceno, 1-tetradeceno, e suas combinações. Em algumas personificações, a alfa olefina normal é 1-deceno. Em algumas personificações, a alfa olefina normal é 1-dodeceno. Em algumas personificações, a alfa olefina normal é 1-tetradeceno.

Vantajosamente, em certas personificações, um diluente de alfa olefina pode não exigir mais purificação a ser usado com diluente além da purificação geralmente usada na fabricação do produto da alfa olefina. Vantajosamente, em certas personificações, o diluente olefínico não reage com o precursor de metal a temperaturas de armazenamento e transporte padrão, mas fornece uma solução estável do precursor de metal e o diluente que pode ser armazenada. Por exemplo, o precursor de metal e diluentes podem formar uma composição que possui estabilidade por 3 meses, alternativamente por 6 meses, 12 meses, ou até 18 meses sem decomposição detectável. Além disso, a composição pode ser enviada para longas distâncias para uma instalação que prepara e utiliza a composição.

Vários métodos podem ser empregados para formar a composição contendo o precursor de metal e o diluente olefínico. Em algumas personificações, o precursor do metal e o diluente olefínico são contatados para formar a composição. Em algumas personificações, o precursor do metal é pré contatado com um solvente antes de contatar o diluente olefínico. Em algumas personificações, o precursor de metal pode ser contatado com uma porção do diluente olefínico e então misturado com o mesmo ou um diluente

olefínico diferente. Em algumas personificações, o precursor do metal pode ser ativado como catalisador e então adicionado à matéria-prima antes ou após contatar o diluente olefínico.

Em algumas personificações, o precursor de metal e o diluente olefínico são misturados em várias taxas. Em uma personificação, a composição inclui cerca de 18 % a 80 % por peso de um diluente olefínico. Em uma personificação, a composição inclui cerca de 25 % a 55 % por peso de um diluente olefínico. Em uma personificação, a composição inclui cerca de 32 % a 62 % por peso de um diluente olefínico. Em uma personificação, a composição inclui cerca de 20 % a 70 % por peso de um diluente olefínico. Em uma personificação, a composição inclui cerca de 25 % a 45 % por peso de um diluente olefínico.

Em algumas personificações, a taxa em peso do diluente olefínico para o átomo de metal do precursor de metal varia de 13:1 a 44:1. Em algumas personificações, a taxa em peso do diluente olefínico para o átomo de metal do precursor de metal varia de 18:1 a 20:1. Em algumas personificações, a taxa em peso do diluente olefínico para o átomo de metal do precursor de metal varia de 17:1 a 34:1. Em algumas personificações, a taxa em peso do diluente olefínico para o átomo de metal do precursor de metal varia de 24:1 para 55:1. Em algumas personificações, a taxa em peso do diluente olefínico para o átomo de metal do precursor de metal varia de 30:1 para 40:1.

Em algumas personificações, a composição contendo o precursor de metal e o diluente olefínico é uma solução, suspensão ou emulsão. Em algumas personificações, pode ser

desejável que a composição tenha uma viscosidade dentro de uma certa variação. Em algumas personificações, a composição possui uma viscosidade entre 150 e 300 cSt a 20°C. Em algumas personificações, a composição possui uma viscosidade entre 200 e 250 cSt a 20°C. Em algumas personificações, a composição possui uma viscosidade entre 160 e 240 cSt a 20°C. Em algumas personificações, a composição possui uma viscosidade entre 180 e 260 cSt a 20°C. Em algumas personificações, a composição possui uma viscosidade entre 170 e 230 cSt a 20°C.

O precursor do metal pode ser diluído no local na instalação que forma e/ou emprega o sistema de catalisador, como em uma instalação de fabricação de alfa olefina, ou o precursor de metal pode ser previamente diluído, e armazenado e enviado como solução do precursor de metal e diluente ou solvente. Como notado abaixo, em certas personificações, o último sistema de catalisador pode ser um sistema catalisador de oligomerização usado para oligomerizar ou trimerizar uma olefina (ex., etileno) em um produto (ex., 1-hexeno).

O termo "oligomerização" e seus derivados refere-se ao processo que produz uma mistura de produtos contendo pelo menos 70 por cento em peso de produtos contendo de 2 a 30 unidades de monômeros. Similarmente, um "oligômero" é um produto que contém de 2 a 20 unidades de monômeros enquanto um "produto de oligomerização" inclui todos os produtos feitos pelo processo de "oligomerização", incluindo os "oligômeros" e produtos que não são "oligômeros" (ex., produto que contém mais de 30 unidades de monômeros). Deve-se notar que as unidades do monômero no "oligômero" ou

"produto de oligomerização" não precisam ser as mesmas. Por exemplo, um "oligômero" ou "produto de oligomerização" de um processo de "oligomerização" usando etileno e propileno como monômeros pode conter unidades de etileno e/ou propileno.

O termo "trimerização" e seus derivados refere-se ao processo que produz uma mistura de produtos contendo pelo menos 70 por cento em peso de produtos contendo de três e apenas três unidades de monômeros. Um "trimer" é um produto que contém três e apenas três unidades de monômeros, enquanto um "produto de trimerização" inclui todos os produtos feitos pelo processo de trimerização, incluindo "trimer" e produtos que não são "trimer" (ex., dímeros ou tetrâmeros). Geralmente, uma trimerização de olefina reduz o número de ligações olefínicas, isto é, ligações duplas de carbono-carbono, por dois ao considerar o número de ligações de olefina nas unidades de monômero e o número de ligações de olefina no trimer. Deve-se notar que as unidades do monômero no "trimer" ou "produto de trimerização" não precisam ser as mesmas. Por exemplo, um "trimer" de um processo de "trimerização" usando etileno e buteno como monômeros pode conter unidades de monômero de etileno e/ou buteno. Isto é para dizer que o "trimer" incluirá produtos C6, C8, C10 e C12. Em outro exemplo, um "trimer" de um processo de "trimerização" usando etileno como monômero contém unidades de monômero de etileno. Deve-se também notar que uma única molécula pode conter duas unidades de monômeros. Por exemplo, dienos, como 1,3-butadieno e 1,4-pentadieno, possuem duas unidades de monômeros dentro de uma molécula.

Visão Geral do Processo

Voltando agora para os desenhos, a Fig. 1 mostra um processo exemplar 10 para preparação, armazenamento, envio e usando uma composição de diluente precursor de metal para um sistema de catalização de oligomerização. A composição de diluente de precursor de metal pode ser formada (bloco 12) misturando-se um precursor de metal (ex., crômio (III) etil hexanoato) e um diluente olefínico (ex., um solvente de olefina ou solvente de alfa olefina). A composição pode então ser carregada, por exemplo, através de uma linha de carregamento 14, para um recipiente de armazenamento ou envio 16 para ser armazenada ou movida para outro local. O recipiente de armazenamento ou envio 16 pode geralmente ser configurado para armazenar e enviar a composição. A configuração do recipiente 16 pode incluir paredes reforçadas, sistemas de alívio de pressão, e outros sistemas que podem ser usados para o armazenamento ou envio de soluções de hidrocarbonos. Em certas personificações, tais recipientes 16 podem satisfazer os padrões definidos pelo Departamento de Transporte dos EUA, a Organização de Padrões Internacionais, ou outros órgãos regulatórios quase governamentais ou governamentais. Porém, deve-se enfatizar que as técnicas presentes não são limitadas para satisfazer qualquer padrão ou regulação em particular.

O recipiente de armazenamento ou envio 16 pode ser carregado (como indicado pelo número de referência 18), sozinho ou com outros recipientes 16, em um veículo de transporte 20 a ser movido para outro local. O veículo de transporte 20 pode incluir qualquer número de veículos capazes de mover o recipiente 16 entre locais. Por exemplo,

o veículo de transporte 20 pode incluir um caminhão 22, um vagão 24, um navio 26, ou qualquer número de meios de transporte menores 20, como uma empilhadeira (não mostrada) ou guindaste (não mostrado). Após o veículo de transporte 20 chegar ao seu destino, o recipiente 16 pode ser removido do veículo de transporte 20 e carregado em um novo veículo de transporte 20 para ser movido para outro local, ou o recipiente 16 pode ser descarregado (como indicado pelo número de referência 28) no local de processamento. No local de processamento, o recipiente 16 pode ser acoplado (como indicado pelo número de referência 28) ao processo de preparação do sistema catalisador ou um processo de oligomerização, para remover a composição do recipiente de armazenamento ou envio 16 para uso na preparação de um sistema catalisador. Por exemplo, após o recipiente de envio 16 ser descarregado no processo através da linha 30, a composição pode ser usada para formar um sistema catalisador de oligomerização. Para exemplos aplicáveis de precursores de metal e sistemas de catalisadores de oligomerização, e sua preparação exemplar, ver a Patente dos EUA N° 6,133,495 e Patente dos EUA N° 7,384,886, ambas as quais são aqui incorporadas por referência em sua totalidade para todos os fins. Deve-se também notar que o sistema de catalisador de oligomerização pode ser preparado separadamente e alimentado para o reator de oligomerização, ou alternativamente, o sistema catalisador pode ser formado no reator contatando pelo menos um componente do sistema catalisador no reator na presença de matéria-prima de olefina.

A composição diluente do precursor de metal pode ser

usada para formar um sistema de catalização de oligomerização (bloco 32). O sistema de catalização de oligomerização pode ser usado em outros processos (bloco 34) para formar um oligômero de alfa olefina, como um trimer (ex., 1-hexeno). Para uma discussão sobre o uso do sistema catalisador e processos de oligomerização exemplares associados, como processos de trimerização exemplares, ver Patente dos EUA N° 7,384,886, Aplicação de Patente dos EUA Publicação N° 2002/0182124, e Aplicação de Patente dos EUA Publicação N° 2004/0236163, todas as três aqui incorporadas por referência em sua totalidade para todos os fins. Por último, o oligômero de alfa olefina produzido (ex., 1-hexeno, 1-octeno, deceno, etc.) pode ser transportado do local como produto final ou pode ser um intermediário e usado como matéria-prima, como quando usado como comonômero em um processo inferior de poliolefina (bloco 36).

Solução Precursora de Metal

Um processo 38 para formar uma solução precursora de metal é ilustrada e maiores detalhes na Fig. 2. O processo pode começar com a formação ou compra de um precursor de metal (bloco 38). O precursor de metal pode incluir crômio, níquel, cobalto, ferro, molibdênio, ou cobre, ou compostos destes metais; alternativamente, compostos de crômio. Compostos de crômio que podem ser usados como o precursor de metal incluem compostos orgânicos ou inorgânicos nos quais o estado de oxidação do crômio é de 0 a 6. Geralmente, a origem de crômio terá uma fórmula de CrXn, na qual cada X pode ser o mesmo ou diferente e pode ser qualquer radical orgânico ou inorgânico, e n pode ser um

integrante de 1 a 6. Radicais orgânicos que podem ser usados para X pode ter de 1 a 20 átomos de carbono por radical, e podem incluir alquil, alcoxi, éster, cetona, carboxilato, ou radicais amido, entre outros. Em uma personificação, os radicais orgânicos podem ser um carboxilato; alternativamente, um acetonato. Os radicais orgânicos podem ser de cadeia reta ou ramificada, cíclicos ou acíclicos, aromáticos ou alifáticos, e podem incluir grupos mistos alifáticos, aromáticos ou cicloalifáticos. Exemplos de radicais inorgânicos incluem, sem limitação, qualquer ânion ou radical oxidante, por exemplo, halidas, sulfatos ou óxidos. Exemplos de precursor de metal incluem, sem limitação, compostos de crômio, como crômio organometálico (II) ou compostos de crômio (III), ou suas misturas.

Os compostos de crômio organometálicos que podem ser usados como precursor do metal podem ser um carboxilato de crômio (II) ou um carboxilato de crômio (III); alternativamente, um carboxilato de crômio (II); ou alternativamente, um carboxilato de crômio (III). Cada carboxilato de crômio (II) ou crômio (III) pode ser um carboxilato C1 a C24, C4 a C19, ou C5 a C12. Em uma personificação, o grupo carboxilato pode ser um acetato, um propionato, um butirato, um pentanoato, um hexanoato, um heptanoato, um octanoato, um nonanoato, um decanoato, um undecanoato, um dodecanoato, um tridecanoato, um tetradecanoato, um pentadecanoato, um hexadecanoato, um heptadecanoato ou um octadecanoato; ou alternativamente, um pentanoato, um hexanoato, um heptanoato, um octanoato, um nonanoato, um decanoato, um undecanoato, ou um dodecanoato.

Em algumas personificações, o grupo carboxilato pode ser acetato, propionato, n-butirato, valerato (n-pentanoato), neo-pentanoato, capronato (n-hexanoato), n-heptanoato, caprilato (n-octanoato), 2-etilhexanoato, n-nonanoato, caprato (n-decanoato), n-undecanoato, laurato (n-dodecanoato), ou estearato (n-octadecanoato); alternativamente, valerato (n-pentanoato), neo-pentanoato, capronato (n-hexanoato), n-heptanoato, caprilato (n-octanoato), 2-etilhexanoato, n-nonanoato, caprato (n-decanoato), n-undecanoato, ou laurato (n-dodecanoato); alternativamente, capronato (n-hexanoato); alternativamente, n-heptanoato; alternativamente, caprilato (n-octanoato); ou alternativamente, 2-etilhexanoato. Carboxilatos de crômio (II) exemplares podem incluir, sem limitação, crômio (II) acetato, crômio (II) propionato, crômio (II) butirato, crômio (II) neopentanoato, crômio (II) oxalato, crômio (II) octanoato, crômio (II) 2-etilhexanoato, crômio (II) laurato, ou crômio (II) estearato. Carboxilatos de crômio (III) exemplares podem incluir, sem limitação, crômio (III) acetato, crômio (III) propionato, crômio (III) butirato, crômio (III) neopentanoato, crômio (III) oxalato, crômio (III) octanoato, crômio (III) 2-etilhexanoato, crômio (III) 2,2,6,6-tetrametilheptanodionato, crômio (III) naftenato, crômio (III) laurato, ou crômio (II) estearato. Em uma personificação, o composto de crômio organometálico que pode ser usado como precursor do metal é crômio (II) 2-etilhexanoato ou crômio (III) 2-etilhexanoato; ou alternativamente, crômio (III) 2-etilhexanoato. Reagentes e subprodutos em excesso podem ser removidos (bloco 42) do

precursor reagido por qualquer número de técnicas conhecidas na tecnologia. Tais técnicas podem incluir aspiração a vácuo, filtração, lavagem com solventes, ou qualquer número de outras técnicas.

O precursor de metal (ex., um sólido, líquido ou pasta) pode ser diluído (bloco 42) para formar uma composição diluente de precursor de metal. Diluentes olefínicos adequados são aqui descritos. Exemplos de solventes de alfa olefina incluem, sem limitação, 1-hexeno, 1-octeno, 1-deceno, 1-dodeceno, 1-tetradeceno, 1-hexadeceno, ou 1-octadeceno, ou suas combinações, entre outros. Em uma personificação, o diluente de alfa olefina pode ser 1-deceno, 1-dodeceno, 1-tetradeceno, ou qualquer de suas combinações; alternativamente, 1-deceno; alternativamente, dodeceno; ou alternativamente, tetradeceno. A escolha do solvente pode depender da viscosidade, ponto de fusão, custo, disponibilidade, última seletividade da composição do catalisador, e assim por diante. A composição do diluente do precursor de metal é então subsequentemente manuseada, como usada no local, armazenada, enviada, transportada, processada, e assim por diante, como indicado pelo número de referência 44 na Fig. 2. A diluição do precursor de metal com um diluente olefínico na composição pode facilitar o manuseio do precursor de metal.

Vantajosamente, o uso de um diluente de alfa olefina, como 1-dodeceno, como solvente para o precursor de metal, pode aumentar a seletividade de uma reação de oligomerização subsequente (ex., para formar 1-hexeno, 1-octeno, etc.) aumentando o rendimento do oligômero (ex., 1-

hexeno) por no máximo 1% com o uso de 1-dodeceno como solvente na solução precursora de metal quando comparado com o uso de etilbenzeno com solvente na solução precursora de metal. Além disso, se a solução precursora de metal possui uma viscosidade de menos de 300 centistokes a 20°C, o manuseio e bombeamento da solução dentro de um certo local são facilitados. Em certas personificações, uma viscosidade desejada (qualquer uma notada acima) pode ser obtida por um precursor do crômio (ex., pasta) diluindo o precursor de crômio até a concentração do crômio, por peso, estar entre 5% e 10% da solução; alternativamente, entre 5,5% e 9% da solução; alternativamente, entre 6% e 8%; ou alternativamente, entre 6,30% de peso e 7,25% de peso na solução. Após a diluição, a solução precursora de metal ou crômio pode ser carregada para um recipiente de envio 16 para ser movida para outro local para uso. Como aqui notado, um solvente com alto ponto de fusão pode ser fácil de manipular em um ambiente de usina química. Geralmente, um ponto de fusão de 35°C ou mais, pode ser benéfico. Em algumas personificações, os pontos de fusão dos diluentes olefínicos são qualquer um dos aqui notados. Tal ponto de fusão pode ser atingido através do uso de 1-deceno, que possui um ponto de fusão de 47°C, 1-dodeceno, que possui um ponto de fusão de 77°C, ou outras alfa olefinas ou misturas de alfa olefinas.

Sistema Catalizador

Em algumas personificações, a composição diluente precursora do metal (ex., solução) pode ser reagida e/ou misturada (bloco 46 na Fig. 2) com outros compostos para formar uma composição catalisadora de oligomerização ou

componentes. Por exemplo, uma composição catalisadora ou componentes pode ser formada por combinação da solução precursora de metal, com um metal alquil e um composto contendo nitrogênio, como um pirrol, e assim por diante. Tipicamente, o componente do sistema catalisador pode ser contatado em diferentes ordens ou sob condições alternativas para preparar as composições do sistema catalisador. Por exemplo, a solução precursora de metal pode ser contatada com o composto de nitrogênio inicialmente ou substancialmente simultaneamente com o metal alquil. Contato alternativo dos componentes do precursor pode ser feito no reator.

A preparação do sistema catalisador, incluindo contatar o composto de nitrogênio, o metal alquil, e a solução precursora de metal pode ser realizada em um solvente de hidrocarbono insaturado. Em uma personificação, o solvente de hidrocarbono pode ser qualquer alqueno ou solvente aromático de hidrocarbono. Tipicamente, a preparação do catalisador pode ser realizada em um hidrocarbono insaturado. O hidrocarbono insaturado pode ser um hidrocarbono aromático ou instaturado alifático e pode ter qualquer número de átomos de carbono por molécula. O hidrocarbono insaturado pode compreender menos de 70 átomos de carbono por molécula ou menos de 20 átomos de carbono por molécula. A escolha de hidrocarbono insaturado pode ser feita com base na disponibilidade comercial e facilidade de uso. Compostos de hidrocarbono alifático que podem ser usados como solvente incluem etileno, 1-hexeno, 1, 3-butadieno, e suas misturas, entre outros. Um composto de hidrocarbono alifático insaturado que pode ser usado nas

personificações é 1-hexeno. Se 1-hexeno for o oligômero alvo a ser formado, isto pode diminuir a necessidade de etapas de purificação subsequentes. Hidrocarbonos aromáticos que podem ser usados como solvente para o sistema catalisador podem incluir, sem limitação, compostos aromáticos C6 a C50; alternativamente, compostos aromáticos C6 a C30; alternativamente, compostos aromáticos C6 a C18; ou alternativamente, compostos aromáticos C6 a C10. Exemplos de hidrocarbono aromático incluem, sem limitação, tolueno, benzeno, etilbenzeno, xileno (orto, meta, para ou suas combinações), mesitileno, hexametilbenzeno, e suas misturas. Solventes de hidrocarbono aromático podem melhorar a estabilidade do sistema catalisador e ajudar na produção de um sistema catalisador seletivo e ativo, como discutido aqui. Em uma personificação, o hidrocarbono insaturado pode ser tolueno; alternativamente, etil benzeno.

A quantidade de composto aromático que pode ser usado na preparação do sistema catalisador de oligomerização pode ser até 15 por cento em peso, baseado na quantidade de solvente no reator, entre 0,001 e cerca de 10 por cento em peso, ou entre 0,01 e cerca de 5 por cento em peso. Composto aromático em excesso pode inibir a atividade do sistema catalisador e composto aromático insuficiente pode não estabilizar o sistema catalisador. Geralmente, os moles do composto aromático por mole de precursor de metal ativo (ex., composto de crômio) no sistema catalisador podem ser até 6.000, entre 10 e 3.000, ou entre 20 e 1.000 moles de composto aromático por mole de precursor de metal ativo (ex., composto de crômio) no sistema catalisador.

O contato do composto aromático e o sistema catalisador pode ocorrer sob quaisquer condições suficientes para estabilizar o sistema catalisador na presença de calor. Geralmente, as temperaturas para contato podem estar entre -50°C e 70°C, entre 10°C e 70°C, ou entre 5°C e 30°C. Geralmente, os tempos de contato podem ser menos de 5 horas, entre 0,01 segundos a 4 horas, ou entre 0,1 segundos a 3 horas. Maiores tempos de contato podem não melhorar a estabilidade do sistema catalisador, e tempos de contato menores podem ser insuficientes para permitir o contato completo do composto aromático e sistema catalisador, e, portanto, podem não ser suficientes para estabilizar o sistema catalisador. Qualquer pressão que permita o contato total do composto aromático e sistema catalisador pode ser usada. Geralmente, qualquer pressão que possa manter o composto aromático e sistema catalisador em forma líquida pode ser usada. O contato pode ser realizado sob atmosfera seca, inerte, para minimizar a alteração do sistema catalisador. Novamente, porém, além da discussão acima, para outros exemplos aplicáveis de precursores de metal e sistemas de catalisadores de oligomerização, e suas preparações exemplares, ver a Patente dos EUA N° 6,133,495 e Patente dos EUA N° 7,384,886, ambas as quais são aqui incorporadas por referência em sua totalidade para todos os fins.

A temperatura para a preparação do sistema catalisador pode estar entre -78°C e 200°C, entre 0°C e 50°C, ou entre 5°C e 40°C. A temperatura pode ser controlada para diminuir a formação de partículas e aumentar a atividade e produtividade do sistema catalisador. A preparação do

sistema catalisador é geralmente realizada sob atmosfera inerte, como nitrogênio ou argônio, para diminuir a quantidade de vapor d'água e oxigênio presentes. Nitrogênio normalmente é usado devido ao custo e disponibilidade.

Os compostos contendo nitrogênio que podem ser usados para formar o sistema catalisador incluem aminas, amidas, imidas, nitrilos, e pirrois. Por exemplo, aminas que podem ser usadas para formar o sistema catalisador incluem, sem limitação, aminas C3 a C20; alternativamente, aminas C3 a C15; ou alternativamente, aminas C3 a C10. Aminas aplicáveis podem ser aminas primárias ou aminas secundárias. Em uma personificação, aminas úteis podem incluir mono-hidrocarbilaminas; ou alternativamente, di-hidrocarbilaminas. Cada grupo hidrocarbil das mono ou di-hidrocarbilaminas pode ser independentemente selecionado de um grupo alquil C1 a C10, um grupo cicloalquil C5-C10, um grupo aril C6-C10; ou um grupo alquilaril C7-C10; alternativamente, um grupo alquil C1 a C10; um grupo cicloalquil C5-C10; alternativamente, um grupo aromático C6-C10; ou alternativamente, um grupo alquilaril C7-C10. Grupos alquil aplicáveis para mono ou di-hidrocarbilaminas alcanos incluem um grupo metil, um grupo etil, um grupo propil, um grupo butil, um grupo pentil, um grupo hexil, um grupo heptil, um grupo octil, um grupo nonil, ou um grupo decil; alternativamente, um grupo metil, um grupo etil, um grupo propil, um grupo butil, um grupo pentil; alternativamente, um grupo metil, um grupo etil, um grupo n-propil, um grupo isopropil, um grupo n-butil, um grupo iso-butil, um grupo sec-butil, um grupo tert-butil, um grupo pentil, ou um grupo neopentil; alternativamente, um

grupo metil; alternativamente, um grupo etil; alternativamente, um grupo n-propil; alternativamente, um grupo isopropil; alternativamente, um grupo n-butil; alternativamente, um grupo iso-butil; alternativamente, um grupo pentil; ou alternativamente, um grupo neopentil. Grupos cicloalquil aplicáveis para as mono ou di-hidrocarbilaminas incluem um grupo ciclopentil ou um grupo ciclohexil; alternativamente, um grupo ciclopentil; ou alternativamente, um grupo ciclohexil. Grupos aril aplicáveis para as mono ou di-hidrocarbilaminas incluem um grupo fenil, um grupo tolil, ou um xilil, alternativamente, um grupo fenil; alternativamente, um grupo tolil, alternativamente, um grupo xilil. Grupos alquilaril aplicáveis para as mono ou di-hidrocarbilaminas incluem um grupo benzil. Aminas primárias não-limitantes exemplares incluem, sem limitação, etilamina, isopropilamina, ciclohexilamina, benzilamina, anilina, e naftilamina. Aminas secundárias não-limitantes secundárias incluem, sem limitação, dietilamina, diisopropilamina, diciclohexamina, dibenzilamina, bis(trimetilsilil)amina, morforina, imidazol, indolina, indol, e similares. Amidas que podem ser usadas para formar o sistema catalisador incluem C0 a C20, C2 a C10, amidas. O átomo de metal das amidas pode ser lítio, sódio, ou potássio; alternativamente, lítio; alternativamente, sódio, ou alternativamente, potássio. A porção amida da amida pode ser qualquer amina primária ou secundária aqui revelada. Amidas exemplares incluem, sem limitação, lítio amida, sódio etilamida, cálcio dietilamida, lítio diisopropilamida, potássio benzilamida, sódio bis (trimetilsilil)amida, e lítio indolida.

O composto contendo pirrol, que pode ser utilizado como o composto contendo nitrogênio, pode ser qualquer composto contendo pirrol, ou pirrolida, que reagirá com uma fonte de crômio para formar um complexo crômio pirrolida. Como usado nesta revelação, o termo "composto contendo pirrol" refere-se a pirrol (C_5H_5N), derivados do pirrol, pirrolidas substituídas, assim como complexos de pirrolida metálica. Uma "pirrolida" é definida como qualquer composto compreendendo um anel heterocíclico de 5 membros, contendo nitrogênio, pirrol. Amplamente, o composto contendo pirrol pode ser pirrol ou qualquer complexo metálico heteroléptico ou homoléptico ou sal contendo um radical ou ligante pirrolida.

Geralmente, o composto contendo pirrol pode ser um pirrol C4 a C20; ou alternativamente, um pirrol C4 a C10. Em uma personificação, composto contendo pirrol (também chamado "pirrol") pode ser um pirrol substituído. Em algumas personificações, o pirrol pode ser um pirrol 2-substituído; alternativamente, um pirrol 3-substituído; alternativamente, um pirrol 2,3-disubstituído; alternativamente, um pirrol 2,4-disubstituído; alternativamente, um pirrol 2,5-disubstituído; alternativamente, um pirrol 2,3,4-trisubstituído; alternativamente, um pirrol 2,3,5-trisubstituído; ou alternativamente, um pirrol 2,3,4,5-tetrasubstituído. Geralmente, o substituinte de qualquer pirrol multi-substituído pode ser o mesmo ou diferente. Em algumas personificações, os substituintes 2 e 5 de qualquer pirrol que possua substituintes nas posições 2 e 5 podem ser o mesmo ou diferentes.

Cada substituinte de qualquer pirrol substituído aqui descrito pode ser independentemente selecionado de uma halida, um grupo organil C1 a C16 ou um grupo hidrocarbil C1 a C16; alternativamente, um grupo organil C1 a C16; ou alternativamente, um grupo hidrocarbil C1 a C16. Em uma personificação, cada substituinte de qualquer pirrol substituído aqui descrito pode ser independentemente selecionado de uma halida, um grupo organil C1 a C12 ou um grupo hidrocarbil C1 a C12; alternativamente, um grupo organil C1 a C12; ou alternativamente, um grupo hidrocarbil C1 a C12. Em uma personificação, cada substituinte de qualquer pirrol substituído aqui descrito pode ser independentemente selecionado de uma halida, um grupo organil C1 a C8 ou um grupo hidrocarbil C1 a C8; alternativamente, um grupo organil C1 a C8; ou alternativamente, um grupo hidrocarbil C1 a C8. Em outras personificações, cada substituinte de qualquer pirrol substituído aqui descrito pode ser independentemente selecionado de um grupo alquil C1 a C16, um grupo aril C1 a C16, ou um grupo aril C7 a C16; alternativamente, um grupo alquil C1 a C16; alternativamente, um grupo aril C6 a C16; ou alternativamente, um grupo alquil aril C7 a C16. Em outras personificações, cada substituinte de qualquer pirrol substituído aqui descrito pode ser independentemente selecionado de um grupo alquil C1 a C12, um grupo aril C6 a C12, ou um grupo aril C7 a C12; alternativamente, um grupo alquil C1 a C12; alternativamente, um grupo aril C6 a C12; ou alternativamente, um grupo alquil aril C7 a C12. Em ainda outra personificação, cada substituinte de qualquer pirrol substituído aqui descrito pode ser independentemente

selecionado de um grupo alquil C1 a C8. Em uma personificação, qualquer substituinte de um substituinte de pirrol pode ser uma halida.

Em uma personificação, um substituinte halida pode ser fluoreto, cloreto, brometo ou iodeto; alternativamente, fluoreto; alternativamente, cloreto; alternativamente, brometo; ou alternativamente, iodeto. Em uma personificação, o grupo organil pode ser um grupo acil possuindo a fórmula -C(O)R¹a, onde R¹a é um grupo hidrocarbil, um grupo hidrocarboxicarbonil possuindo a fórmula -C(O)OR²a, onde R²a é um grupo hidrocarbil, um grupo carbamoil possuindo a fórmula -C(O)NH2, um grupo N-hidrocarbamoil possuindo a fórmula -C(O)NR³aH, onde R³a é um grupo hidrocarbil, ou um grupo N,N-dihidrocarbilcarbamoil possuindo a fórmula -C(O)NR³aR4a, onde R³a e R4a são independentemente grupos hidrocarbil; alternativamente, um grupo acil possuindo a fórmula -C(O)R¹a, onde R¹a é um grupo hidrocarbil; alternativamente, um grupo hidrocarboxicarbonil possuindo a fórmula -C(O)OR²a, onde R²a é um grupo hidrocarbil; alternativamente, um grupo carbamoil possuindo a fórmula -C(O)NH2; alternativamente, um grupo N-hidrocarbamoil possuindo a fórmula -C(O)NR²aH, onde R²a é um grupo hidrocarbil; ou alternativamente, um grupo N,N-dihidrocarbilcarbamoil possuindo a fórmula -C(O)NR³aR4a, onde R³a e R4a independentemente são grupos hidrocarbil. Geralmente, R¹a, R²a, R³a, ou R4a do grupo acil, grupo hidrocarboxilcarbonil, grupo N-hidrocarbamoil, ou grupo N,N-dihidrocarbilcarbamoil podem ser independentemente selecionados dos mesmos grupos hidrocarbil que pode ser

substituintes do pirrol sem limitação.

Cada grupo alquil que pode ser utilizado como substituinte para qualquer pirrol substituído aqui descrito ou como R¹a, R²a, R³a ou R4a do grupo acil, grupo hidrocarboxilcarbonil, grupo N-hidrocarbamoil, ou grupo N,N-dihidrocarbilcarbamoil pode ser independentemente selecionado de um grupo metil, um grupo etil, um grupo propil, um grupo butil, um grupo pentil, um grupo hexil, um grupo heptil, um grupo octil, um grupo nonil, um grupo decil, um grupo undecil, ou grupo dodecil; alternativamente, um grupo metil, um grupo etil, um grupo propil, um grupo butil, um grupo pentil, um grupo hexil, um grupo heptil, ou um grupo octil. Em uma personificação, cada grupo alquil que pode ser utilizado como substituinte para qualquer pirrol substituído aqui descrito ou como R¹a, R²a, R3a ou R4a do grupo acil, grupo hidrocarboxilcarbonil, grupo N-hidrocarbamoil, ou grupo N,N-dihidrocarbilcarbamoil pode ser independentemente selecionado de um grupo metil, um grupo etil, um grupo n-propil, um grupo isopropil, um grupo n-butil, um grupo iso-butil, um grupo sec-butil, um grupo tert-butil, um grupo pentil, ou um grupo neopentil; alternativamente, um grupo metil; alternativamente, um grupo etil; alternativamente, um grupo n-propil; alternativamente, um grupo isopropil; alternativamente, um grupo n-butil; alternativamente, um grupo iso-butil; alternativamente, um grupo sec-butil; alternativamente, um grupo tert-butil; alternativamente, um grupo pentil; ou alternativamente, um grupo neopentil. Cada grupo aril que pode ser utilizado como substituinte para qualquer pirrol substituído aqui descrito ou como R¹a, R²a, R³a ou R4a do

grupo acil, grupo hidrocarboxilcarbonil, grupo N-hidrocarbamoil, ou grupo N,N-dihidrocarbilcarbamoil pode ser independentemente selecionado de um grupo fenil, um grupo tolil, ou um grupo xilil; alternativamente, um grupo tolil; ou alternativamente, um grupo xilil. Cada grupo alquilaril que pode ser utilizado como substituinte para qualquer pirrol substituído aqui descrito ou como R^1a, R^2a, R^3a ou R4a do grupo acil, grupo hidrocarboxilcarbonil, grupo N-hidrocarbamoil, ou grupo N,N-dihidrocarbilcarbamoil pode ser um grupo benzil.

Compostos exemplares contendo pirrol que podem ser usados como composto de nitrogênio no sistema catalisador de oligomerização incluem, sem limitação, pirrol-2-ácido carboxílico, 2-acetilpirrol, pirrol-2-carboxaldeído, tetrahidroindol, 2,5-dimetilpirrol, 2,4-dimetil-3-etilpirrol, 3-acetil-2,4-dimetilpirrol, etil-2,4-dimetil-5-(etoxicarbonil)-3-pirrol-proprionato, etil-3,5-dimetil-2-pirrolcarboxilato, pirrol, 2,5-dimetilpirrol, 2,5-dietil pirrol, 3,4-dimetilpirrol, 3,4-dicloropirrol, 2,3,4,5-tetracloropirrol, 2-acetilpirrol, pirazol, pirrolidina, e dipirrolometano, e suas misturas, entre outros. Em uma personificação, o composto contendo pirrol pode ser 2,5-dimetilpirrol; ou alternativamente, 2,5-dietilpirrol. A seleção do composto contendo pirrol pode ser feita com base no custo, disponibilidade, e atividade. Por exemplo, pirrol ou 2,5-dimetilpirrol, ou alternativamente, 2,5-dietilpirrol podem ser usados como o composto de nitrogênio, uma vez que esses compostos podem ter maior disponibilidade ou fornecer maior atividade do que outros compostos de nitrogênio aqui listados. Certos pirrois estão descritos na Aplicação de

Patente dos EUA N° de Série _____(Pauta Jurídica N°: 211073US01), entitulada SISTEMA DE CATALISADOR DE OLIGOMERIZAÇÃO E PROCESSO PARA OLEFINAS OLIGOMERIZANTES, submetido ao mesmo tempo que esta aplicação em 30 de outubro de 2009, que é aqui incorporada por referência em sua totalidade.

O metal alquil pode ser qualquer composto de metal alquil heteroléptico ou homoléptico. O metal do metal alquil pode compreender um grupo metal 1, 2, 11, 12, 13 ou 14; ou alternativamente um grupo metal 13 ou 14; ou alternativamente, um grupo metal 13. Em algumas personificações, o metal alquil pode compreender um lítio alquil, sódio alquil, magnésio alquil, boro alquil, zinco alquil, ou aumínio alquil. Exemplos de metal alquil incluem, sem limitação, n-butil lítio, sec-butil lítio, tert-butil lítio, dietil magnésio, ou dietil zinco. Em uma personificação, o metal alquil pode ser um alumínio alquil. Em um aspecto, o metal alquil pode ser uma halida metal alquil. Halidas metal alquil são aqui descritas e podem ser utilizadas como o componente metal alquil do sistema catalisador de oligomerização. A porção halida do metal alquil halida pode ser cloreto; alternativamente, brometo; ou alternativamente, iodeto.

Em um aspecto, o metal alquil pode ser um composto não-hidrolisado alquilalumínio. Em uma personificação, o composto alquil alumínio não hidrolisado pode ser um composto trialquilalumínio, um alquil alumínio halida, ou um alquil alumínio alcóxido. Geralmente, cada grupo alquil de qualquer metal alquil aqui descrito (ex., composto alquil alumínio ou alquilalumínio halida, entre outros), se

há mais de um, pode independentemente ser um grupo alquil C1 a C20; alternativamente, um grupo alquil C1 a C101; ou alternativamente, um grupo alquil C1 a C6. Em uma personificação os grupos alquil podem independentemente ser um grupo metil, um grupo etil, um grupo propil, um grupo butil, um grupo pentil, um grupo hexil, um grupo heptil, ou um grupo octil; alternativamente, um grupo metil, um grupo etil, um grupo butil, um grupo hexil, ou um grupo octil. Em algumas personificações, o grupo alquil pode independentemente ser um grupo metil, um grupo etil, um grupo n-propil, um grupo n-butil, um grupo iso-0,0 butil, um grupo n-hexil, ou um grupo n-octil; alternativamente, um grupo metil, um grupo etil, um grupo n-butil, ou um grupo iso-butil; alternativamente, um grupo metil; alternativamente, um grupo etil; alternativamente, um grupo n-propil; alternativamente, um grupo n-butil; alternativamente, um grupo iso-butil; alternativamente, um grupo n-hexil; ou alternativamente, um grupo n-octil.

Em um aspecto o metal alquil pode compreender ou ser selecionado de um composto de trialquil alumínio, um composto de dialquil alumínio halida, um composto de alquil alumínio dihalida, um composto dialquil alumínio hidreto, um composto alquil alumínio dihidreto, um composto dialquil alumínio hidrocarbilóxido, um composto alquil alumínio dihidrocarbilóxido, um composto alquil alumínio sesquihalida, um composto alquil alumínio sesquihidrocarbilóxido, ou suas combinações. Grupos alquil aplicáveis e halidas para o metal alquil, metal alquil halidas, e/ou metal alquil hidrocarbilóxidos são aqui descritos e podem ser utilizados para descrever os metais

alquil adequados.

Compostos exemplares de trialquil alumínio podem incluir, sem limitação, trimetil alumínio, trietil alumínio, tripropil alumínio, tri-n-butil alumínio, ou tri-isobutil alumínio, ou suas misturas. Compostos exemplares de alquil alumínio halida podem incluir, sem limitação, cloreto de dietilalumínio, brometo de dietilalumínio, dicloreto de etilalumínio, sesquicloreto de etilalumínio, e suas misturas. Em uma personificação, o composto trialquil alumínio pode ser trietil alumínio.

Em um aspecto do composto metal alquil pode haver uma mistura de um composto trialquil alumínio e um alquil alumínio halida. Geralmente, o composto trialquil alumínio da mistura pode ser qualquer composto trialquil alumínio aqui descrito. O composto trialquil alumínio da mistura pode ser qualquer composto alquil alumínio aqui descrito. Em algumas personificações, a mistura do composto trialquil alumínio e o alquil alumínio halida pode compreender, ou consistir essencialmente em, trietil alumínio e dietil alumínio cloreto, trietil alumínio e etil alumínio dicloreto, ou trietil alumínio e etil alumínio sesquicloreto. Em uma personificação, o componente metal alquil do sistema catalisador de oligomerização pode ser uma mistura de trietil alumínio e dietil alumínio cloreto.

Em outro aspecto e em outras personificações, exemplos específicos de metais alquil que são úteis nesta revelação podem compreender ou podem incluir, mas sem limitação, trimetilalumínio (TMA), trietilalumínio (TEA), etilalumínio dicloreto, tripropilalumínio, dietilalumínio etóxido, tributilalumínio, disobutilalumínio hidreto,

triisobutilalumínio, dietilalumínio cloreto (DEAC), e suas combinações. Em outros aspectos, e em quaisquer personificações, exemplos específicos de metais alquil que são úteis nesta revelação podem compreender ou podem incluir, sem limitação, trietilalumínio (TEA) ou dietilalumínio cloreto (DEAC).

Enquanto não se deseja ligar-se à teoria, acredita-se que um composto contendo halogênio pode melhorar a pureza do produto e seletividade do processo de oligomerização. Em algumas personificações, o composto contendo halogênio pode ser um composto contendo cloreto, brometo, ou iodeto. Em uma personificação, o composto contendo halogênio pode ser um composto contendo cloreto.

Em um aspecto, o composto contendo halogênio, não importando se é composto contendo cloreto, brometo ou iodeto, pode ser um metal halida, alquil metal halida ou halida orgânica. Em uma personificação, o composto contendo halogênio pode ser um cloreto de metal; alternativamente, um brometo de metal; ou alternativamente, um iodeto de metal. Em uma personificação, o composto contendo halogênio pode ser um cloreto de metal alquil; alternativamente, um brometo de metal alquil; ou alternativamente, um iodeto de metal alquil. Em uma personificação, o composto contendo halogênio pode ser um cloreto de orgânico; alternativamente, um brometo orgânico; ou alternativamente, um iodeto orgânico.

Em um aspecto, o metal halida pode compreender um grupo metal 3, 4, 5, 6 (exceto crômio), 13, 14 ou 15. Em algumas personificações, o metal halida pode ser selecionado do grupo consistindo em cloreto de escândio,

cloreto de ítrio, cloreto de lantânio, tetracloreto de titânio, tetracloreto de zircônio, tetracloreto de háfnio, tricloreto de boro, cloreto de alumínio, cloreto de gálio, tetracloreto de silício, trimetil clorosilano, tetracloreto de germânio, tetracloreto de estanho, tricloreto de fósforo, tricloreto de antimônio, pentacloreto de antimônio, tricloreto de bismuto, tribrometo de boro, tribrometo de alumínio, tetrabrometo de silício, fluoreto de alumínio, pentacloreto de molibdênio, hexacloreto de tungstênio, tritil hexacloroantimonato, ou suas misturas.

Em um aspecto, o alquil metal halida possui um catalizador de oligomerização metálico compreendendo um grupo metal 1, 2, 12, 13, ou 14. Em uma personificação, o alquil metal halida pode ser um alquil alumínio halida, ou um alquil estanho halida. Em uma personificação, o alquil alumínio halida pode ser um alquil alumínio cloreto; alternativamente, um alquil alumínio brometo; ou alternativamente, um alquil alumínio iodeto. Em uma personificação, o alquil estanho halida pode ser um alquil estanho cloreto; alternativamente, um alquil estanho brometo; ou alternativamente, um alquil estanho iodeto. Em uma personificação, o alquil metal halida pode ser um alquil alumínio halida. Em uma personificação, o alquil metal halida pode ser um alquil estanho halida.

Em um aspecto, o composto contendo halida pode ser um alquil alumínio halida. Em uma personificação, o alquil alumínio halida pode ser um alquil alumínio cloreto. Exemplos de alquil alumínio cloretos que podem ser utilizados com o componente contendo halida opcional do sistema catalisador de oligomerização incluem, sem

limitação, dietilalumínio cloreto, dietilalumínio brometo, etilalumínio dicloreto, etilalumínio sesquicloreto, e suas misturas. Em uma personificação, os alquil alumínio cloretos que podem ser utilizados como componente contendo halida opcional do sistema de catalisação de oligomerização podem ser dietil alumínio cloreto.

Em um aspecto, a halida orgânica pode ser uma halida orgânica C1 a C15; alternativamente, uma halida orgânica C1 a C10; ou alternativamente, uma halida orgânica C1 a C8. Em uma personificação, a halida orgânica pode ser selecionada do grupo consistindo em tetracloreto de carbono, tetrabrometo de carbono, clorofórmio, bromofórmio, diclorometano, dibromometano, diiodometano, bromometano, iodometano, dicloroetano, tetracloroetano, tricloroacetona, hexacloroacetona, hexaclorociclohexano, 1,3,5-triclorobenzeno, hexaclorobenzeno, tritil cloreto, benzil cloreto, benzil iodeto, clorobenzeno, bromobenzeno, iodobenzeno, hexafluorobenzeno, ou suas misturas.

Em um aspecto, o sistema catalisador possui uma taxa molar de metal no precursor de metal no metal alquil variando de 1:1 a 1:150; alternativamente, 1:1 a 1:100; ou alternativamente, 1:9 para 1:21. Em uma personificação, quando o precursor do catalisador é um composto de crômio (ex., uma composição precursora de crômio(III) carboxilato) e o metal alquil é um composto alquilalumínio (ex., trietilalumínio, dietilalumínio cloreto, ou suas misturas), o sistema catalisador pode ter uma taxa molar de crômio para alumínio variando de 1:1 a 1:150; alternativamente, 1:1 ou 1:100; ou alternativamente, 1:9 a 1:21.

Em um aspecto, o sistema catalisador possui uma taxa

molar de nitrogênio do composto contendo nitrogênio para metal do precursor de metal variando de 1,0:1 a 4,0:1; alternativamente, de 1,5:1 a 3,7:1; alternativamente, de 1,5:1 a 2,5:1; alternativamente, de 2,0:1 a 3,7:1; alternativamente, de 2,5:1 a 3,5:1, ou alternativamente de 2,9:1 para 3,1:1. Em uma personificação quando o precursor do catalisador é um composto de crômio (ex., composição precursora de crômio (III) carboxilato) e o composto contendo nitrogênio é um pirrol (ex., um pirrol 2,5-disubstituinte), a taxa molar do crômio para o nitrogênio pirrol varia de 1,0:1 a 4,0:1, alternativamente de 1,5:1 a 3,7:1; alternativamente de 1,5:1 a 2,5:1, alternativamente de 2,0:1 a 3,7:1; alternativamente de 2,5:1 a 3,5:1; ou alternativamente, de 2,9:1 a 3,1:1.

Formação do Oligômero

O sistema catalisador descrito aqui pode ser usado para formar o oligômero (ex., 1-hexeno, 1-octeno, etc.) pelo método exemplar 34 mostrado na Fig. 3. No método de oligomerização 34, um sistema catalisador é contatado com uma ou mais alfa olefinas (ex., etileno, buteno, etc.) em um reator (bloco 50). Outros compostos, como solvente, hidrogênio, e assim por diante, podem ser opcionalmente adicionados ao reator. O sistema catalisador pode ser adicionado como sistema catalisador completo ao reator, ou componentes do sistema catalisador podem ser adicionados separadamente ao reator. Ver, por exemplo, a Patente dos EUA N° 7,384,886, que é aqui incorporada por referência em sua totalidade para todos os fins.

Além disso, a formação do sistema catalisador pode ser contínua ou intermitente, dependendo do tipo de reator. Por

exemplo, se um reator de voltas for usado, a adição de um sistema catalisador contínuo (ou componentes do sistema catalisador) pode ser mantida uma vez que uma parte do produto é removida. Em contraste, em um reator de lote, um sistema catalisador único (ou componentes do sistema catalisador) pode ser feito. Em um reator de lote, o catalisador pode ser contatado com o composto aromático para aumentar a estabilidade do sistema catalisador no reator antes da adição de quaisquer outros reagentes.

A reação de oligomerização pode ser realizada em diferentes tipos de reatores, incluindo um reator de solução, um reator de mistura, ou um reator de fase gasosa, e assim por diante. Além disso, mais de um reator pode ser usado, com os reatores sendo em sequência, em paralelo, ou em combinações. Em uma personificação, como discutido aqui, um reator de mistura em voltas pode ser usado. No reator de mistura em voltas, o sistema catalisador e quaisquer reagentes insolúveis ou produtos podem ser suspensos por agitação em uma volta circulada.

Se empregados, qualquer número de solventes alifáticos ou aromáticos podem ser usados como diluente para a reação de oligomerização. Geralmente, o solvente será estável em relação ao processo de oligomerização, isto é, não possuindo ligações duplas que podem ser reagidas durante a oligomerização. De acordo, o solvente de oligomerização pode geralmente ser um composto alifático estável. O solvente de oligomerização pode ser um composto C4 a C24; alternativamente, um composto C4 a C15; ou alternativamente, um composto alifático C4 a C10. Exemplos de compostos alifáticos incluem, sem limitação, isobutano,

ciclohexano, metilciclohexano, 1-hexeno, e octano, entre outros. A escolha do solvente de oligomerização pode ser feita com base na conveniência do processamento. Por exemplo, o isobutano pode ser escolhido para ser compatível com diluentes usados para a formação de poliolefinas em uma etapa de processamento subsequente. Uma vez que o 1-hexceno pode ser o produto de reação da oligomerização, pode ser escolhido como o solvente de oligomerização para diminuir a necessidade de separação. Além disso, ciclohexano ou metilciclohexano podem ser escolhidos para solubilizar os produtos feitos durante a oligomerização. Em uma personificação, o solvente de oligomerização pode ser ciclohexano. Outros diluntes que podem estar disponíveis no local também podem ser usados para o processo.

O oligômero ou produto alfa olefina das presentes técnicas pode ser um trimer formado de três unidades de monômeros, isto é, a oligomerização descrita aqui inclui uma trimerização. Olefinas que podem ser usadas no processo de trimerização podem auto-reagir, isto é, trimerizadas, para fornecer produtos úteis. Por exemplo, a trimerização do etileno pode render 1-hexeno e a trimerização do 1,3-butadieno pode render 1,5-ciclooctadieno. Outros compostos olefínicos podem ser reagidos com diferentes compostos olefínicos para fornecer produtos úteis. Por exemplo, a co-trimerização do etileno e hexeno que pode resultar em decenos, tetradecenos, ou suas misturas. Em outros exemplos, a co-trimerização do etileno e 1-buteno pode resultar em octenos, e a co-trimerização de 1-deceno e etileno pode resultar em tetradecenos, dodecenos, ou uma mistura de ambos. Como notado aqui, o número de duplas

ligações na combinação de três unidades de etileno é reduzido de duas, para uma dupla ligação no 1-hexeno. Em outro exemplo, o número de ligações de olefina na combinação de duas unidades de 1,3-butadieno é reduzida para duas, para duas ligações de olefina no 1,5-ciclooctadieno.

Compostos olefínicos que podem ser usados em uma reação de trimerização geralmente são C2 a C30, C2 a C16, ou C2 a C10, composto olefínico. Por exemplo, compostos de mono-1-olefina que podem ser usados no processo incluem olefinas acíclicas e cíclicas. Em uma personificação, o composto olefínico pode ser etileno, propileno, 1-buteno, 2-buteno, isobutileno, 1-penteno, 2-penteno, 1-hexeno, 2-hexeno, 3-hexeno, 1-hepteno, 2-hepteno, 3-hepteno, os quatro octenos normais, os quatro nonenos normais, e misturas de dois ou mais. Em algumas personificações, o composto olefínico pode ser etileno, propileno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 1-hepteno, 1-octeno, 1-noneno, 1-deceno e misturas de dois ou mais; alternativamente, etileno; alternativamente, propileno; alternativamente, 1-buteno; alternativamente, 1-penteno; alternativamente, 1-hexeno; alternativamente, 1-hepteno, alternativamente, 1-octeno; alternativamente, 1-noneno, ou alternativamente, 1-deceno. Além disso, compostos de diolefina podem ser usados no processo, como 1,3-butadieno, 1,4-pentadieno, e 1,5-hexadieno. Em uma personificação, o composto olefínico pode ser etileno.

A reação de trimerização pode ser realizada a temperaturas e pressão nas quais o sistema catalisador pode trimerizar os reagentes de olefinas. Geralmente, a reação é

realizada a entre 0°C e 250°C, entre 60°C e 200°C, ou entre 80°C e 150°C. Se a temperatura de reação for muito baixa, o catalisador pode produzir muito produto insolúvel indesejável, como um polímero. Se a temperatura de reação for muito alta, o sistema catalisador ou os produtos da reação podem se decompor. A reação pode ser realizada a uma pressão entre a atmosférica e 2500 psig (17,23MPag), entre a atmosférica e 2000 psig (13,78MPag), ou entre 300 psig (2,06MPag) e 1600 psig (11,03MPag). Uma reação de pressão muito baixa pode resultar em baixa atividade do sistema catalisador. Quando o composto olefínico é etileno, a reação pode ser realizada a uma pressão parcial do etileno variando de 20 psi (0,13 MPa) a 2500 psi (17,23MPa); alternativamente, de 100 psi (0,68MPa) a 2000 psi (13,78MPa); alternativamente, de 200 psi (1,37MPa) a 1500 psi (10,34MPa); ou alternativamente, de 300 psi (2,06MPa) a 1000 psi (6,89MPa). Opcionalmente, hidrogênio pode ser adicionado ao reator para acelerar a reação, aumentar a atividade do sistema catalisador, e/ou redução de polímeros. Quando hidrogênio é utilizado, a pressão parcial do hidrogênio pode variar de 2 psi (0,013MPa) a 100 psi(0,68MPa); alternativamente, de 5 psi (0,03MPa) a 75 psi (0,51 MPa); ou alternativamente, de 10 psi (0,06 MPa) a 50 psi (0,34MPa).

Os produtos da trimerização podem então ser removidos do reator em uma corrente efluente, como indicado no bloco 52. Como previamente mencionado, uma corrente do produto pode ser continuamente removida do reator, enquanto uma adição contínua de solvente, sistema catalisador (ou componentes do sistema catalisador) e reagentes geralmente

manterão a quantidade de material no reator a mesma. Sistema de catalisador ativo no reator efluente pode ser morto (desativado) e/ou dissipado com a adição de um agente matador/dissipador (ex., um álcool), como indicado pelo número de referência 54. Por último, o efluente pode ser purificado para isolar o oligômero ou produto trimer (bloco 56).

Em um aspecto, o efluente do reator é tratado para desativar o sistema catalisador ativo, e pode ainda ser tratado para produtos separados, reciclar os reagentes residuais, meios, e outros componentes adequados para reciclagem, e dispor de quaisquer componentes que não são reciclados. Um exemplo de métodos para desativar o sistema catalisador pode ser encontrado na Aplicação de Patente dos EUA de N° de Série _____(Pauta Jurídica N°: 211035US01), entitulada SISTEMA E MÉTODO PARA DESATIVAÇÃO E DISSIPAÇÃO DE UM CATALISADOR DE OLIGOMERIZAÇÃO, submetido ao mesmo tempo que esta aplicação em 30 de outubro de 2009, e aqui incorporado por referência em sua totalidade.

Quando o processo de oligomerização ou trimerização é considerado completo, a corrente efluente do reator compreendendo solvente, produtos de olefina, sistema catalisador, e algum polímero e/ou oligômero, pode ser contatada com um álcool para desativar o sistema catalisador ativo. Qualquer álcool que seja solúvel na corrente efluente do reator pode ser usado. Como aqui usado, o termo "álcool" inclui monoálcoois, diois, e poliois. O álcool pode ser selecionado por seu ponto de ebulição, peso molecular, ou que não faça azeotropos com o produto do monômero de olefina. Em algumas personificações

da invenção, o álcool possui ponto de ebulição diferente do produto de olefina na corrente efluente do reator. Em um processo exemplar, onde o sistema catalisador é usado para trimerizar etileno para 1-hexeno, um álcool com seis ou mais átomos de carbono por molécula pode ser usado. Em uma personificação, o álcool pode ser um C4 a C30, C4 a C20, ou C4 a C12. Tais álcoois são facilmente removíveis do produto de olefina 1-hexeno. Exemplos de álcoois incluem, sem limitação, 1-hexanol, 2-hexanol, 3-hexanol, 2-etil-hexanol, 1-heptanol, 2-heptanol, 3-heptanol, 4-heptanol, 2-metil-3-heptanol, 1-octanol, 2-octanol, 3-octanol, 4-octanol, 7-metil-2-decanol, 1-decanol, 2-decanol, 3-decanol, 4-decanol, 5-decanol, 2-etil-1-decanol, e suas misturas. Em uma personificação, o álcool pode ser 2-etil-1-hexanol.

Alternativamente, um diol ou poliol de baixo peso molecular, por exemplo, etileno glicol, pode ser usado como agente de desativação do catalisador. Diois e poliois comumente possuem pontos de ebulição bem mais altos do que monoálcoois de peso molecular comparável, e, assim, podem ser separados mais facilmente do 1-hexeno.

O álcool é adicionado à corrente efluente do reator em quantidade suficiente para dissipar e/ou matar o sistema catalisador para inibir, ou impedir: (1) produção de sólidos indesejáveis, ex., polímero; e/ou (2) degradação da pureza do produto devido à isomerização, no processo de separação do produto.

Após o sistema catalisador ter sido desativado, produtos de olefinas, como, por exemplo, 1-hexeno, podem ser removidos. Qualquer processo de remoção pode ser usado, incluindo, por exemplo, destilação.

A Fig. 4 é um exemplo de processo de oligomerização 60. Uma solução precursora de metal (precursor de metal diluído em solvente de olefina) é recebido a um sistema alimentador 62, como representado pela seta 30.Outros materiais de matéria-prima 64 também são recebidos no sistema alimentador 62. No sistema alimentador 62, a solução precursora de metal é manuseada e combinada com outros compostos para formar um sistema catalisador. O sistema catalisador, assim como outros materiais de matéria-prima, pode ser adicionado a um reator de oligomerização em um sistema de reator 66, como geralmente representado pela seta 68. Um sistema de purificação 70 pode receber um efluente do reator 72 para isolar o produto do oligômero 74. Novamente, pra uma discussão de processos de oligomerização exemplares aplicáveis, ver a Publicação de Aplicação de Patente dos EUA N° 2002/0182124, e Aplicação de Patente dos EUA Publicação N° 2004/0236163, ambas as quais são aqui incorporadas por referência em sua totalidade para todos os fins.

Visão Geral da Produção de Poliolefinas

Na produção da poliolefina, o reator de polimerização, que polimeriza o monômero em poliolefina, e o extrusor, que converte a poliolefina em pellets de poliolefina, é tipicamente contínuo. Porém, uma variedade de sistemas contínuos e em lote pode ser empregada através do processo de poliolefina. Um exemplo da capacidade nominal de uma usina típica de poliolefina é de 900-1200 milhões de libras de poliolefina produzidas por ano. Taxas exemplares de design por hora são aproximadamente 85.000 a 150.000 libras de poliolefina polimerizada por hora, e 145.000 a 165.000

libras de poliolefina extrusada por hora. Futuros reatores podem produzir até 280.000 a 320.000 libras de poliolefina polimerizada por hora. Um benefício dos grandes reatores pode ser menores custos de unidade por unidade de massa, como libras, de poliolefina, não só para investimento de capital para construir o reator, mas também para custos fixo e custos operacionais para manter e operar o reator de voltas, e assim por diante. Porém, para fornecer matérias primas, como o comonômero trimer discutido aqui, a uma taxa suficiente para manter estas taxas de produção, pode ser difícil. As técnicas para envio do catalisador aqui revelado podem melhorar a eficiência, e diminuir o custo, destes processos.

Um sistema de fabricação 36 que pode ser usado para produzir poliolefinas, como um copolímero de polietileno de copolímero de polipropileno, por exemplo, usando os trimers discutidos aqui, é mostrado no diagrama de bloco da Fig. 5. Vários fornecedores 150 podem fornecer matérias-primas para o reator 152 para o sistema de fabricação 36 através de encanamentos, caminhões, cilindros, tambores, e assim por diante. Os fornecedores 150 podem incluir instalações off-site e/ouu on-site, como , por exemplo, usinas de olefinas, refinarias, usinas de catalisadores, e similares, e podem incluir o processo de reator de trimerização 36 da presente revelação. Exemplos de possíveis matérias-primas 152 incluem monômeros de olefina (como etileno e propileno), e comonômeros (como os trimers aqui discutidos), diluentes (como propano, isobutano, n-hexano, e n-heptano), agentes de transferência em cadeia (como hidrogênio), catalisadores (como catalisadores de Ziegler, catalisadores Ziegler-

Natta, catalisadores de crômio e catalisadores de metaloceno), co-catalisadores (como trietilalumínio alquil, trietilboro, e metil aluminoxano), e outros aditivos. No caso do monômero do etileno, exemplos de matérias-primas para etileno podem ser fornecidos a aproximadamente 800-1450 libras por polegada quadrada (psi) (5,51 a 10,0MPa) a 45-65°F (7,22 a 18,33°C). Exemplos de matérias-primas de hidrogênio também podem ser fornecidos por encanamentos, mas a aproximadamente 900-1000 psi (6,2 a 10,00MPa) a 90-110°F (32,22 a 43,3°C). É claro, uma variedade de condições de fornecimento podem existir para o etileno, hidrogênio e outras matérias-primas 152.

Sistema de Alimentação

Os fornecedores 150 tipicamente fornecem matérias-primas 152 a um sistema de alimentação do reator 154, onde as matérias-primas 152 podem ser armazenadas, como um armazenamento de monômero, e tanques de alimentação, vasilhas de diluentes, tanques de catalisadore, cilindros de co-catalisadores e tanques, e assim por diante. No sistema de alimentação 154, as matérias-primas 152 podem ser tratadas ou processadas antes da sua introdução como alimentadoras 156 nos reatores de polimerização. Por exemplo, matérias-primas 152, como monômero, comonômero, e diluente, podem ser enviadas através de leitos de tratamento (como peneiras moleculares, alumínio, etc.) para remover venenos do catalisador. Tais venenos do catalisador podem incluir, por exemplo, água, oxigênio, monóxido de carbono, dióxido de carbono, e compostos orgânicos contendo enxofre, oxigênio, ou halogênios. O monômero de olefina e comonômeros podem ser líquidos, gasosos ou um fluido

supercrítico, dependendo do tipo de reator sendo alimentado. Da mesma forma, deve-se notar que tipicamente apenas uma quantidade relativamente pequena de diluente maquiador fresco como matéria-prima 152 é utilizado, com a maioria do diluente alimentado ao reator de polimerização recuperado do efluente do reator.

O sistema de alimentação 154 pode preparar ou condicionar outras matérias-primas 152, como catalisadores, para adição aos reatores de polimerização. Por exemplo, um catalisador pode ser ativado e então misturado com diluente ou óleo mineral em tanques de preparação de catalisador para um fornecimento subsequente ao reator de polimerização. Além disso, o sistema de alimentação 154 tipicamente fornece medição e controle da taxa de adição das matérias-primas 152 no reator de polimerização para manter a estabilidade do reator desejada para atingir as propriedades desejadas de poliolefina ou taxa de produção. Por exemplo, um medidor de fluxo pode ser usado para medir o fluxo de etileno ao reator. Medidores de fluxo que podem ser usados incluem medidores de orifício ou medidores de fluxo em massa (como medidores Coriolis disponíveis de MicroMotion, Inc. de Boulder, Colorado).

Durante a operação, o sistema alimentador 154 também pode armazenar, tratar, e medir o efluente recuperado do reator para reciclar para o reator. Sem dúvida, operações no sistema alimentador 154 geralmente recebem matérias-primas 152 e correntes efluentes de reator recuperadas. No total, as matérias-primas 152 e efluente de reator recuperado são processadas no sistema alimentador 154 e alimentadas como correntes de alimentação 156 ao sistema

reator 158.

Sistema Reator

O sistema reator 158 pode incluir um ou mais vasilhames do reator, como reatores de fase líquida ou fase gasosa, ou uma combinação de reatores de fase líquida e gasosa. Se múltiplos reatores criarem o sistema reator 158, os reatores podem ser arranjados em série, em paralelo, ou em qualquer outra combinação ou configuração adequada. Um dos conhecedores da tecnologia reconhecerá que os reatores podem ser operados em diferentes condições para criar produtos finais que são uma combinação de polímeros dos diferentes reatores e, assim, produzem novas ou melhores propriedades de produtos finais. Nos vasilhames do reator de polimerização, um ou mais monômeros de olefina são polimerizados para formar um produto incluindo particulados de polímeros, tipicamente chamados penugens ou grânulos. A penugem pode possuir uma ou mais propriedades mecânicas, de derretimento, físicas, e/ou reológicas de interesse, como densidade, índice de derretimento (MI), taxa de fluxo de derretimento (MFR), conteúdo de copolímero ou comonômero, módulo e cristalinidade. As condições de reação, como temperatura, pressão, taxa de fluxo, agitação mecânica, impulsão do produto, concentrações dos componentes, taxa de produção de polímeros, e assim por diante, podem ser selecionadas para atingir as propriedades de penugem desejadas.

Além de um ou mais monômeros de olefina, um catalisador que facilita a polimerização do monômero é tipicamente adicionado ao reator. O catalisador pode ser uma partícula suspensa no meio fluido dentro do reator. Em

geral, catalisadores de Ziegler, catalisadores Ziegler-Natta, catalisadores com base de cromo, metalocenos, e outros catalisadores de poliolefinas bem conhecidos, assim como co-catalisadores, podem ser usados. Um exemplo de tal catalisador é um catalisador de Ziegler contendo titânio tetravalente em um suporte de sílica. Outro exemplo é um catalisador de metaloceno em um suporte sulfatado de sílica-alumínio.

Além disso, diluente pode ser alimentado no reator, tipicamente um reator de fase líquida. Como previamente mencionado, o diluente pode ser um hidrocarbono inerte que é líquido em condições de reação, como isobutano, propano, n-pentano, i-pentano, neopentano, n-hexano, ciclohexano, ciclopentano, metilciclopentano, etilciclohexano, e similares. Novamente, um propósito do diluente é geralmente suspender as partículas do catalisador e polímero dentro do reator (ex., na circulação da massa do polímero em um reator de voltas).

Um dispositivo de motivo pode estar presente dentro do reator no sistema do reator 158. Por exemplo, dentro de um reator de fase líquida, como um reator de voltas em massa, um impulsor pode criar uma zona de mistura turbulenta dentro do meio fluido. O impulsor pode ser liderado por um motor para impulsionar o meio fluido assim como qualquer catalisador, penugem de poliolefina, ou outros particulados sólidos suspensos dentro do meio fluido, através da volta fechada do reator.

Recuperação de Diluente/Monômero, Tratamento e Reciclagem

A descarga 160 do sistema de reator 158 pode incluir a

penugem de polímero, assim como componentes não-polímeros, como diluente, monômero e comonômero não reagidos, e catalisador residual. A descarga 160 pode ser subsequentemente processada, como por sistema de recuperação de diluente/monômero 162, para separar componentes não-polímeros 164, como diluente e monômero não reagido, da penugem de polímero 166. O sistema de recuperação de diluente/monômero com uma compressão de reciclagem associada pode eliminar esta etapa do processo usando apenas um ponto de alta pressão.

Com ou sem o ponto de baixa pressão, os componentes recuperados de não-polímero não tratados 164 podem ser ainda processados, como pelo sistema de fracionação 168, para remover componentes leves e pesados indesejáveis. Correntes do produto fracionado 170 podem então ser retornadas ao sistema reator 158 através do sistema de alimentação 154. Por outro lado, os componentes não-polímeros 164 podem ser mais diretamente reciclados para o sistema de alimentação 154 (como indicado pelo número de referência 172), ultrapassando o sistema de fracionação 168, e, assim, evitando o consumo de energia do sistema de fracionação 168. Sem dúvida, em certas personificações, até 80-95% do diluente descarregado do reator ultrapassa o sistema de fracionação a caminho do reator de polimerização.

A penugem de polímero 166 pode ser ainda processada dentro do sistema de recuperação de diluente/monômero 162 e no sistema de extrusão/descarga 174 para prepará-la para envio, tipicamente como pellets 176, para consumidores 178. Embora não ilustrados, grânulos de polímeros no sistema de

recuperação de diluente/monômero 1625, tipicamente contendo catalisador residual ativo, podem ser retornados ao sistema reator 158 para mais polimerização, como em um tipo diferente de reator ou sob condições de reação diferentes. A polimerização e porções de recuperação de diluentes do processo de fabricação da poliolefina 36 podem ser chamadas de extremidade "úmida" 180 ou lado de "reação" do processo 36, e a extrusão/descarga 174 do processo de poliolefina 36 pode ser chamada de extremidade "seca" 182 ou lado de "terminação" do processo de poliolefina 36.

A penugem do polímero 166 pode ser transportada da extremidade úmida 180 para o lado de terminação 182 por um impulsor ou outra força elétrica-mecânica. Alternativamente, a pressão do processo do sistema de recuperação do diluente/monômero 162 pode ser utilizada para transportar ou levar a penugem de polímero 166 da extremidade úmida 180 para o lado de terminação 182. Nesta técnica, a operação da extremidade úmida 180 é mais diretamente acoplada ao lado de terminação 182. Tal acoplagem direta ou "íntima" de operação pode reduzir a necessidade para tempo de processo de residência da penugem de polímero 166. Assim, o número de vasilhames de armazenamento de penugem intermediários (ex., silos) e sistemas associados de impulsor/compressor e consumo elétrico podem ser reduzidos.

Outras Correntes de Alimentação

Reciclar diluentes (ex., propano ou isobutano) com monômero acoplado pode ser devolvido do sistema de recuperação de diluentes/monômeros 162 (ex., correspondendo à corrente 172 da Fig. 5) e enviado para o reator de

polimerização. A quantidade de monômero acoplado pode variar, dependendo da eficiência da polimerização. Por exemplo, a eficiência de incorporação relativamente baixa do 1-hexeno da trimerização do etileno pode aumentar a quantidade acoplada na corrente do diluente de reciclagem. No exemplo de reciclagem "direta" ao reator, o diluente reciclado pode ser resfriado e passado através de um grande pote para pesados, onde componentes pesados são removidos de uma descarga do fundo e enviados através de uma bomba centrífuga, por exemplo, como alimentados ao sistema de fracionamento 168. A parte superior do pote pode ser ainda resfriado em troca de calor e coletado em um tanque de diluente máximo para reciclagem para alimentar o reator. Abaixo, uma bomba centrífuga pode fornecer o diluente através de tratadores de diluentes de reciclagem a um reator de massa com volta. Deve-se notar que uma quantidade relativamente pequena de diluente fresco (não ilustrado) pode ser adicionada no sistema de fracionamento 168, por exemplo, para compensar as perdas de diluentes no processo de manufatura 36. Além disso, comonômeros (ex., 1-hexeno) podem ser adicionados em vários pontos do circuito de diluente de reciclagem para adição ao reator.

Sistema de Extrusão/Descarregamento

No sistema de extrusão/descarregamento 174, a penugem do polímero 166 é tipicamente extrusada para produzir pellets de polímeros 176 com as características mecânicas, físicas e de derretimento desejadas. A alimentação do extrusor pode incluir aditivos, como inibidores de UV, melhoradores de fluxo, e peróxidos, entre outros, que são adicionados à penugem de polímeros 166 para fornecer as

características desejadas para os pellets de polímero extrusado 176. Um extrusor/pelletizador recebe o extrusado, incluindo um ou mais produtos da penugem 166 e quaisquer aditivos que foram adicionados. O extrusor/pelletizador aquece e derrete o extrusado que então pode ser extrusado através de um pelletizador sob pressão para formar pellets de poliolefinas. Tais pellests são tipicamente resfriados em um sistema de água colocado próximo da descarga do pelletizador. Os pellets podem ser transportados do pelletizador para a área de descarregamento usando um impulsor, ou ser diretamente carregados pela água resfriadora de pellets para a área de descarregamento.

Em geral, os pellets de polímero de poliolefinas 176 podem então ser transportados para uma área de descarregamento de produtos onde os pellets 176 podem ser armazenados, misturados a outros pellets, e/ou carregados em vagões, caminhões, sacos, e assim por diante, para distribuição aos consumidores 178. No caso do polietileno, os pellets 176 enviados aos consumidores 178 podem incluir polietileno de baixa densidade linear (LLDPE), polietileno de média densidade (MDPE), polietileno de alta densidade (HDPE), e polietileno melhorado. Os vários tipos e graus de pellets de polietileno 176 podem ser comercializados, por exemplo, sob os nomes comerciais Marlex® polyethylene ou MarFlex™ polyethylene da Chevron Phillips Chemical Company, LP, of The Woodlands, Texas, EUA.

Consumidores, Aplicações, e Utilizações

Os pellets de poliolefina (ex., polietileno) 176 podem ser usados na fabricação de uma variedade de produtos, componentes, itens para a casa e outros itens, incluindo

adesivos (ex., aplicações de adesivos a quente), cabeamento e fiação elétrica, filmes agrícolas, filmes encolhíveis, filmes esticáveis, filmes para embalagem de alimentos, embalagem flexível de alimentos, recipientes para leite, embalagem para alimentos congelados, sacos de lixo e para latas de lixo, sacolas de supermercado, sacos para trabalhos pesados, garrafas plásticas, equipamento de segurança, revestimento, brinquedos, e uma variedade de recipientes e produtos plásticos. Além disso, deve-se enfatizar que as poliolefinas além do polietileno, tais como o polipropileno, podem formar tais componentes e produtos através dos processos discutidos abaixo.

Por último, os produtos e componentes formados de pellets de poliolefina (ex., polietileno) 176, podem ainda ser processados e montados para distribuição e venda para o consumidor. Por exemplo, um barco moldado pode ser customizado para venda ao consumidor, ou um encanamento pode ser montado e enterrado para distribuição e venda de gás natural. Para formar produtos finais ou componentes, os pellets 176 geralmente são sujeitos a mais processamento, como moldagem de sopro, moldagem de injeção, moldagem rotacional, filme soprado, filme moldado, extrusão (ex., extrusão em folha, canos e extrusão corrugada, extrusão de revestimento/laminação, etc.) e assim por diante.

A moldagem por sopro é um processo usado para produzir peças plásticas ocas. O processo tipicamente emprega equipamentos de moldagem de sopro, como máquinas de parafusamento recíproco, máquinas de cabeçotes acumuladores, e assim por diante. O processo de moldagem por sopro pode ser customizado para satisfazer as

necessidades do consumidor, e para fabricar produtos que variam de garrafas plásticas de leite a tanques de combustível automotivos aqui citados. Da mesma forma, em moldagem de injeção, produtos e componentes podem ser moldados para uma ampla variedade de aplicações, incluindo recipientes, embalagems para alimentos e produtos químicos, brinquedos, automotivos, caixas, tampas e fechamentos, para citar alguns.

Os processos de extrusão também podem ser usados. O cano de polietileno, por exemplo, pode ser extrusado de pellets de polietileno e usado em uma variedade de aplicativos devido à sua resistência química, relativa facilidade de instalação, durabilidade e vantagens econômicas, e similares. Sem dúvida, o encanamento de polietileno plástico alcançou o uso significante para ductos de água, distribuição de gás, esgotos sanitários e bocas-de-lobo, encanamento de interiores, ductos elétricos, ductos de energia e comunicação, encanamento de água gelada, e poços, para citar algumas aplicações. Em particular, o polietileno de alta densidade (HDPE), que geralmente constitui o maior volume do grupo de poliolefinas de plásticos usados para encanamentos, é forte, resistente a abrasões, e flexível (mesmo a temperaturas abaixo de zero). Além disso, o encanamento de HDPE pode ser feito em variações de tamanho de tubos de diâmetros pequenos a canos com mais de 2 metros de diâmetro. Em geral, pellets de polietileno podem ser fornecidos para mercados de encanamento de pressão, como na distribuição de gás natural, e para mercados de encanamento de não-pressão, como para ductos e encanamento corrugado.

A moldagem rotacional é um processo de alta temperatura, baixa pressão, usado para formar partes ocas através da aplicação de calor a moldes rotacionados biaxialmente. Resinas de polietileno geralmente aplicáveis neste processo são as resinas que fluem em conjunto na ausência de pressão quando derretidas para formar uma parte sem bolhas, como certas resinas Marlex® HDPE e MDPE. Além disso, as resinas de polietileno adequadas para moldagem rotacional podem exibir forte impacto desejável a baixas temperaturas, boas propriedades de suporte a pesos, e boa estabilidade ultravioleta (UV). De acordo, aplicações, para resinas Marlex® moldadas rotacionalmente incluem tanques agrícolas, tanques químicos industriais, tanques para armazenamento de água potável, recipientes para dejetos industriais, equipamento recreativo, produtos marítimos, e muito mais.

A extrusão em folhas é uma técnica para fazer folhas lisas de plástico a partir de uma variedade de resinas de polietileno (pellets 176). As folhas relativamente finas são geralmente termoformadas em aplicações de embalagem como copos de bebidas, recipientes para frios, bandejas para frutas, recipientes para lenços umedecidos e potes de margarina. Outros mercados para extrusão em folha de poliolefinas incluem aqueles que utilizam folhas relativamente mais espessas para aplicações industriais e recreativas, como revestimentos de caçambas, pallets, bagageiros automotivos, equipamentos para playground, e barcos. Um terceiro uso para folha extrusada, por exemplo, está em geomembranas, onde o material de polietileno de folha lisa é moldado em grandes sistemas de contenção para

aplicações de mineração e descarte de dejetos municipais.

O processo de filme por sopro é um sistema de conversão relativamente diverso usado para o polietileno. A Sociedade Americana de Testes e Materiais (ASTM) define os filmes como menos de 0,254 milímetros de espessura. Porém, o processo de filme por sopro pode produzir materiais espessos de 0,5 milímetros, ou mais. Além disso, a moldagem por sopro pode ser usada em conjunto com tecnologias de coextrusão de monocamadas e/ou multicamadas para produzir numerosos produtos, como garrafas rotuladas. As propriedades vantajosas dos produtos produzidos pelo processo de filme por sopro podem incluir clareza, força, rasgabilidade, propriedades ópticas, e resistência, para dizer algumas.

O processo de filme em molde pode diferir do processo de filme por sopro através das capacidades de resfriamento rápido e orientação virtual unidirecional. Estas características permitem uma linha de filme em molde, por exemplo, para operar a taxas de produção maiores enquanto produz benefícios ópticos. Aplicações em alimentos e embalagem para varejo se beneficiam destas forças. Finalmente, pellets de poliolefinas também podem ser fornecidos para revestimento de extrusão e indústria de laminação.

Usando qualquer tipo de extrusão de filme, polietileno linear de baixa densidade, por exemplo, pode ser extrusado de pellets de resina de polietileno e usado em uma variedade de aplicativos devido à sua flexibilidade, resistência química, durabilidade, processabilidade, vantagens econômicas, e similares. Tais aplicações podem

incluir filmes esticáveis para materiais de palletização, embalagem para frutas e vegetais recém cortados, embalagem encolhível, e outras embalagens de produtos. Filmes feitos de polietileno de baixa densidade linear alcançaram sucesso significante em aplicações incomuns, como geomembranas. Uma geomembrana pode ser usada para isolar um poço de armazenamento, como para um aterro ou poço de esgoto, do terreno ao redor, e assim proteger a água subterrânea da contaminação. Outras aplicações podem incluir bolsas para vestuário, filmes para panificadoras, revestimentos industriais, e similares.

Exemplo de Substituição de Diluentes na Produção da Solução do Precursor do Metal

Eficácia na Produção do 1-Hexeno

O efeito de substituir etil benzeno como diluente para a solução de precursor de metal foi testado usando 1-deceno (ponto de fusão = 47°C) e 1-dodeceno (ponto de fusçai = 77°C). Ciclohexano foi usado como comparação e etilbenzeno foi usado como controle. Para formar a solução precursora do catalisador, uma composição de pasta de crômio (III) tris (2-etilhexanoato) (Cr(EH)3) foi misturada em cada solvente a uma concentração de 7,30 por peso. % do crômio no respectivo solvente.

As soluções resultantes precursoras do crômio foram usadas para fazer sistemas catalizadores. O catalisador S1H foi preparado em uma caixa a seco. 15,00 g de etilbenzeno seco, sem gás, foram adicionados a um frasco volumétrico seco de 100 mL. A este frasco, adicionou-se 12,08 g de trietilalumínio puro (TEA) e 9,27 g de cloreto de dietilalumínio puro (DEAC). Os conteúdos foram misturados e

permitidos descansar por 15 minutos. Então, 2,74 g de 2,5-dimetilpirrol foram adicionados. Em outro frasco, 4,76 g de crômio (III) 2-etilhexanoato em pasta (10,5% Cr) foi dissolvido em 2,38 g de etilbenzeno. A solução de crômio foi adicionada à solução de etilbenzeno/alquilalumínio em um frasco volumétrico. O volume foi trazido a 100 mL por adição de etilbenzeno. O catalisador possui uma concentração de 5 mg Cr/mL.

Os sistemas catalisadores foram então testados em reações de trimerização de etileno para determinar os efeitos do diluente da reação de trimerização. Os resultados obtidos são apresentados na Tabela 1.

TABELA 1: Propriedades Catalisadoras usando Diferentes Diluentes[1] Cr(EH)3

Diluente	Seletivida	Pureza C6	Produtividade
1-deceno	93.22	98.89	55,543
1-deceno	92.21	98.85	58,603
1-dodeceno	94.00	99.14	53,092
1-dodeceno	93.29	99.01	56,760
ciclohexano	93.87	99.07	49,252
ciclohexano	93.67	99.06	51,982
etilbenzeno	92.32	98.66	58,645
etilbenzeno	92.52	98.74	54,742

[1] Condições: reator de lote 1 L; 115-117 °C; 50 psig (0,34 MPa) H_2 adicionados; 850 psig (5,86MPa) de consumo de etileno sob demanda; 30 minutos de tempo de execução; 0,5 mL de catalisador (5 mg Cr/mL); e 450 mL de ciclohexano.

Como visto na Tabela 1, as produtividades dos sistemas catalisadores feitos com os diluentes Cr(EH)3 1-deceno, 1-dodeceno, e etilbenzeno foram similares. Porém, o

ciclohexano, o único hidrocarbono saturado testado, produziu um sistema catalisador com produtividade diminuída.

Para os sistemas catalisadores, a seletividade e pureza do 1-hexeno podem geralmente ir ao contrário da produtividade, p.ex., quanto maior a produtividade, menor a seletividade e a pureza. Esta tendência pode ser vista ao comparar dados obtidos de testes feitos com o mesmo catalisador e sistemas de solventes catalisadores. Porém, parece haver diferenças de seletividade entre solventes precursores de metal que não podem apenas ser atribuídos a produtividades diferentes.

Como um exemplo de diferenças de seletividade que podem estar presentes, a seletividade do 1-hexeno melhorou em 1% quando 1-dodeceno foi usado como solvente precursor do metal versus etilbenzeno como o solvente precursor de metal para testes com produtividades similares. Isto pode ser ainda ilustrado por uma comparação dos resultados da trimerização para precursores de metal diluídos em 1-deceno quando comparados com os diluídos em 1-dodeceno. Embora os sistemas catalisadores produzidos usando o precursor de metal diluído em 1-deceno possam ser mais ativos do que os sistemas catalisadores produzidos usando o precursor de metal diluído em outro solvente, os sistemas catalisadores possuem menor seletividade do que os sistemas catalisadores produzidos usando o precursor do metal diluído em 1-dodeceno ou ciclohexano. Além disso, enquanto a baixa produtividade dos sistemas catalisadores produzidos usando o precursor de metal diluído com ciclohexano possa fornecer um valor de seletividade correspondentemente maior, a

produtividade foi pior do que para os sistemas catalisadores produzidos usando o precursor de metal diluído em outros solventes. A baixa produtividade para os sistemas catalisadores produzidos usando o precursor de metal diluente ciclohexano pode ser devido a alguma degradação do sistema catalisador durante a ativação, uma vez que solventes olefínicos e aromáticos podem ajudar a estabilizar o catalisador.

Um aumento da seletividade para os sistemas catalisadores produzidos usando o precursor de metal diluente 1-dodeceno pode representar uma melhora substancial no processo. Por exemplo, um aumento de 1% na seletividade em relação à produção de 1-hexeno pode fornecer uma redução de 15% em subprodutos de cadeia mais longa. De acordo, uma unidade de produção comercial usando os sistemas catalisadores produzidos usando o precursor de metal diluente 1-dodeceno pode ter um baixo custo operacional e uma alta produção de 1-hexeno.

A seletividade melhorada pode ser vista mais claramente na Tabela 2, que lista a porcentagem dos vários comprimentos de cadeia de carbono nos produtos das reações da Tabela 1. A alta seletividade dos sistemas catalisadores produzidos usando o precursor de metal diluente 1-dodeceno pode ser devido a uma diminuição na formação de C10 (como visto na Tabela 2). A formação de números maiores de carbono, como C12, C14, C16, etc., também é diminuída devido à baixa produção de C10. Sob estas condições, a quantidade do diluente C12 representa menos de 0,01% do etileno total convertido e não contribui para as diferenças de distribuição do produto. Enquanto é incerto como a

mudança nos diluentes de precursor de metal podem melhorar a seletividade do 1-hexeno, e não se limitando à teoria, acredita-se que a fraca habilidade de coordenação da metade alqueno pode modificar a etapa de ativação do catalisador.

TABELA 2: Seletividade do Número de Carbonos do Catalisador

Diluente	C6	C8	C10	C12	C14	C16	C18
1-deceno	93.2	0.47	5.64	0.17	0.25	0.14	0.12
1-deceno	92.21	0.47	6.56	0.19	0.28	0.16	0.14
1-dodeceno	94.00	0.49	4.81	0.21	0.17	0.17	0.16
1-dodeceno	93.29	0.53	5.34	0.25	0.24	0.20	0.17
ciclohexano	93.87	0.48	4.95	0.18	0.21	0.17	0.15
ciclohexano	93.67	0.51	5.04	0.21	0.23	0.19	0.16
etilbenzeno	92.32	0.49	6.34	0.21	0.33	0.18	0.15
etilbenzeno	92.52	0.45	6.26	0.18	0.31	0.15	0.13

Propriedades de Solução de Diluente Cr(EH)3

Além da eficácia do sistema catalisador produzido usando o precursor de crômio diluído em etil benzeno, ciclohexano, 1-deceno e 1-dodeceno para produzir 1-hexeno, ou outros trimers, as propriedades da solução do precursor do crômio foram testadas. As propriedades da solução afetam a habilidade da usina de manusear a solução precursora de crômio, p.ex., soluções de alta viscosidade não podem ser bombeadas tão facilmente. A viscosidade da solução precursora de crômio pode variar devido a um número de fatores, incluindo temperatura, concentração de crômio, conteúdo de ácidos livres, e diluente. Geralmente, a viscosidade da solução precursora de crômio aumenta com a substituição do 1-deceno ou 1-dodeceno por etilbenzeno como diluente precursor do crômio, como visto na Tabela 3. Também observou-se que soluções de 1-dodeceno possuem

maiores viscosidades do que soluções de 1-deceno, como mostrado na Tabela 3 e Fig. 6.

Quando a solução precursora de metal preparada pelo método atual foi diluída a 7,25% em peso de Cr com 1-deceno e 1-dodeceno como diluentes, as viscosidades obtidas foram geralmente muito altas para serem operáveis na usina em temperaturas ambientes mais baixas, ex., maior do que 300 centistokes. De acordo, a solução foi diluída a uma concentração de 6,25 em peso. A % do crômio em cada um dos solventes e a viscosidade desta solução foi testada com os resultados mostrados na Tabela 4.

TABELA 3: Viscosidades Dependentes da Temperatura (em centistokes) de 7,25 em peso de Soluções[1,2] em % de Cr

	Solução			Pasta		
Temp (°C)	**EB**	**1-deceno**	**1-dodeceno**	**EB**	**1-deceno**	**1-dodeceno**
4	233.3	454.0	698.4	674.8	1,334	2,301
20	86.6	158.6	243.7	233.0	465.0	760.5
40	31.1	53.7	77.7	64.9	139.2	215.1

[1] Soluções são diluídas a 7,25 em peso de % de crômio no respectivo solvente.

[2] Dados graficamente representados na Fig. 6.

TABELA 4: Viscosidades Dependentes da Temperatura (em centistokes) de 6.30 em peso de Soluções[1,2] em % de Cr

Soluções[1,2]

Temp (°C)	**EB**	**1-deceno**	**1-dodeceno**
4	80.6	160.2	282.8
20	28.3	61.4	105.9
40	31.2	22.5	36.4

[1] Dados graficamente representados na Fig. 7.

[2] Usando pasta formadora de precursor de metal.

Os resultados das determinações de viscosidade usando o método atual de formação da solução precursora de metal, como apresentados nas Tabelas 3 e 4, são graficamente ilustradas nas Figs. 6 e 7. Nestas duas figuras, a viscosidade (em centistokes, cSt) é organizada no eixo-y 184 e a temperatura (em °C) é organizada no eixo-x 186. Em ambos os casos, o uso de 1-dodeceno como solvente resulta em maior viscosidade, enquanto o uso de etilbenzeno (EB) resulta na menor viscosidade. Na Fig. 6, o gráfico 188 indica que a viscosidade máxima 190 obtida para uma solução de 7,30% em peso de crômio em 1-dodeceno a uma temperatura de 4°C é cerca de 700 cSt. Uma solução desta viscosidade pode geralmente ser difícil de bombear através de um ducto entre recipientes, e, assim, seria difícil de ser manuseada em uma usina. Em contraste, como visto no gráfico 192 da Fig. 7, a maior viscosidade 194 obtida para 6,30% em peso de crômio em 1-dodeceno é menos de 300 cSt, resultando em uma solução que seria mais fácil de manusear em uma usina.

Enquanto as técnicas aqui reveladas podem ser suscetíveis a várias modificações e formas alternativas, personificações específicas foram mostradas por meio de exemplos nos desenhos. Porém, deve-se compreender que as técnicas não pretendem ser limitadas às formas particulares reveladas. Ao invés, as técnicas englobam todas as modificações, equivalentes e alternativas que caem dentro do espírito e escopo das técnicas como definido pelas seguintes reivindicações em anexo.

REIVINDICAÇÕES

1. Composição **caracterizada** pelo fato de que compreende:

a) um precursor de catalisador de crômio, e

b) de 10% a 95% em peso de um diluente olefínico possuindo entre 6 a 18 átomos de carbono.

2. Composição, de acordo com a Reivindicação 1, **caracterizada** pelo fato de que a composição não compreende um composto metal alquil.

3. Composição, de acordo com a Reivindicação 1 ou 2, **caracterizada** pelo fato de que a composição compreende um composto contendo nitrogênio.

4. Composição, de acordo com qualquer uma das Reivindicações 1, 2 ou 3, **caracterizada** pelo fato de que a composição compreende de 18% a 80% em peso do diluente olefínico.

5. Composição, de acordo com qualquer uma das Reivindicações 1, 2, 3 ou 4, **caracterizada** pelo fato de que a composição compreende de 25 % a 55 % em peso do diluente olefínico.

6. Composição, de acordo com qualquer uma das Reivindicações 1, 2, 3, 4 ou 5, **caracterizada** pelo fato de que o precursor do catalisador de crômio é um composto organometálico de crômio (II) ou crômio (III).

7. Composição, de acordo com qualquer uma das Reivindicações 1, 2, 3, 4, 5 ou 6, **caracterizada** pelo fato de que o precursor do catalisador de crômio é um acetonato ou carboxilato de crômio (II) ou crômio (III).

8. Composição, de acordo com qualquer uma das Reivindicações 1, 2, 3, 4, 5, 6 ou 7, **caracterizada** pelo

fato de que o precursor do catalisador de crômio é um carboxilato de crômio (II) ou crômio (III) onde cada carboxilato é um carboxilato C4 a C19.

9. Composição, de acordo com qualquer uma das Reivindicações 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7 ou 8, **caracterizada** pelo fato de que o precursor do catalisador de crômio é crômio (III) 2-etilhexanoato.

10. Composição, de acordo com qualquer uma das Reivindicações 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8 ou 9, **caracterizada** pelo fato de que o diluente olefínico é uma alfa olefina.

11. Composição, de acordo com qualquer uma das Reivindicações 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 ou 10, **caracterizada** pelo fato de que o diluente olefínico é selecionado do grupo consistindo em 1-deceno, 1-dodeceno, 1-tetradeceno, e suas misturas.

12. Composição, de acordo com qualquer uma das Reivindicações 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10 ou 11, **caracterizada** pelo fato de que o diluente olefínico é 1-deceno ou 1-dodeceno.

13. Composição, de acordo com a Reivindicação 1, **caracterizada** pelo fato de que o precursor do catalisador de crômio é um crômio (III) carboxilato onde cada carboxilato é um carboxilato C4 a C19, o diluente olefínico consiste essencialmente em uma alfa olefina normal C10 a C14, e a composição compreende de 25% a 55% do diluente olefínico.

14. Sistema catalisador de oligomerização **caracterizado** pelo fato de que compreende a composição, de qualquer uma das Reivindicações 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12 ou 13.

15. Composição **caracterizada** pelo fato de que compreende:

a) um precursor de catalisador de crômio, e

b) um diluente olefínico possuindo entre 6 a 18 átomos de carbono, onde a taxa em peso do diluente para o átomo de crômio no precursor varia de 13:1 a 44:1.

16. Composição, de acordo com a Reivindicação 15, **caracterizada** pelo fato de que a composição não compreende um composto metal alquil.

17. Composição, de acordo com a Reivindicação 15 ou 16, **caracterizada** pelo fato de que a composição compreende um composto contendo nitrogênio.

18. Composição, de acordo com qualquer uma das Reivindicações 15, 16 ou 17, **caracterizada** pelo fato de que a taxa em peso do diluente orgânico para o átomo de crômio varia de 16:1 a 28:1.

19. Composição, de acordo com qualquer uma das Reivindicações 15, 16, 17 ou 18, **caracterizada** pelo fato de que o precursor do catalisador de crômio é um composto organometálico de crômio (II) ou crômio (III).

20. Composição, de acordo com qualquer uma das Reivindicações 15, 16, 17, 18 ou 19, **caracterizada** pelo fato de que o precursor do catalisador de crômio é um acetonato ou carboxilato de crômio (II) ou crômio (III).

21. Composição, de acordo com qualquer uma das Reivindicações 15, 16, 17, 18, 19 ou 20, **caracterizada** pelo fato de que o precursor do catalisador de crômio é um carboxilato de crômio (II) ou crômio (III) onde cada carboxilato é um carboxilato C4 a C19.

22. Composição, de acordo com qualquer uma das

Reivindicações 15, 16, 17, 18, 19, 20 ou 21, **caracterizada** pelo fato de que o precursor do catalisador de crômio é crômio (III) 2-etilhexanoato.

23. Composição, de acordo com qualquer uma das Reivindicações 15, 16, 17, 18, 19, 20, 21 ou 22, **caracterizada** pelo fato de que o diluente olefínico é uma alfa olefina.

24. Composição, de acordo com qualquer uma das Reivindicações 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20, 21, 22 ou 23, **caracterizada** pelo fato de que o diluente olefínico é selecionado do grupo consistindo em 15-deceno, 1-dodeceno, 1-tetradeceno, e suas misturas.

25. Composição, de acordo com qualquer uma das Reivindicações 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20, 21, 22, 23 ou 24, **caracterizada** pelo fato de que o diluente olefínico é 15-deceno ou 1-dodeceno.

26. Composição, de acordo com a Reivindicação 15, **caracterizada** pelo fato de que o precursor do catalisador de crômio é um crômio (III) carboxilato onde cada carboxilato é um carboxilato C4 a C19, o diluente olefínico consiste essencialmente em uma alfa olefina normal C10 a C14, e a taxa em peso do diluente olefínico para o átomo de crômio varia de 16:1 a 28:1.

27. Sistema catalisador de oligomerização **caracterizado** pelo fato de que compreende a Composição, de qualquer uma das Reivindicações 15, 16, 17, 18, 19, 20, 21, 22, 23, 24, 25 ou 26.

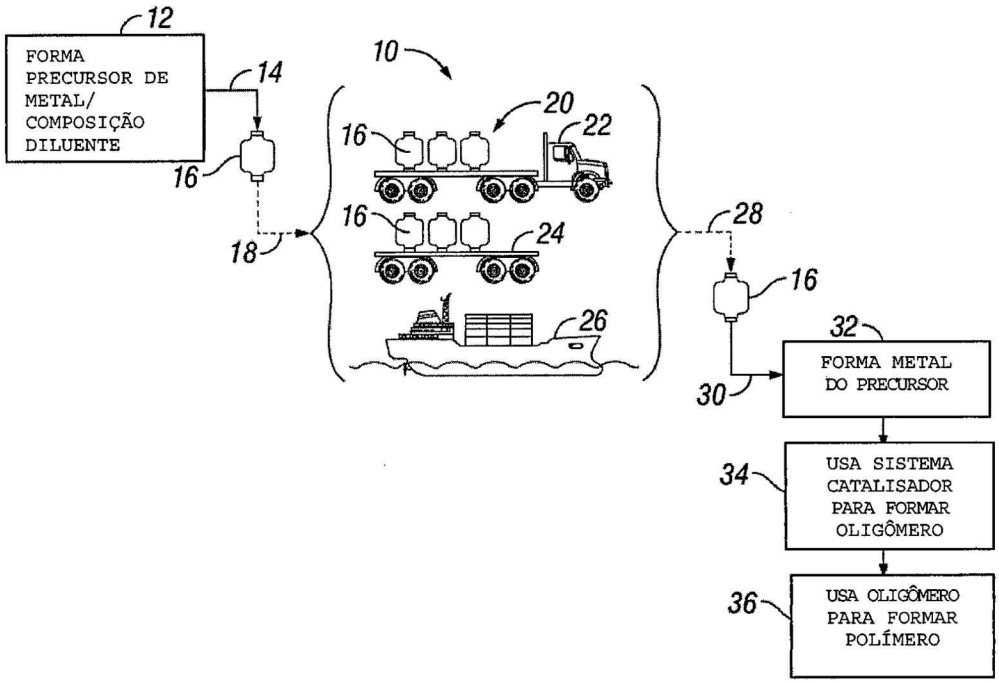

12
FORMA PRECURSOR DE METAL/ COMPOSIÇÃO DILUENTE
14
16
18
10
20
22
16
24
16
26
28
16
32
FORMA METAL DO PRECURSOR
30
34
USA SISTEMA CATALISADOR PARA FORMAR OLIGÔMERO
36
USA OLIGÔMERO PARA FORMAR POLÍMERO

FIG. 1

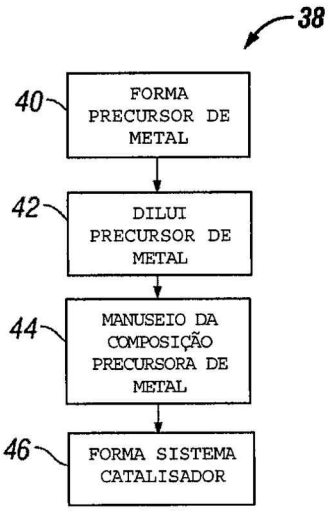

38
40
FORMA PRECURSOR DE METAL
42
DILUI PRECURSOR DE METAL
44
MANUSEIO DA COMPOSIÇÃO PRECURSORA DE METAL
46
FORMA SISTEMA CATALISADOR

FIG. 2

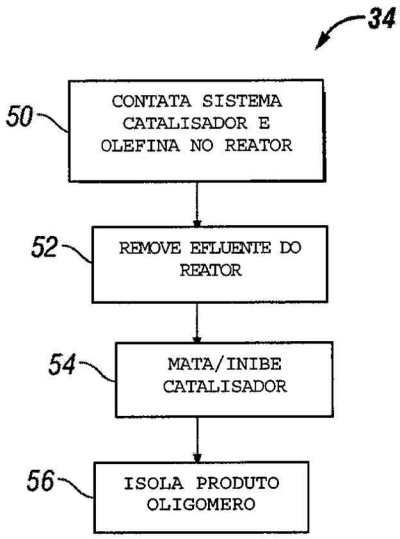

34
50
CONTATA SISTEMA CATALISADOR E OLEFINA NO REATOR
52
REMOVE EFLUENTE DO REATOR
54
MATA/INIBE CATALISADOR
56
ISOLA PRODUTO OLIGOMERO

FIG. 3

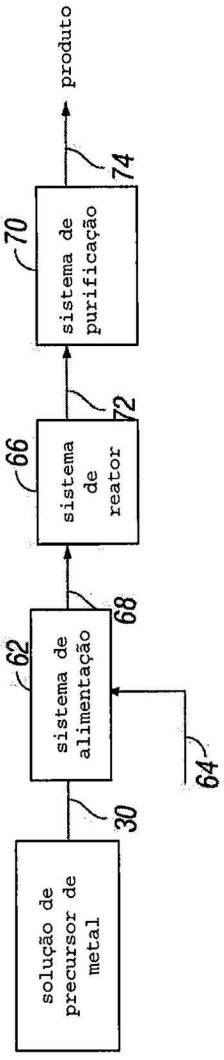

solução de precursor de metal
30
sistema de alimentação
62
68
64
sistema de reator
66
72
sistema de purificação
70
74
produto

FIG. 4

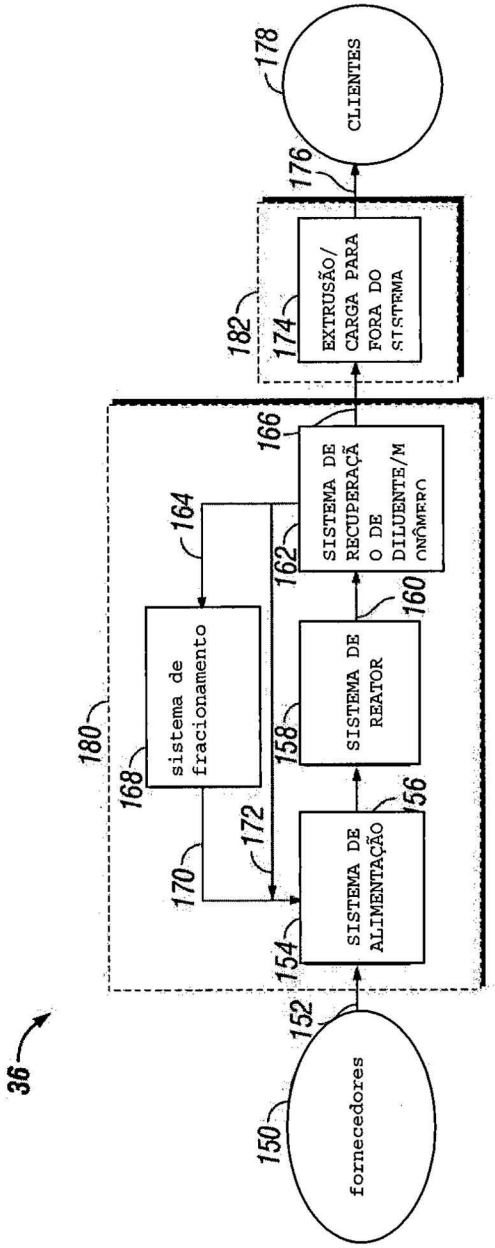

36
fornecedores
150
152
SISTEMA DE ALIMENTAÇÃO
154
156
SISTEMA DE REATOR
158
160
SISTEMA DE RECUPERAÇÃO DE DILUENTE/M
162
166
sistema de fracionamento
164
168
170
172
180
EXTRUSÃO/ CARGA PARA FORA DO SISTEMA
174
176
182
CLIENTES
178

FIG. 5

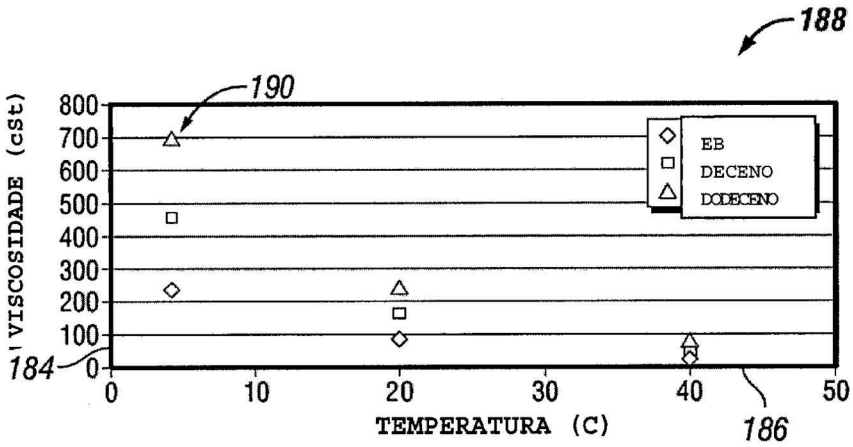

188
190
VISCOSIDADE (cSt)
800
700
600
500
400
300
200
100
0
184
0
10
20
30
40
50
TEMPERATURA (C)
186
EB
DECENO
DODECENO

FIG. 6

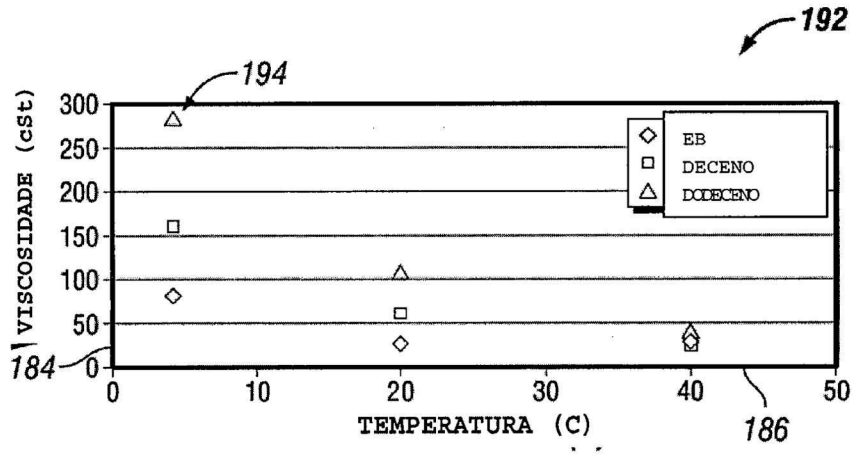

192
194
VISCOSIDADE (cSt)
300
250
200
150
100
50
0
184
0
10
20
30
40
50
TEMPERATURA (C)
186
EB
DECENO
DODECENO

FIG. 7

RESUMO

COMPOSIÇÕES E SISTEMAS CATALISADORES DE PRECURSORES DE METAL E DILUENTES OLEFÍNICOS

Um sistema e método para preparar e usar uma composição diluente de precursor de metal é descrito. A composição inclui um precursor de metal, e cerca de 18% a 80% em peso de um diluente olefínico possuindo entre 6 e 18 átomos de carbono. Tais composições podem ser usadas em sistemas catalisadores de oligomerização.