



REPÚBLICA FEDERATIVA DO BRASIL

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



CARTA PATENTE N.º PI 0409019-5

Patente de Invenção

O INSTITUTO NACIONAL DA PROPRIEDADE INDUSTRIAL concede a presente PATENTE, que outorga ao seu titular a propriedade da invenção caracterizada neste título, em todo o território nacional, garantindo os direitos dela decorrentes, previstos na legislação em vigor.

(21) Número do Depósito : PI 0409019-5

(22) Data do Depósito : 04/03/2004

(43) Data da Publicação do Pedido : 04/11/2004

(51) Classificação Internacional : C08F 110/02; C08F 4/69; C08F 2/34

(30) Prioridade Unionista : 28/03/2003 US 60/458,631

(54) Título : Processo para produzir polietileno com catalisadores baseados em cromo

(73) Titular : UNIVATION TECHNOLOGIES, LLC. Endereço: 5555 San Felipe, 19TH Floor, Houston, Texas 77056, Estados Unidos (US).

(72) Inventor : ROBERT J. JORGENSEN, Químico(a). Endereço: 38 Bunker Drive, Belle Mead, NJ 08502, Estados Unidos. Cidadania: Norte Americana.; KAREN E. BREETZ, Químico(a). Endereço: 1324 Airport Boulevard, Apartment 8, Morgantown, WV 26505, Estados Unidos. Cidadania: Norte Americana.; JOSE FERNANDO CEVALLOS-CANAU. Endereço: 1518 Coventry Lane, Charleston - WV 25314, Estados Unidos. Cidadania: Norte Americana.; DALE A. WRIGHT, Químico(a). Endereço: 2106 Kanawha Boulevard, Apartment 428 - Charleston, WV 25311, Estados Unidos. Cidadania: Norte Americana.; THOMAS E. SPRIGGS, Químico(a). Endereço: 5201 Villa Pike - Cross Lanes, WV 25313, Estados Unidos. Cidadania: Norte Americana.

Prazo de Validade : 10 (dez) anos contados a partir de 02/09/2014, observadas as condições legais.

Expedida em : 2 de Setembro de 2014.

Assinado digitalmente por
Júlio César Castelo Branco Reis Moreira
Diretor de Patentes



"PROCESSO PARA PRODUZIR POLIETILENO COM CATALISADORES
BASEADOS EM CROMO"

Histórico da Invenção

- A presente invenção refere-se geralmente à polimerização
5 de etileno e mais especificamente a métodos e aparelho
para uso de catalisadores baseados em cromo para a
produção de polietileno num reator de polimerização em
fase gasosa e, particularmente, a catalisadores baseados
em cromo que são baseados em óxido de cromo.
- 10 Em reações de polimerização em fase gasosa, geralmente
admite-se que a alimentação de catalisador pastoso é mais
confiável e facilmente controlada do que a alimentação de
catalisador seco. Do ponto de vista mecânico,
alimentadores de pasta são muito mais simples do que os
15 alimentadores de matéria seca. Alimentar e medir com
precisão um fluido (a pasta de catalisador) é mais
simples do que tentar transportar uma corrente de
catalisador sólido para dentro de um reator sob alta
pressão diferencial com controle de precisão de taxas de
20 alimentação. Assim, um alimentador de catalisador sólido
é mais complicado quanto ao projeto e manutenção.
Alimentadores de pasta, por outro lado, são de projeto
mais simples e provêem um meio positivo de controlar e
medir a taxa de alimentação de catalisador para dentro do
25 reator de polimerização. Isto se traduz em redução nos
custos de manutenção e menor tempo de parada. Além disso,
o controle preciso da taxa de alimentação de catalisador
disponível nos alimentadores de pasta ajuda a mitigar o
risco de reações descontroladas e formação de lâminas
30 nesses reatores de polimerização. Da mesma forma, se os
alimentadores de catalisador seco pudessem ser eliminados
do pacote de projeto do reator, o custo de colocação em
operação de uma nova instalação poderia ser
substancialmente reduzido.
- 35 Catalisadores pastosos são utilizados em outros processos
de polimerização, notavelmente no processo do tipo
"Philips Slurry Loop", porém estes catalisadores são

alimentados como "lamas" concentradas no solvente de polimerização, tipicamente em "grânulos". Este tipo de alimentação de catalisador não é útil em polimerizações de fase gasosa devido às grandes dimensões destes grânulos e à dificuldade encontrada ao se dispersar dessa grande quantidade de catalisador dentro do reator de polimerização em fase gasosa.

Porém, apesar desta utilidade, com os catalisadores à base de cromo, tais como os catalisadores de cromato de silila e óxido de cromo suportados, a alimentação de catalisador em pasta não foi adotada. Devido à natureza específica do processo de polimerização em fase gasosa, o catalisador deve permanecer em suspensão no solvente de pasta sem sedimentação significativa, sem agitação, por períodos de 5 minutos a 1 hora. Pelo fato de os solventes utilizados na alimentação de "lama" em reatores de polimerização de pasta serem normalmente hidrocarbonetos leves, tais como isobutano, hexano ou isopentano, tais solventes não atendem a estes critérios. Adicionalmente, certos catalisadores baseados em cromo contém Cr^{+6} que pode ser oxidar quimicamente os solventes de pasta, resultando em alterações no desempenho do catalisador ao longo do tempo.

Devido a estes requisitos, o uso de um solvente de pasta de viscosidade mais alta, tipicamente um óleo mineral, foi exigido na prática. Também acreditou-se que impurezas no óleo mineral, o solvente de pasta típico utilizado para alimentação de catalisador aos reatores de polimerização em fase gasosa, ou a reação de espécies de Cr^{+6} no catalisador com o próprio óleo mineral poderiam alterar desfavoravelmente o catalisador. Já que um dos objetos da invenção é o controle melhorado de alimentação de catalisador e a simplicidade do equipamento, o uso do mesmo diluente para todas as famílias de catalisador utilizadas no reator de polimerização é altamente desejável.

Outrossim, se a empastação em óleo mineral de

catalisadores baseados em cromo funcionasse, outras oportunidades para melhorar resinas catalisadas em cromo tornar-se-iam praticáveis. Uma dessas possibilidades é misturar catalisadores diferentes porém quimicamente
5 compatíveis, tal como, por exemplo, catalisadores de cromato de silila suportados com catalisadores de óxido de cromo antes da introdução no reator de polimerização. Estudos de mistura de resinas feitas com ambos os catalisadores sugeriram que diversas misturas poderiam
10 exibir propriedades melhoradas de produto. Por exemplo, uma resina de óxido de cromo utilizada em aplicações de moldagem a sopro (por exemplo, um polímero com uma densidade de $0,953 \text{ g/cm}^3$ e índice de escoamento (FI) de 37 dg/min possui boa rigidez e processabilidade, porém a
15 resistência à fissura por tensão ambiental (ESCR) é deficiente. Uma resina produzida a partir de um catalisador de cromato de silila possui excelente ESCR, em grande parte devido à sua distribuição de peso molecular ampliada (MWD), porém tem excessivo abaulamento
20 de frasco para muitas aplicações de moldagem a sopro. Alimentar ambos os catalisadores separadamente de alimentadores de matéria seca é uma opção, porém a capacidade de controlar tanto a quantidade absoluta de cada catalisador alimentado, bem como a relação dos dois
25 catalisadores é extremamente difícil quando se utiliza técnicas de alimentação de matéria seca.

A geração estática é também uma área de interesse para reações de polimerização em fase gasosa. Sabe-se que altos níveis de estática são prejudiciais à operação
30 contínua. A estática pode ser gerada por vários meios, inclusive através de transporte do catalisador seco para dentro do reator. Na prática, os alimentadores de catalisador seco injetam catalisador a alta velocidade no leito fluidizado através de um tubo de injeção. Esta
35 injeção em alta velocidade de um pó seco, particularmente um pó isolante tal como catalisador suportado em sílica, pode concebivelmente gerar estática. Um meio possível de

se reduzir a estática seria utilizar um portador de catalisador líquido para evitar geração de carga. Outra vantagem de alimentação de pasta de um catalisador baseado em cromo a um reator de fase gasosa é o potencial
5 de reduzir a estática em operação.

A patente americana No. 5.922.818 reivindica um processo para armazenar um catalisador sob atmosfera inerte, misturá-lo num hidrocarboneto, e alimentar a suspensão num reator de polimerização em fase gasosa. A patente
10 americana No. 5.034.364 discute misturar catalisadores de cromo depositando-se ambas as espécies (óxido de cromo e cromato de silila) sobre o mesmo substrato, porém não menciona o uso de suportes separados para cada catalisador ou alimentando-se uma mistura de catalisador
15 ao reator na forma de uma pasta. Duas patentes relacionadas, as patentes americanas 5.198.400 e 5.310.834 discutem catalisadores de cromo mistos sobre suportes separados, porém não mencionam formar uma pasta de um mistura. A patente americana 5.169.816 discute a
20 deposição de diversas espécies de cromo sobre um suporte de óxido inorgânico, preferivelmente para uso como pó seco de livre escoamento. WO 97/27.225 discute misturar espécies separadas de catalisador de cromo para polimerização de polietileno, porém não descreve formar
25 uma pasta da mistura resultante.

Para fins da prática de patente americana, o conteúdo de qualquer patente ou publicação aqui descrito são incorporados por referência.

Sumário da invenção

30 De acordo com a presente invenção, é provido um processo para fabricar polietileno, compreendendo as etapas de:
(A) misturar (i) pelo menos um catalisador baseado em cromo sobre um suporte de sílica com (ii) óleo mineral para formar uma pasta em que o óleo mineral tem uma
35 viscosidade de pelo menos 40 cP a 40°C; e
(B) produzir a pasta num reator de polimerização de polietileno;

Em outra concretização, é provido um processo para fabricar polietileno, compreendendo as etapas de: misturar (i) pelo menos um catalisador de óxido de cromo; (ii) pelo menos um catalisador de cromato de silila; e
 5 (iii) óleo mineral tendo uma viscosidade de pelo menos 40 cP para formar uma pasta; e introduzir a pasta num reator de polimerização de polietileno sob condições de polimerização.

Breve descrição dos desenhos

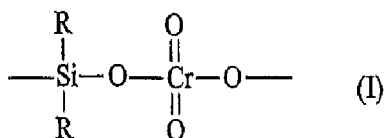
10 A Figura 1 é um gráfico de tensão estática medido no reator de fase gasosa do Exemplo 13.

Descrição detalhada da invenção

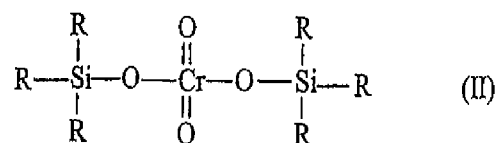
A presente invenção envolve um método vantajoso para alimentar catalisadores à base de cromo a um reator de polimerização em forma de pasta. Os catalisadores à base
 15 de cromo são preferivelmente catalisadores de óxido de cromo, catalisadores de cromato de silila, ou, mais preferivelmente, uma combinação de ambos catalisadores de óxido de cromo e de cromato de silila.

20 Os catalisadores de óxido de cromo podem ser CrO_3 ou qualquer composto conversível em CrO_3 sob as condições de ativação empregadas. Compostos conversíveis em CrO_3 são descritos nas patentes americanas 2.825.721; 3.023.203; 3.622.251 e 4.011.382 e incluem acetil acetona crômica,
 25 cloreto crômico, nitrato crômico, acetato crômico, sulfato crômico, cromato de amônio, dicromato de amônio, ou outros sais solúveis contendo cromo.

Os catalisadores de cromato de silila são caracterizados pela presença de pelo menos um grupo da Fórmula I:



30 onde R, cada ocorrência, é um grupo hidrocarbila tendo de 1 a 14 átomos de carbono. Entre os compostos preferidos tendo o grupo da Fórmula I estão os bis-trihidrocarbilmcromato de silila da Fórmula II:



onde R é definido conforme acima. R pode ser qualquer grupo hidrocarboneto, tal como alquila, alcarila, aralquila ou um radical arila contendo de 1 a 14 átomos de carbono, preferivelmente de 3 a 10 átomos de carbono.

5 Exemplos ilustrativos dos mesmos são metila, etila, propila, iso-propila, n-butila, iso-butila, n-pentila, iso-pentila, t-pentila, hexila, 2-metil-pentila, heptila, octila, 2-etilhexila, nonila, decila, hendecila, dodecila, tridecila, tetradecila, benzila, fenetila, p-
10 metil-benzila, fenila, tolila, xilila, naftila, etilpentila, metilnaftila, e dimetilnaftila. Exemplos ilustrativos dos cromatos de silila preferidos, não sendo porém uma lista exaustiva ou completa dos que podem ser empregados neste processo, são o cromato de bis-
15 trimetilsilila, cromato de bis-trietilsilila, cromato de bis-tributylsilila, cromato de bis-triisopentylsilila, cromato de bis-tri-2-etilhexylsilila, cromato de bis-tridecylsilila, cromato de bis-tri(tetradecyl) silila, cromato de bis-tribenzylsilila, cromato de bis-trifenylsilila, cromato de bis-tritolylsilila, cromato de bis-trixililililila, cromato de bis-trinaftylsilila, cromato de bis-trietilfenylsilila, cromato de bis-trimetilnaftylsilila, cromato de polidifenylsilila, e cromato de
20 polidietylsilila. Exemplos de tais catalisadores são descritos, por exemplo, nas patentes americanas 3.324.101; 3.704.287 e 4.100.105.

Os catalisadores baseados em cromo da presente invenção são depositados sobre suportes ou bases de catalisador
30 convencionais, por exemplo, materiais de óxido inorgânico. Os materiais de óxido inorgânico que podem ser utilizados como suporte nas composições catalisadoras da presente invenção são materiais porosos com uma alta área de superfície, por exemplo, uma área de superfície

- na faixa de 50 a 1000 metros quadrados por grama, e um tamanho de partícula de 20 a 200 micrometros. Os óxidos inorgânicos que podem ser usados incluem sílica, alumina, tória, zircônia, fosfato de alumínio e outros óxidos inorgânicos comparáveis, bem como misturas de tais óxidos. Quando os catalisadores à base de óxido de cromo e catalisadores à base de cromato de sílica são empregados em conjunto na presente invenção, cada catalisador é depositado sobre um suporte separado.
- 10 Processos para depositar os catalisadores sobre suportes são bastante conhecidos no estado da técnica e podem ser encontrados nas publicações anteriormente descritas. O catalisador baseado em cromo é geralmente depositado sobre o suporte a partir de soluções do mesmo em
- 15 quantidades tais de forma a prover, após a etapa de ativação, os níveis desejados de cromo no catalisador. Após os compostos serem colocados sobre os suportes e serem ativados, obtém-se um material particulado pulverulento e de livre escoamento.
- 20 A ativação do catalisador de óxido de cromo suportado pode ser conduzida praticamente em qualquer temperatura até sua temperatura de sinterização. A passagem de uma corrente de ar seco ou de oxigênio pelo catalisador suportado durante a ativação, ajuda no deslocamento de
- 25 qualquer água do suporte e converte, pelo menos parcialmente, as espécies de cromo em Cr^{+6} . As temperaturas de ativação de 300°C a 900°C por períodos superiores a 1 hora até 48 horas são aceitáveis. Utiliza-se ar bem seco ou oxigênio e a temperatura mantida abaixo
- 30 da temperatura de sinterização do suporte.
- O diluente de pasta utilizado na presente invenção é óleo mineral com uma viscosidade de pelo menos 40 cP a 40°C, preferivelmente maior que 60 cP a 40°C. Preferivelmente, o óleo mineral é substancialmente isento de impurezas que
- 35 podem interagir prejudicialmente com ou matar o catalisador. Como tal, o óleo mineral deve ser pelo menos 99,5 por cento puro, preferivelmente > 99,9 por cento

puro e mais preferivelmente aproximadamente 100 por cento puro. Óleos minerais adequados incluem Kaydol®, Hydrobrite® 550, e Hydrobrite® 1000, comercializado pela Crompton Chemical Corporation.

5 O(s) catalisador(es) baseados em cromo são misturados com o óleo mineral em qualquer relação conveniente que resulte numa pasta com uma viscosidade adequada para uso nesta invenção e que possa oferecer estabilidade de pasta
10 suficiente para que os sólidos do catalisador não se separem do óleo mineral durante o uso. Preferivelmente, a pasta contém tanto catalisador quanto possível dentro destas restrições. Resultados satisfatórios foram obtidos com pastas contendo de 10 a 20 por cento em peso (% em peso) de catalisador suportado baseado em cromo, com base
15 no peso total da pasta. Tais pastas geralmente têm viscosidades na faixa geralmente inferior a 10000 cP a uma taxa de cisalhamento de 10 s^{-1} quando medida a 25°C utilizando-se um viscosímetro Brinkmann.

A pasta opcionalmente contém um varredor. O varredor pode
20 ser qualquer substância que consuma ou inative traços de impurezas ou agentes tóxicos na pasta mas que não diminua indesejavelmente a atividade do catalisador(es). Varredores conhecidos incluem compostos organometálicos, tais como alquil alumínios (por exemplo,
25 triisobutilalumínio, etóxido de dietil alumínio, isobutilalumoxano e diversos metilaluminoxanos).

A pasta pode opcionalmente conter um agente de transferência de cadeia. Tais agentes de transferência de cadeia são bastante conhecidos no estado da técnica e
30 incluem dietil zinco (DEZ) e trietil borano. O agente de transferência de cadeia pode também atuar como um varredor para desativar agentes tóxicos do catalisador.

A pasta de catalisador pode ser alimentada ao reator de polimerização utilizando qualquer sistema apropriado de
35 distribuição de líquido. Tipicamente, a pasta será introduzida no reator através de um sistema de seringa a alta pressão ou outro dispositivo de deslocamento

positivo. Um dispositivo típico é uma bomba de cavidade progressiva, tal como uma bomba Moyno®, que é muito apropriada para mover pastas de alta viscosidade e gerar altas pressões. Tais dispositivos de deslocamento positivo oferecem taxas de distribuição precisas e exatas. Uma característica importante da invenção é a capacidade de introdução de catalisador no reator de polimerização de uma forma essencialmente contínua, em oposição aos "grânulos", conforme praticado com as alimentações de catalisador seco.

A pasta de catalisador pode ser utilizada para a polimerização de olefinas através de qualquer processo de suspensão, solução, pasta ou fase gasosa, utilizando equipamentos e condições de reação conhecidos, não estando limitada a nenhum tipo específico de sistema de reação. Geralmente, temperaturas de polimerização de olefina variam de 0°C a 200°C a pressões atmosféricas, subatmosféricas ou superatmosféricas. Processos de polimerização de pasta ou solução podem utilizar pressões subatmosféricas ou superatmosféricas e temperaturas na faixa de 40°C a 115°C. Um sistema útil de reação de polimerização em fase líquida é descrito na patente americana No. 3.324.095. Sistemas de reação em fase líquida geralmente compreendem um recipiente de reator ao qual são adicionados o monômero de olefina e a composição de catalisador, e que contém um meio líquido de reação para dissolver ou suspender a poliolefina. O meio líquido de reação pode consistir do monômero líquido a granel ou de um hidrocarboneto líquido inerte que é não-reativo sob as condições de polimerização empregadas. Embora esse hidrocarboneto líquido inerte não precise funcionar como solvente para a composição de catalisador ou do polímero obtido através do processo, ele geralmente serve como solvente para os monômeros empregados na polimerização. Entre os hidrocarbonetos líquidos inertes adequados para esta finalidade estão o isopentano, hexano, ciclohexano, heptano, benzeno e tolueno. O contato reativo entre o

monômero de olefina e a composição de catalisador deve ser mantido através de constante meximento ou agitação. O meio de reação contendo o produto de polímero de olefina e o monômero de olefina não reagido é extraído do reator

5 continuamente. O produto de polímero de olefina é separado, e o monômero de olefina não reagido bem como o meio líquido de reação, são reciclados ao reator.

Preferivelmente, a polimerização em fase gasosa é empregada sob pressões superatmosféricas na faixa de 1 a

10 1000 psi (7kPa-7MPa), preferivelmente de 50 a 500 psi (340 kPa-3,4 MPa), o mais preferivelmente de 100 a 450 psi (700 kPa-3,1 MPa) e temperaturas na faixa de 30 a 130°C, preferivelmente de 65 a 115°C. Sistemas de reação de leito fluidizado ou agitado em fase gasosa são

15 particularmente úteis. Na polimerização de olefinas em leito fluidizado gasoso, a polimerização é conduzida num reator de leito fluidizado onde um leito de partículas de polímero é mantido num estado fluidizado por meio de uma corrente de gás ascendente compreendendo o monômero de

20 reação gasoso. A polimerização de olefinas num reator de leito agitado difere da polimerização conduzida num reator de leito fluidizado gasoso pela ação de um agitador mecânico dentro da zona de reação que contribui para fluidização do leito. A colocação em operação de tal

25 processo de polimerização geralmente emprega um leito de partículas pré-formadas de polímero similar ao polímero que se deseja manufaturar. Durante o curso de polimerização, polímero novo é gerado pela polimerização catalítica do monômero, e o produto polimérico é extraído

30 para manter o leito em volume mais ou menos constante. Um processo industrialmente favorável emprega uma grade de fluidização para distribuir o gás fluidizante ao leito, e também atua como suporte para o leito, quando o suprimento de gás é cortado. Uma corrente contendo

35 monômero não reagido é extraída do reator continuamente, comprimida, resfriada, opcionalmente condensada total ou parcialmente, conforme descrito nas patentes americanas

Nos. 4.528.790 e 5.462.999 e reciclada ao reator. O produto é extraído do reator e o monômero reprocessado é adicionado à corrente de reciclagem. Conforme desejado para controle de temperatura do sistema, qualquer gás inerte à composição de catalisador e reagentes pode também estar presente na corrente gasosa. Além disso, um auxiliar de fluidização, tal como negro de carvão, sílica, argila ou talco pode ser utilizado, conforme descrito na patente americana No. 4.994.534.

10 A polimerização pode ser realizada num reator único ou em dois ou mais reatores em série, sendo conduzida substancialmente na ausência de agentes tóxicos catalíticos.

Muitas vantagens podem ser obtidas com a pasta em óleo mineral de catalisador baseado em cromo. Primeiramente, a alimentação de catalisador em pasta é conhecida como mais confiável e controlável do que os sistemas de alimentação de catalisador seco. Em segundo lugar, o diluente de pasta (um óleo mineral de alta viscosidade) desejavelmente atua como auxiliar de processamento para o produto polimérico final. Em terceiro lugar, o tempo de indução de catalisador pode ser reduzido, já que o óleo mineral que circunda o catalisador à medida que este adentra o reator, atua para absorver etileno, aumentando assim a concentração local de etileno e também a taxa de iniciação. Em quarto lugar, o diluente de pasta, que é embebido nos poros do suporte de sílica, também aumentará a aparente densidade das partículas de catalisador, aumentando a retenção no leito fluidizado e reduzindo a quantidade de transporte de finos ricos em catalisador. Uma redução no transporte de finos não apenas aumenta a operabilidade de um reator (devido à menor contaminação) mas também melhora a qualidade global do produto reduzindo as quantidades de géis nos produtos finais.

35 (acredita-se que géis são causados por finos que continuam a reagir a temperaturas mais baixas nas paredes da seção expandida do reator). O melhor controle da taxa

de produção mediante o uso de alimentação contínua ao invés de alimentação intermitente de catalisador ajudará a minimizar o número de incidentes de formação de lâminas, que é especialmente valioso quando se utiliza catalisadores baseados em cromo de alta atividade. A alimentação de catalisador em pasta também tem o potencial de reduzir a geração de estática no leito fluidizado, que é importante para minimizar a formação de lâminas. Finalmente, o uso de alimentadores de pasta para catalisador baseados em cromo eliminaria a necessidade de alimentadores de matéria seca e assim reduziria o custo de capital para a colocação em operação de um sistema de polimerização.

Para colocar esta tecnologia de catalisador de cromo em pasta e misto um passo à frente, pode-se adicionar um agente modificador aos catalisadores empastados em óleo mineral (separadamente ou misturados) antes que o catalisador alcance o reator de polimerização. Poderiam ser incluídos aqui:

(1) Co-alimentação de um agente redutor de catalisador com catalisadores de óxido de cromo para expiração do período de indução normalmente experimentado nesta família de catalisadores. Compostos representativos são $AlR_a(3-x)R_x$ onde R_a pode ser um radical hidrocarbônico e R_b um radical alcoxi de 1-20 carbonos, bem como etil-, metil- e isobutil-alumoxanos. São também úteis compostos tais como MgR_{a2} , onde R_a é conforme definido acima. Compostos especialmente úteis são etóxido de dietilalumínio, etilalumoxano, triisobutilalumínio, trietilalumínio, tri-n-hexil alumínio, tri-n-octil alumínio e isobutilalumoxano. Embora não vinculados a nenhuma teoria, os catalisadores baseados em cromo, particularmente os produzidos com ou convertidos em compostos de Cr^{+6} tendem a terem um período de indução antes da iniciação da polimerização. Acredita-se que isto se deve à redução do Cr^{+6} para Cr^{+3} pela olefina que, segundo se acredita, gera o local ativo. O uso dos

agentes de redução acima mencionados resulta numa conversão uniforme do catalisador de seu estado inativo para um estado totalmente ativo, eliminando essencialmente o período de indução. O aparelho, tal como
5 o descrito na patente americana 6.187.866 é adequado para eliminar o período de indução de um catalisador, e seu uso é especialmente importante quando se opera em taxas muito altas, particularmente no modo de condensação. Vantagens incluem a capacidade de se obter produtividade
10 aumentada de catalisador, já que o catalisador dispende mais tempo "ativo" no reator, tendo em vista que a redução no reator será eliminada; propensão reduzida para formação de lâminas e contaminação já que as partículas de catalisador estarão totalmente ativas quando da
15 entrada no reator, minimizando a probabilidade de o catalisador ser conduzido para fora do leito de fluido polimerizante antes da ativação e crescimento de partícula inicial; a capacidade de neutralizar venenos através de co-alimentação de varredores de veneno; e a
20 capacidade de modificar a distribuição de peso molecular através de co-alimentação de agentes de transferência de cadeia tais como o dietil zinco ou trietil borano.

(2) A produção "in situ" de catalisadores do tipo cromato de silila em que o agente redutor é adicionado a uma
25 pasta de espécies de cromato suportado. Já que se sabe que a relação de redução afeta diversas propriedades de polimerização, a produção "in situ" deste tipo de catalisador permite o controle "on line" de propriedades de polimerização e aumenta a flexibilidade do usuário
30 para alterar a formulação do catalisador "on line" de forma a atender as variações de pureza nas correntes de alimentação de polimerização de etileno. De forma similar à concretização 1, agentes de transferência de cadeia podem ser adicionados também a esta concretização de
35 composição de catalisador.

A invenção é ainda descrita nos exemplos seguintes que são providos para fins de ilustração apenas, não devendo

ser interpretados como restritivos ao objeto da invenção.

Exemplos

Catalisador 1a e 1b

Catalisadores baseados em óxido de cromo são feitos
5 conforme descrito no EP 0640625 A2. O Catalisador 1a é
comercializado como UCATTM B-300e o Catalisador 1b é
comercializado como catalisador UCATTM B-375 pela
Univation Technologies LLC. Estes catalisadores
diferenciam-se no teor de cromo presente no suporte de
10 sílica, e conseqüentemente no teor final de Cr⁺⁶ presente
no catalisador acabado. Conforme descrito no EP 0640625
A2, esses catalisadores podem ser preparados através do
seguinte procedimento de etapas múltiplas:

Etapa 1 : (Secagem) - Sílica contendo acetato de cromo
15 (0,2 por cento em peso de Cr para o Catalisador 1a e 0,5%
em peso de Cr para o Catalisador 1b, tendo 70 por cento
de sua porosidade com tamanho de poro maior que 100
Angstroms (sílica Davison® 957 distribuída pela Grace-
Davison Corporation) é introduzida num recipiente de
20 secagem de leito fluidizado mantido sob nitrogênio à
temperatura e pressão ambiente. A temperatura do
recipiente é aumentada até 150°C a uma taxa de 50°C/hora.
A sílica é mantida a 150°C durante 4 horas e então
resfriada até abaixo de 100°C durante 2 a 3 horas.

25 Etapa 2: (Titanização) - 190 kg do produto da Etapa 1 são
carregados a um recipiente de mistura encamisado. Para
cada quilograma do produto da Etapa 1, 5,4 litros de
isopentano são adicionados ao conteúdo do recipiente com
agitação e aumentando-se a temperatura da camisa para
30 55°C. Após a temperatura atingir 55°C, 0,55 litros de 50%
em peso de tetra-isopropiltitanato (TIPT) em hexano são
adicionados para cada quilograma de produto da Etapa 1. O
recipiente é pressurizado de atmosférica até 4,1
atmosferas e deixado misturar durante 2 horas. A
35 temperatura da camisa é aumentada para 90-100°C e a
pressão é reduzida até 1,15 atmosferas permitindo que se
evaporem os solventes de isopentano e hexano. Duas horas

após a pressão ser liberada, a mistura é purgada do fundo do recipiente com 18 kg/hora de nitrogênio por até 24 horas.

Etapa 3 (Ativação) - Sob boa fluidificação, o produto da
5 Etapa 2 é aquecido de temperatura ambiente até 150°C a uma taxa de 50°C/hora sob nitrogênio. É então aquecido a 150°C durante 2 horas seguido pelo aumento da temperatura de 150°C a 325°C a uma taxa de 50°C/hora em nitrogênio. O
10 produto é mantido a 325°C durante 2 horas em nitrogênio e então 1 hora ao ar. A temperatura é aumentada de 325°C a 825°C a uma taxa de 100°C ao ar e mantida para 825°C durante 6 horas ao ar. A temperatura é então reduzida o
15 mais rapidamente possível para 300°C ao ar. A 300°C, o ar é substituído por nitrogênio, e a temperatura é reduzida até temperatura ambiente, o mais rapidamente possível.

Catalisador 2

Um catalisador baseado em cromato de silila (Catalisador 2) é produzido através de métodos descritos nas patentes americanas No. 6.022.933 e 3.704.287. O Catalisador 2 é o
20 produto de reação suportado de dióxido de silício de cromato de trifenilsilila e etóxido de dietilalumínio com uma relação atômica de alumínio/cromo de 1,5:1 e disponível como UCATTM UG-150 pela Univation Technologies LLC. O catalisador 2 pode ser preparado da seguinte
25 forma:

1). Um suporte de sílica (Davidson®955, distribuído pela Grace-Davidson Corporation) é desidratado ao ar num leito fluidizado a uma temperatura de 600°C por no mínimo 2 horas à temperatura. Durante o resfriamento, o ar é
30 substituído por nitrogênio.

2). O suporte secado é adicionado a isopentano purificado a uma relação aproximada de 3 gramas de solvente/grama de suporte. Cromato de bistrifenilsilila suficiente é adicionado à pasta para obter um teor de cromo total de
35 0,25 por cento em peso. Esta pasta é misturada a 45° C durante 10 horas.

3). Etóxido de dietilalumínio é adicionado à pasta numa

relação molar de 1,5 para o Cr. A mistura é agitada a 45°C durante 2 horas e então secada a uma temperatura de camisa de 70°C por mais 24 horas. O pó seco de escoamento livre é então armazenado sob nitrogênio até o momento do uso.

Preparação de Pasta

Pastas dos catalisadores 1a e 1b em óleo mineral contendo 13 por cento em peso de cada catalisador suportado foram preparadas adicionando-se o pó sólido no óleo e agitando-se. Uma pasta de 10 por cento em peso de catalisador 2 foi preparado de forma similar. Finalmente, uma pasta em óleo mineral de 13 por cento em peso foi preparada a partir de uma mistura de catalisador 1b e catalisador 2 numa relação em peso de 70/30. O óleo mineral utilizado para preparar as pastas foi o Kaydol® distribuído pela Crompton Chemical Corporation, com um viscosidade a 40°C de pelo menos 40 cP.

Teste de Viscosidade

As viscosidades das pastas resultantes medidas utilizando-se um viscosímetro Modelo LV com número de fuso SC4-31 de Brookfield Engineering Laboratories indicaram que as misturas resultantes eram adequadas para uso e teste adicional.

Teste de Pó Seco

É feita uma mistura de 50% de Catalisador 1b e 50% de Catalisador 2 na forma de pós secos. A mistura é feita numa atmosfera de nitrogênio seco, livre de contaminantes. Embora os catalisadores 1b e 2 sejam pós secos de livre escoamento, a mistura tinha aparência granulosa e pegajosa. A mistura sólida não escoava livremente, impossibilitando seu uso num alimentador de catalisador seco.

EXEMPLOS 1-12

As atividades de catalisador em reatores de polimerização de autoclave em escala laboratorial na ausência e na presença de varredor de dietil zinco (razão molar Zn:Cr = 1:10 e na presença de trietil alumínio (TEA) (50 µl de

uma solução de TEA hexano de 1 mole por cento para os Exemplos 1 e 2, 25µl para os Exemplos 3-6). Os resultados (mostrados na Tabela 1) indicam que todas as pastas de catalisador têm atividades aceitáveis.

5 TABELA 1 - Resultados de Atividade para Pastas de Catalisador

Exemplo	1	2	3	4	5	6
Pasta catalisador	1a	1a	2	2	Mistu-rada	Mistu-rada
Dietil zinco	não	sim	não	sim	não	sim
1% sol.TEA, µl	50	50	25	25	25	25
Atividade, g PE/g catalisador	856	1414	450	788	300	550
Atividade padrão, g PE/g catalisador	2674	-	450	-	n/a	n/a

A análise SEC das amostras resultantes de polímero indicam que no experimento de catalisador misturado (Exemplos 5 e 6), os dois catalisadores baseados em cromo
10 produzem polímero.

Testes de Alimentação "Offline"

As pastas anteriormente descritas de Catalisador 1a, Catalisador 2 e da mistura 30/70 são alimentadas de um alimentador de pasta por bomba tipo seringa para um
15 béquero de aço inoxidável em várias taxas de alimentação. O béquero é pesado periodicamente para se verificar se a taxa de alimentação de massa é constante, ou seja, se os sólidos não se sedimentam. Todas as pastas parecem apresentar boa alimentação sem sedimentação ou obstrução
20 de linha.

Exemplos de Polimerização em Fase Gasosa

Um sistema de reação de polimerização em fase gasosa substancialmente conforme descrito nas patentes americanas Nos. 4.376.191 e 5.317.036 é utilizado para
25 preparar copolímeros de etileno/1-hexeno com densidades de cerca de 0,942 e 0,953-0,957 g/cm³ e valores de índice de escoamento (FI) de cerca de 8, e 37 respectivamente. São testadas diversas técnicas para catalisador de alimentação (seco ou pastoso), tipos de catalisador
30 (Catalisador 1a, 1b, 2 ou 30/70 misturado), e as

condições de reator. Em todos os casos, constatou-se que o catalisador em pasta funciona tão bem quanto um catalisador seco, com atividade comparável. Os resultados estão contidos na Tabela 2.

	Comp.A*	Ex.7	Ex.8	Comp.B*	Ex.9	Comp.C*	Ex.10	Comp.D*	Ex.11	Comp.E*	Ex.12
Catalisador	2 Seco	2 Pasta	Pasta 30/70 mist.	1b seco	1b pasta	1b seco	1b pasta	1b seco	1a pasta	1a seco	1a pasta
Temp.leito(°C)	88	91	107	108	108	106	106	106	106	106	106
Pres.Par	C2200	200	200	200	200	200	200	200	200	200	200
psia (MPa)	(1,4)	(1,4)	(1,4)	(1,4)	(1,4)	(1,4)	(1,4)	(1,4)	(1,4)	(1,4)v	(1,4)
Razão molar	.014	0,009	0,0017	0,0004	0,0004	0,0014	0,0016	0,0019	0,0019	0,0018	0,0018
C6/C2											
Razão molar	.0479	0,0499	0,3	0,099	0,1	0,0999	.01	.10	0,1	0,1	0,1
H2/C2											
C2/C2 ppmv	0	0	0,029	0	0,0734	0,028	.046	0,0079	0,01	0,076	0,0703
Tempo resid.h	5,25	4,17	4,23	3,7	4,4	4,1	3,9	3,84	4,16	3,96	4,05
I2 (MI)		0,069	0,626	0,661	0,581		0,578	0,592	0,607	0,595	0,591
I5	0,381	0,439	2,31	2,467	2,204	2,643	2,134	2,349	2,374	2,39	2,383
I21 (FI)	9,19	7,80	37,08	37,59	36,26	38,89	35,71	36,94	37,03	36,68	36,8
MFR (I21/I2)		113	59	57	62		61,8			62	62
Densidade g/cc	0,9439	0,9425	0,9529	0,9564	0,9577	0,9535	0,9537	0,9535	0,9537	0,9536	0,9538
Densidade em massa lb/ft³ (kg/M³)	30,2 (483,2)	31,1 (497,6)	27,8 (444,8)	25,1 (401,6)	-	25,0 (400,0)	27,5 (441,6)	25,9 (414,4)	26,1 (417,6)	25,8 (412,8)	26,8 (428,8)
Porcentagem em peso cinzas	0,043	0,033	0,027	0,004		0,008	0,009	0,006	0,010	0,009	0,010

*Comparativo,e não exemplo da invenção

Moldagem a Sopro de Frascos

Os frascos são moldados a sopro a partir das resinas apresentadas na Tabela 2 e segundo as propriedades de resistência à fissura por tensão ambiental (ESCR) medidas. Os resultados indicam propriedades de ESCR equivalentes ou melhores para frascos feitos com resinas preparadas de acordo com a presente invenção. As propriedades dos frascos são apresentadas na Tabela 3.

Tabela 3

Ex. Polímero	8	B*	9	C*	10	D*	11	E*	12
ESCR 100 percentual (h)	150	27	53	105	120	-	-	-	-
ESCR 10 percentual (h)	48	24	27	38	48	48	45	39	48
Peso frasco (g)	80,3	74,7	76,2	74,4	75,1	73,7	77,4	75,3	78,4

* comparativo e não exemplo da invenção.

Exemplo 13

Um reator de polimerização em fase gasosa é operado em condições de estado constante alimentando catalisador 1b seco nas condições do reator descritas para Comparativo B. Após 18 horas de operação aproximadamente, a alimentação de catalisador seco foi interrompida e iniciada a alimentação do catalisador em pasta 1b. Todas as outras condições do reator foram mantidas constantes. No início da alimentação de catalisador pastoso, e à mesma taxa média de produção de polímero, a tensão estática medida no reator diminuiu durante o período de teste. Este resultado é ilustrado graficamente na Figura 1, que mostra a redução da tensão estática medida a um nível de aproximadamente 2 pés acima da placa de distribuição de gás ao se substituir a alimentação de catalisador seco pela alimentação de catalisador pastoso.

REIVINDICAÇÕES

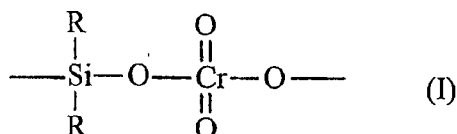
1. Processo para produzir polietileno com catalisadores baseados em cromo, caracterizado pelo fato de compreender as etapas de:

- 5 A) misturar (i) pelo menos um catalisador baseado em cromo sobre um suporte de sílica com (ii) óleo mineral com uma viscosidade de pelo menos 40 cP a 40°C para formar uma pasta; e
(B) introduzir a pasta num reator de polimerização de
10 polietileno.

2. Processo, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de o catalisador ser selecionado do grupo consistindo de catalisadores de óxido de cromo e cromato de silila.

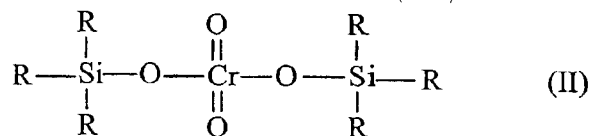
- 15 3. Processo, de acordo com a reivindicação 2, caracterizado pelo fato de o catalisador baseado em cromo ser selecionado do grupo consistindo de acetil acetona crômico, cloreto crômico, nitrato crômico, acetato crômico, sulfato crômico, cromato de amônio, e dicromato de amônio.
20

4. Processo, de acordo com a reivindicação 2, caracterizado pelo fato de o catalisador de cromato de silila ter pelo menos um grupo de Fórmula I:



- 25 onde R, cada ocorrência, é um grupo hidrocarbila tendo de 1 a 4 átomos de carbono.

5. Processo, de acordo com a reivindicação 4, caracterizado pelo fato de o catalisador de cromato de silila ter a estrutura da Fórmula (II):



- 30 onde R, cada ocorrência, é um grupo hidrocarbila tendo de 1 a 4 átomos de carbono.

6. Processo, de acordo com a reivindicação 5,

caracterizado pelo fato de R ser um grupo hidrocarbila selecionado do grupo consistindo de metila, etila, propila, iso-ropila, n-butila, iso-utila, n-pentila, iso-pentila, t-pentila, hexila, 2-metil-pentila, heptila, 5 octila, 2-etilhexila, nonila, decila, hendecila, dodecila, tridecila, tetradecila, benzila, fenetila, p-metil-benzila, fenila, tolila, zilila, naftila, etilfenila, metilnaftila e dimetilnaftila.

7. Processo, de acordo com a reivindicação 4,
10 caracterizado pelo fato de o catalisador de cromato de silila ser selecionado do grupo consistindo de cromato de bis-trimetilsilila, cromato de bis-trietilsilila, cromato de bis-tributilsilila, cromato de bis-triisopentilsilila, cromato de bis-tri-2-etilhexilsilila, cromato de bis-
15 tridecilsilila, cromato de bis-tri(tetradecil)silila, cromato de bis-tribenzilsilila, cromato de bis-trifenetilsilila, cromato de bis-trifenilsilila, cromato de bis-tritolilsilila, cromato de bis-trixilsilila, cromato de bis-trinaftilsilila, cromato de bis-
20 trietilfenilsilila, cromato de bis-trimetilnaftil silila, cromato de polidifenilsilila, e cromato de polidietilsilila.

8. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicação de 1 a 7, caracterizado pelo fato de ser uma
25 polimerização em fase gasosa.

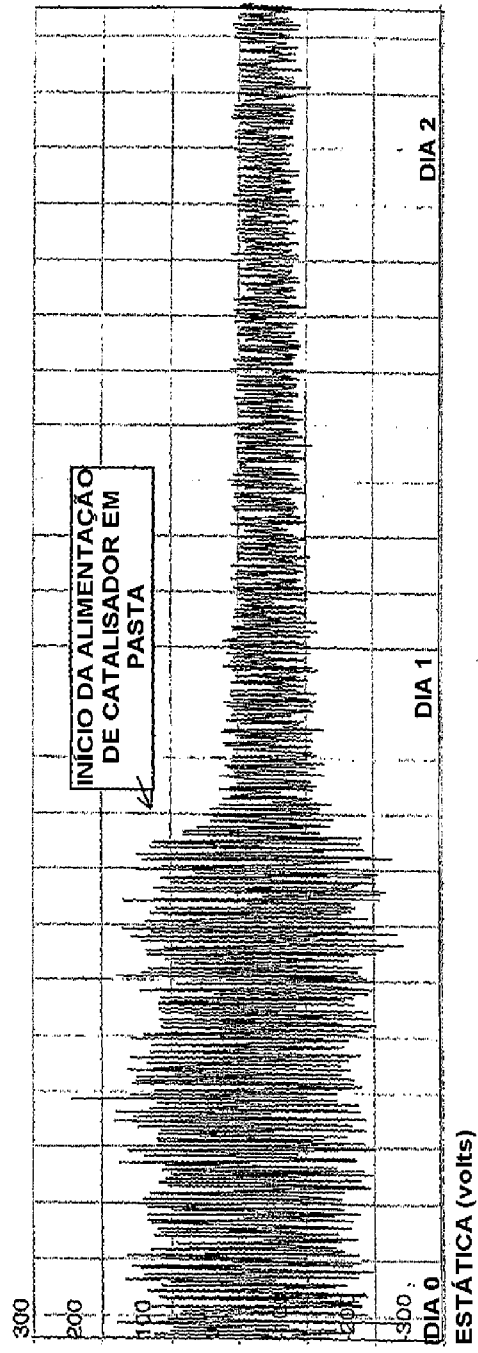


FIG.1

RESUMO

"PROCESSO PARA PRODUZIR POLIETILENO COM CATALISADORES
BASEADOS EM CROMO"

5 Processo para polimerizar polietileno com catalisadores
baseados em cromo, sendo que um ou mais catalisadores
baseados em cromo suportados é misturado com óleo mineral
para formar uma pasta e a pasta é então introduzida num
reator de polimerização, especialmente num reator de
polimerização em fase gasosa.