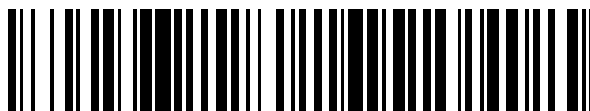


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 774 020**

51 Int. Cl.:

B01J 19/24 (2006.01)

C08F 10/06 (2006.01)

C08F 210/06 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **02.01.2015 PCT/KR2015/000009**

87 Fecha y número de publicación internacional: **09.07.2015 WO15102423**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **02.01.2015 E 15733221 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **13.11.2019 EP 3093070**

54 Título: **Aparato de polimerización de etileno y alfa-olefinas y método de preparación**

30 Prioridad:

06.01.2014 KR 20140001201

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

16.07.2020

73 Titular/es:

**DAELIM INDUSTRIAL CO., LTD. (100.0%)
36, Jongno 1-gil, Jongno-gu
Seoul 110-732, KR**

72 Inventor/es:

**UHM, JAE HOON;
JU, JIN HUN;
BAE, HEE SUN;
YEO, JOO MI y
HONG, SAH MUN**

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 774 020 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Aparato de polimerización de etileno y alfa-olefinas y método de preparación

Descripción

5 La presente invención se refiere a un aparato y un método de polimerización de etileno y alfa-olefinas, y más particularmente a un aparato y un método para copolimerización, de forma rentable, de etileno y alfa-olefinas por medio de la reutilización de materias primas de reacción y disolventes.

El método y el aparato correspondiente se definen en las reivindicaciones adjuntas 1 y 5, respectivamente.

Técnica anterior

10 Generalmente, los aceites lubricantes incluyen aceites de base y aditivos para mejorar las propiedades físicas de los aceites de base, y los aceites de base se clasifican típicamente en aceites minerales y aceites sintéticos. En general, los aceites minerales indican aceites nafténicos que se producen durante la separación y purificación de aceites crudos, y los aceites sintéticos indican poli- α -olefinas (PAO)s que se fabrican por medio de polimerización de una α -olefina producida durante un proceso de refinado de aceite. En el pasado, los aceites minerales se han usado principalmente como aceites de base lubricantes, no obstante, en los últimos años, está creciendo la demanda de
15 aceites sintéticos que tienen las características de fluidez a baja temperatura, elevado índice de viscosidad, baja volatilidad a temperatura elevada, alta cizalladura y estabilidad térmica y similares. Los aceites sintéticos, en comparación con los aceites minerales, tienen pequeña variación de viscosidad de acuerdo con la variación de temperatura de forma que se mantiene una excelente lubricidad independientemente del cambio estacional. Por tanto, los aceites sintéticos han contribuido a la tranquilidad y mejora de la eficiencia del combustible de los
20 vehículos, y también, tienen ciertas ventajas de excelente durabilidad y estabilidad, prolongada vida útil y respeto por el medio ambiente debido a que generan menos lodos y aceites residuales. Los aceites para motor que usan aceites minerales convencionales no tienen suficientes propiedades físicas y mecánicas requeridas para los motores actuales que tienen tamaño reducido y se optimizan para una elevada eficiencia. Por consiguiente, la demanda de aceites sintéticos está aumentando en el campo de los aceites para motor, aceites para cajas de cambios, grasa y
25 similares, que requieren elevada calidad.

Las poli- α -olefinas (POAs) usadas como aceites sintéticos se divulgan en el documento USP 3.780.128, en el que POAs se pueden obtener por medio de oligomerización de α -olefinas lineales superiores tales como deceno-1 (C10), dodeceno-1 (C12) y similares, en presencia de un catalizador ácido. No obstante, tiene los inconvenientes de que las materias primas de alfa-olefina lineal superior (LAO) son costosas y su suministro no es estable. Una técnica anterior relevante se describe en el documento US 3652515.
30

Por otra parte, la publicación no examinada japonesa 1982-117595 divulga un método de preparación para aceites lubricantes sintéticos por medio de copolimerización de etileno y alfa-olefina, presentando los aceites lubricantes sintéticos excelentes propiedades a la vista del índice de viscosidad, oxidación, estabilidad, estabilidad de cizalladura, resistencia térmica etc. En la copolimerización de etileno y alfa-olefina, se usa una composición de catalizador formada por un compuesto de titanio y un compuesto orgánico de aluminio. El catalizador de compuesto de titanio tiene gran actividad catalítica, pero el peso molecular del copolímero obtenido tiene una distribución amplia y baja regularidad. Por consiguiente, resulta difícil obtener productos que tengan puntos de inflamación elevados que resulten útiles para aceites lubricantes, aditivos de aceite lubricante, aditivos de aceite combustible etc., y en caso de productos de elevada viscosidad, su coste resulta elevado de manera que no es práctico. También, la patente de Estados Unidos 5.767.331 divulga un método de copolimerización de etileno y alfa-olefina, específicamente copolimerización de etileno y propileno, mediante el uso de una composición de catalizador basada en vanadio, que contiene un compuesto de vanadio y un compuesto orgánico de aluminio. El copolímero preparado por medio del uso de la composición de catalizador basada en vanadio tiene una distribución estrecha de peso molecular y una uniformidad superior. Pero, el copolímero preparado por medio del uso de la composición de catalizador basado en vanadio generalmente tiene baja actividad de polimerización, y viene acompañada de una gran cantidad de lodo de catalizador de manera que tiene el inconveniente de requerir el proceso de-catalítico adicional, que es un problema común en el catalizador de 1^a generación tal como un catalizador de Ziegler-Natta. Además, la publicación japonesa no examinada S61-221207, la publicación japonesa no examinada H7-121969, etc., divulgan un método de preparación del copolímero con elevada actividad de polimerización mediante el uso de un sistema de catalizador formado por un compuesto de metaloceno tal como un circonoceno y similares y un oxi-compuesto de organoaluminio, y la patente japonesa 2796376 divulga un método de preparación de aceites lubricantes sintéticos por medio de copolimerización de etileno y alfa-olefina, mediante el uso de un sistema de catalizador compuesto por un catalizador de metaloceno específico y un oxi-compuesto de organoaluminio.
40
45
50

Divulgación**55 Problema técnico**

Por tanto, es un objetivo de la presente invención proporcionar un aparato y un método para copolimerizar eficazmente propileno y alfa-olefina, específicamente propileno, que se proporcione sin problemas y sea barato.

Es otro objetivo de la presente invención proporcionar un aparato y un método para copolimerizar de manera rentable etileno y una alfa-olefina por medio de la reutilización de materias primas de reacción y disolventes.

Es otro objetivo de la presente invención proporcionar un aparato y un método para preparar un copolímero de etileno y una alfa-olefina, que se pueda usar como aceite sintético de elevada calidad y elevado rendimiento.

5 Solución técnica

En una realización para lograr los objetivos, la presente invención proporciona un aparato para polimerizar etileno y una alfa-olefina, que comprende: un reactor de polimerización, al cual se alimentan etileno y alfa-olefina de materias primas de reacción y disolventes y en el que las materias primas de reacción se polimerizan en estado de disolución, para generar un producto de polimerización de un copolímero de etileno y alfa-olefina que se disuelve en el disolvente; una sección de separación que incluye una torre de evaporación instantánea para separar etileno que no ha reaccionado y una alfa-olefina presente en el producto de polimerización por medio de destilación; y un dispositivo de separación para separar oligómeros de bajo peso molecular que tienen un peso molecular menor que el copolímero de etileno y alfa-olefina en el producto de polimerización, por medio de destilación; y una sección de recuperación de disolvente para separar los oligómeros de bajo peso molecular de los disolventes y oligómeros de bajo peso molecular que se separan y posteriormente para recuperar los disolventes.

En una realización para lograr los objetivos, la presente invención proporciona un método para polimerizar etileno y una alfa-olefina, que comprende las etapas de: copolimerizar etileno y una alfa-olefina de materias primas de reacción en presencia de disolventes, para generar un producto de polimerización en el que los compuestos de bajo peso molecular contienen etileno que no ha reaccionado y alfa-olefina, disolventes, copolímeros de etileno y alfa-olefinas y oligómeros de etileno y alfa-olefinas; separar el etileno que no ha reaccionado y las alfa-olefinas presentes en el producto de polimerización por medio de destilación; separar los disolventes y los compuestos de bajo peso molecular que tienen un peso molecular menor que el copolímero de etileno y alfa-olefina y que está presente en el producto de polimerización por medio de destilación, para obtener el producto de polimerización puro; y separar los oligómeros de bajo peso molecular de los disolventes y los compuestos de bajo peso molecular previamente separados por medio de destilación para recuperar los disolventes, y posteriormente reutilizar los disolventes recuperados como disolventes para la polimerización. En D1 (documentos KR 10-1989-0002562, EP A 0 186374) se divulga un proceso para la recuperación de una mezcla de propileno que no ha reaccionado y etileno que se usa como propileno y etileno que se introduce en un tanque de polimerización.

El proceso comprende: introducir una mezcla recuperada 1-5 de etileno que no ha reaccionado y propileno en una primera columna de destilación 1, y posteriormente extraer una fracción de componentes que tienen puntos de ebullición más elevados que el punto de ebullición de propileno a partir de la parte inferior de la primera columna de destilación 1 y extraer una fracción que contiene propileno y etileno a partir de la primera columna de destilación 1; e introducir dicha fracción de etileno-propileno extraída en una segunda columna de destilación 2, y extraer una mezcla de etileno-propileno de una proporción a partir de la parte superior de dicha segunda columna de destilación 2 y descartar el propileno procedente de la parte inferior de dicha segunda columna de destilación 2 (Véase reivindicación 1 de D1).

En D1, la mezcla recuperada 1-5 incluye no solo etileno que no ha reaccionado y propileno, sino también la fracción de componentes (impurezas) que tienen puntos de ebullición mayores que el punto de ebullición de propileno. En D1, el propio propileno se usa como medio de reacción que funciona como disolvente (Véase página 2, renglón 55 de D1).

El documento D2 (documentos KR10-2009-0068215 y EP-A-2 065 410) esta relacionado con un proceso para la producción continua de un copolímero termoplástico que contiene (i) unidades de un éster alquílico de ácido carboxílico insaturado y (ii) unidades de ácido carboxílico insaturado por medio de (a) deshidratación y/o (b) reacción de des-alcoholización (Véase reivindicación 1 de D2). El proceso de D2 es completamente diferente de la copolimerización de etileno y alfa-olefina de la presente invención.

En el documento D3 (documento US 3652515), los monómeros y el disolvente-diluyente se recuperan a partir del efluente sometido a evaporación instantánea a partir de la polimerización de etileno, una alfa olefina superior C3 a C10 y opcionalmente un tercer monómero (Véase columna 1, renglones 16-18 de D3). La vaporización instantánea con vapor se lleva a cabo en el tambor 13 de vaporización instantánea. El gas de cabecera de vaporización instantánea contiene un diluyente-disolvente, monómeros que no han reaccionado, impurezas pesadas y agua (Véase etapa (a) de la reivindicación 1 de D3).

Efectos técnicos

En el aparato y el método de polimerización, se copolimerizan de manera eficiente etileno y una alfa-olefina de materias primas de reacción, específicamente una alfa-olefina inferior tal como propileno etc., que se suministran sin problema y de forma barata, para que, así como también se pueda llevar a cabo la preparación de aceites sintéticos que tienen elevada calidad y elevado rendimiento, resulte rentable ya que las materias primas de reacción y los disolventes se pueden reutilizar.

Breve descripción de los dibujos

La Figura 1 es un diagrama esquemático que ilustra un aparato de polimerización de etileno y alfa-olefina de acuerdo con una realización de la presente invención.

5 La Figura 2 es un diagrama de flujo que ilustra un método de polimerización de etileno y alfa-olefina de acuerdo con una realización de la presente invención.

Ejemplos

En lo sucesivo, la presente invención se describe con detalle con referencia a los dibujos adjuntos.

10 La Figura 1 es un diagrama de bloques que ilustra la configuración global de un aparato para polimerización de etileno y alfa-olefina de acuerdo con una realización de la presente invención. Como se muestra en la Figura 1, el aparato de polimerización de etileno y alfa-olefina de acuerdo con la presente invención comprende un reactor de polimerización (10), una sección de separación (20) para separar etileno que no ha reaccionado y alfa-olefina, un oligómero de bajo peso molecular y un producto de polimerización, y una sección (30) de recuperación de disolvente, y si fuese necesario, además comprende una sección (40) de purificación de disolvente.

15 Etileno y alfa-olefina, como materias primas de reacción, y los disolventes se alimentan al reactor de polimerización (10), y en el reactor de polimerización las materias primas se copolimerizan en estado de disolución para generar el producto de polimerización que contienen un copolímero de etileno y alfa-olefina disuelto en el disolvente. Los aditivos convencionales para el control de la reacción de polimerización, tales como un catalizador, un modificador de peso molecular y similares, se pueden suministrar de forma adicional al reactor de polimerización (10) junto con las materias primas de reacción y el disolvente. La reacción de polimerización se puede llevar a cabo en un modo discontinuo, un modo semicontinuo o un modo continuo, preferentemente en un modo continuo, usando un reactor de tanque agitado continuo (Reactor de Tanque Agitado Continuo, CSTR). El CSTR aumenta el efecto de mezcla de los materiales de reacción y el catalizador durante el tiempo de retención en el reactor, hace que la mezcla sea uniforme y mantiene la temperatura del sistema de reacción a través de un intercambio térmico. El efluente (producto de polimerización) producido a partir del reactor de polimerización (10) incluye compuestos de bajo peso molecular que contienen etileno que no ha reaccionado, alfa-olefina y similares, disolventes, copolímeros de etileno y alfa-olefina (producto de polimerización puro) y oligómeros de bajo peso molecular de etileno y alfa-olefina.

20 La sección de separación (20) es para desvolatilizar los componentes orgánicos volátiles presentes en el producto de polimerización y para separar el producto de polimerización del copolímero de etileno y alfa-olefina. En la presente invención, la sección de separación (20) incluye una torre (22) de evaporación instantánea, una unidad de lavado (24), un primer dispositivo de separación (26) y un segundo dispositivo de separación (28). La torre (22) de evaporación instantánea, separa con destilación instantánea, los primeros compuestos de peso molecular abajo presentes en el efluente, específicamente los compuestos que tienen pesos moleculares menores que los disolventes, por ejemplo, etileno y alfa-olefina que tienen átomos de carbono de 2 a 5, preferentemente de 2 a 3. En detalle, cuando el efluente que contiene el producto de polimerización puro se proporciona a la torre (22) de evaporación instantánea, en la que se mantienen una presión atmosférica o menor y una temperatura de 50 a 150 °C, los disolventes, los oligómeros y los copolímeros permanecen en estado líquido, y los primeros compuestos de peso molecular más bajo, se someten a evaporación instantánea en estado gaseoso, de forma que los primeros compuestos de peso molecular bajo se separan por medio de destilación simple. La presión y la temperatura de la torre (22) de evaporación instantánea se ajustan para que tenga lugar la vaporización de los materiales que tienen pesos moleculares menores que las materias primas de reacción de etileno y alfa-olefina y los disolventes, y para que los materiales que tienen pesos moleculares mayores que el disolvente se mantengan en estado líquido. El primer compuesto de bajo peso molecular se obtiene a partir de la parte superior de una torre (22) de evaporación instantánea y los disolventes y los productos de polimerización se obtienen a partir de la parte inferior de la torre (22) de evaporación instantánea. El primero de los compuestos de bajo peso molecular separado de la torre (22) de evaporación instantánea se puede reutilizar como materia prima de reacción tras el proceso de condensación/purificación.

30 Si fuese necesario, la unidad de lavado (24) para la inactivación del catalizador presente en el producto de polimerización tras completar la polimerización se puede instalar de forma adicional en un extremo posterior de la torre (22) de evaporación instantánea, específicamente entre la torre (22) de evaporación instantánea y los dispositivos de separación (26, 28). El catalizador puede estar presente en el producto de polimerización, de manera que sea necesario evitar una reacción adicional tras la polimerización mediante la adición al producto de polimerización de un agente de inactivación del catalizador con el fin de evitar la actividad catalítica. Como ejemplo del agente de inactivación del catalizador, se puede usar una disolución de hidróxido de sodio (disolución cáustica, un 20 % en peso de disolución de NaOH). La unidad de lavado (24) puede ser un mezclador tal como un tambor de lavado que puede poner en contacto el producto de polimerización con el agente de inactivación del catalizador. Por ejemplo, el producto de polimerización y la disolución acuosa cáustica son colocan en el tambor de lavado y se mezclan con agitación para que el catalizador del producto de polimerización se inactive. En este caso, el catalizador inactivado por medio de la disolución acuosa cáustica existe en estado disuelto en la fase acuosa de la disolución. Por tanto, la fase acuosa de la disolución que contiene el catalizador se puede separar de la fase orgánica en la que

se disuelve el producto de polimerización, a través de una diferencia de peso específico mediante el uso de un tambor de separación etc., y el componente de catalizador se puede retirar del producto de polimerización. Es decir, la fase orgánica que incluye el producto de polimerización y el disolvente se puede obtener a partir de la parte superior del tambor de separación y la fase acuosa de la disolución que incluye el catalizador inactivado y se puede obtener la disolución cáustica a partir de la parte inferior del tambor de separación.

El dispositivo de separación (26, 28) es una columna de destilación para separar los disolventes y el segundo compuesto de peso molecular que incluye un oligómero de bajo peso molecular (polímero ligero) presente en el efluente por medio de destilación. Debido a la excesiva cantidad de disolventes presente en el efluente, es preferible usar un dispositivo de separación de vacío, en el que, para minimizar el arrastre del producto de polimerización, se someten a reflujo el disolvente y el oligómero de bajo peso molecular en la parte superior y se retiran los segundos compuestos de bajo peso molecular de la parte superior de la columna de destilación. Por consiguiente, la temperatura y la presión del dispositivo de separación (26, 28) se ajustan para destilar los disolventes y los oligómeros de bajo peso molecular (oligómeros de etileno y alfa-olefina), en los que los oligómeros de bajo peso molecular tienen un peso molecular menor que el producto de polimerización del copolímero de etileno-alfa-olefina. El peso molecular promedio expresado en peso de los oligómeros de bajo peso molecular es 400 o menos, preferentemente 350 o menos, más preferentemente 300 o menos, lo más preferentemente un intervalo de peso molecular de disolventes usados a través de 250. Por consiguiente, el dispositivo de separación (26, 28) se destila y separa los oligómeros de bajo peso molecular que tienen un peso molecular de 400 o menos, preferentemente de 350 o menos, más preferentemente de 300 o menos, lo más preferentemente de 250 o menos. Es preferible que el dispositivo de separación (26, 28) esté formado por un primer dispositivo de separación (26) y un segundo dispositivo de separación (28). El primer dispositivo de separación (26) se opera con una presión de 20 \approx 30 Torr y una temperatura de 80 \approx 100 °C, para separar principalmente los disolventes y los segundos compuestos de peso molecular de los oligómeros de bajo peso molecular etc., y el segundo dispositivo de separación (28) se opera a una presión de 1 \approx 10 Torr (alto vacío) y una temperatura de 220 \approx 240 °C para separar secundariamente los segundos componentes de peso molecular que permanecen en el producto de polimerización, de modo que finalmente se produce un copolímero puro (producto de polimerización). Debido a que la cantidad de oligómeros de bajo peso molecular aumenta en el producto de polimerización, el punto de inflamación del producto de polimerización se reduce. Por tanto, resulta deseable minimizar la cantidad restante de los oligómeros en el producto de polimerización por medio de la retirada secuencial de los oligómeros de bajo peso molecular al tiempo que se aumenta la temperatura y el grado de vacío del dispositivo de separación (26, 28). En este momento, según sea necesario, se puede inyectar nitrógeno (N₂) de forma adicional al producto de polimerización (Separación de N₂) para rebajar la presión parcial de los compuestos de bajo peso molecular (polímero ligero) y reducir la cantidad restante de los oligómeros de bajo peso molecular. Además, la humedad presente en el disolvente se puede separar y retirar por medio de un corte-lateral (extracción del componente necesario en una etapa de la columna de destilación) en un condensador del dispositivo de separación ubicado en la parte superior de la columna de destilación del dispositivo de separación (26, 28).

La sección (30) de recuperación del disolvente está constituida por una columna de destilación para separar los oligómeros de bajo peso molecular de los oligómeros de bajo peso molecular y los disolventes que se separan del efluente, y recuperar los disolventes de alta pureza. El número de etapas de la columna de destilación que componen la sección (30) de recuperación del disolvente es por ejemplo de 20 a 50, y se pueden obtener disolventes de alta pureza en la parte superior de la columna de destilación. Para minimizar la cantidad de oligómeros en los disolventes, se pueden ajustar de forma apropiada la temperatura y la presión de la columna de destilación para separar los disolventes de los oligómeros, y es preferible destilar los disolventes con elevada proporción de reflujo. El disolvente recuperado se puede reutilizar como disolvente para la polimerización. La sección (40) de purificación del disolvente retira impurezas de los disolventes libres de productos de polimerización y los oligómeros de bajo peso molecular, que se puede instalar según sea necesario.

La Figura 2 es un diagrama de flujo que ilustra un método de polimerización de etileno y alfa-olefina de acuerdo con una realización de la presente invención. Como se muestra en la Figura 2, en el método de polimerización de etileno y alfa-olefina de acuerdo con la presente invención, es preferible llevar a cabo un pretratamiento (S10) para, a partir de las materias primas de reacción, retirar los materiales (veneno, impureza) que puedan reducir la actividad del catalizador, tal como humedad, oxígeno (O₂), CO₂, azufre y similares. Por ejemplo, si las materias primas de reacción pasan a través de la columna constituida por un agente de neutralización con objeto de retirar oxígeno (O₂) y azufre (por ejemplo, agente de neutralización de oxígeno Ridox™, fabricante: Fisher Chemical), alúmina para retirar CO y CO₂, un tamiz molecular para retirar humedades y similares, se pueden retirar los materiales que reducen la actividad del catalizador de las materias primas de reacción. A continuación, se copolimerizan etileno y alfa-olefina, las materias primas de reacción en presencia de los disolventes (S 20). Los efluentes procedentes de la copolimerización incluyen compuestos de bajo peso molecular que contienen etileno que no ha reaccionado, alfa-olefina, disolventes, copolímeros de etileno y alfa-olefina, oligómeros de etileno y alfa-olefina y similares. A continuación, los primeros compuestos de bajo peso molecular que están presentes en los efluentes y que tienen pesos moleculares menores que los disolventes (por ejemplo, etileno que no ha reaccionado, alfa-olefina) se separan por medio de destilación (S 30). Posteriormente, los disolventes y los oligómeros de bajo peso molecular presentes en los efluentes y que tienen pesos moleculares más bajos que el copolímero de etileno y alfa-olefina (segundos componentes de peso molecular) se separan por medio de destilación, para obtener de este modo el

producto puro de polimerización (S 40). En este instante, si fuese necesario, se puede llevar a cabo de forma adicional un proceso de lavado adicional (S 35) para inactivar el catalizador presente en el producto de polimerización tras la separación de los primeros compuestos de bajo peso molecular (S 30). Finalmente, los oligómeros de bajo peso molecular se separan de los oligómeros de bajo peso molecular y los disolventes por medio de destilación, con el fin de recuperar disolventes de alta pureza, y con ellos se pueden reutilizar los disolventes obtenidos como disolventes para la polimerización adicional (S50).

Las materias primas de reacción usadas para la reacción de polimerización podrían ser en general etileno y alfa-olefina que tiene de 3 a 20 átomos de carbono. Como alfa-olefina que tiene de 3 a 20 átomos de carbono, se pueden usar alfa-olefinas de cadena lineal, alfa-olefinas de cadena ramificada y mezclas de las mismas, solas o en combinación, en las que las alfa-olefinas lineales incluyen propileno, 1-buteno, 1-pentano, 1-hexeno, etc., y las alfa-olefinas ramificadas incluyen isobutileno, 3-metil-1-buteno, 4-metil-1-pentano, etc. De acuerdo con la presente invención, se usa la alfa-olefina lineal inferior que tiene de 3 a 5 átomos de carbono, y se prefiere más propileno. La reacción de polimerización se puede llevar a cabo mediante el uso de disolventes inertes tales como propano, butano, pentano, hexano como medio. De acuerdo con la presente invención, se usan disolventes que tienen un peso molecular más elevado que la alfa-olefina para la polimerización, específicamente compuestos de hidrocarburo saturado que tienen de 4 a 8 átomos de carbono, más preferentemente hexano que tiene 6 átomos de carbono. Por ejemplo, el número de átomos de carbono de los disolventes es mayor que el de las alfa-olefinas usadas para la reacción de polimerización en 1 o más. Las materias primas de reacción usadas en la presente invención tienen una presión de vapor relativamente elevada, en comparación con los disolventes, por tanto, resulta sencillo recuperar las materias primas que no han reaccionado. Por ejemplo, cuando las materias primas de reacción son etileno y propileno, éstas se pueden recuperar a presión atmosférica y una temperatura de 0 a 100 °C, preferentemente de 0 a 50 °C. También, además, ventajosamente, las materias primas usadas en la presente invención se suministran y se demandan de forma estable y no costosa, en comparación con el alqueno superior tal como deceno-1, etc.

En la reacción de polimerización de acuerdo con la presente invención, como catalizador, es preferible un catalizador de metaloceno en lugar del uso de un catalizador de Ziegler-Natta de primera generación, etc. Si resulta necesario, se puede usar un sistema de catalizador de sitio único por medio de mezcla de un catalizador y un cocatalizador, tal como compuestos de organoaluminio de oxi-compuestos organoaluminio, borato, aluminóxano, etc. Por otra parte, como modificador de peso molecular, se puede usar hidrógeno (H₂). En la copolimerización de etileno y alfa-olefina de acuerdo con la invención, la temperatura de polimerización varía dependiendo de las materias primas, la condición de reacción y similares, no obstante, generalmente la temperatura de polimerización es de 80 a 150 °C, preferentemente de 90 a 120 °C. La presión de polimerización es de 10 a 50 bares, preferentemente de 20 a 40 bares, más preferentemente de 25 a 35 bares. En este caso, cuando la temperatura de polimerización es demasiado baja, es probable que el copolímero que tiene un peso molecular elevado se forme de manera excesiva. Cuando la temperatura de polimerización es demasiado elevada, existe la posibilidad de que la actividad del catalizador se vea reducida, debido a la estabilidad térmica. La condición de copolimerización de etileno y alfa-olefina se divulgó con detalle en la Solicitud de patente coreana N^o. 10-2012-0130792 (fecha de presentación: 11.19.2012) que pertenece al presente solicitante, y todos los contenidos de la misma se incorporan en la presente memoria.

El copolímero de la presente invención que se forma por medio de la polimerización de etileno y una alfa-olefina que tiene de 3 a 20 átomos de carbono, es un copolímero aleatorio que es líquido a temperatura ambiente, en el que las unidades de alfa-olefina se distribuyen de manera uniforme en las cadenas del copolímero. El copolímero incluye una unidad de etileno de un 40 a un 60 % en moles, preferentemente de un 45 a un 55 % en moles y una unidad de alfa-olefina que tiene de 3 a 20 átomos de carbono de un 40 a un 60 % en moles, preferentemente de un 45 a un 55 % en moles, en el que la unidad de etileno procede de etileno y la unidad de alfa-olefina que tiene de 3 a 20 átomos de carbono procede de una alfa-olefina que tiene de 3 a 20 átomos de carbono. En el copolímero de la presente invención, cuando la cantidad de unidad de etileno es menor de un 40 %, la cantidad de propileno etc, aumenta de manera que es posible que no se forme el copolímero líquido. Cuando la cantidad de unidad de etileno es mayor de un 60 % en moles, la cantidad de etileno aumenta de forma excesiva de manera que resulta difícil formar copolímeros líquidos o puede suceder que los copolímeros no resulten apropiados como aceites lubricantes sintéticos. El peso molecular promedio expresado en número (Mn) del presente copolímero es de 500 a 10.000, preferentemente de 800 a 6.000, y su distribución de peso molecular (Mw/Mn, Mw es el peso molecular promedio expresado en peso) es 3 o menos, preferentemente 2 o menos. El peso molecular promedio expresado en número (Mn) y la distribución de peso molecular (Mw/Mn) se miden por cromatografía de permeabilidad de gel (GPC). El copolímero líquido de etileno y alfa-olefina de acuerdo con la presente invención tiene monómeros distribuidos uniformemente por toda la longitud de las moléculas copoliméricas, distribución estrecha de la composición y peso molecular, excelente uniformidad, distribución pequeña del doble enlace, actividad elevada y menos formación de lodo, de manera que resulta particularmente útil como aceite sintético para requisitos de elevado índice de viscosidad, características de viscosidad a baja temperatura, estabilidad térmica y cizalladura, durabilidad, etc.

REIVINDICACIONES

1. Un aparato para polimerización de etileno y alfa-olefina, que comprende:
- 5 un reactor de polimerización (10), al cual se alimentan etileno y alfa-olefina de materias primas de reacción y disolventes y en el que las materias primas de reacción se polimerizan en estado de disolución, para generar un producto de polimerización de copolímero de etileno y alfa-olefina que se disuelve en el disolvente;
- una sección de separación (20) que incluye una torre (22) de evaporación instantánea para separar el etileno que no ha reaccionado y la alfa-olefina presente en el producto de polimerización por medio de destilación instantánea; y
- 10 un dispositivo de separación (26, 28) para separar el disolvente y los oligómeros de bajo peso molecular que tienen un peso molecular menor que el copolímero de etileno y alfa-olefina presente en el producto de polimerización, por medio de destilación; y
- una sección (30) de recuperación de disolvente para separar los oligómeros de bajo peso molecular de los disolventes y los oligómeros de bajo peso molecular que se separan y posteriormente para recuperar los disolventes,
- 15 en el que la alfa-olefina es una alfa-olefina lineal que tiene de 3 a 5 átomos de carbono y los disolventes son compuestos de hidrocarburo saturado que tienen de 4 a 8 átomos de carbono, en el que los disolventes tienen un peso molecular más elevado que la alfa-olefina; en el que el copolímero de etileno y alfa-olefina es un copolímero aleatorio que es líquido a temperatura ambiente, y el peso molecular promedio expresado en número del copolímero es de 500 a 10000;
- 20 comprendiendo dicho aparato una unidad de lavado (24) entre la torre (22) de evaporación instantánea y el dispositivo de separación (26, 28), para inactivar un catalizador presente en el producto de polimerización tras completar la polimerización.
2. El aparato de la reivindicación 1, en el que el dispositivo de separación (26, 28) está formado por un primer dispositivo de separación (26) y un segundo dispositivo de separación (28), y en el que el primer dispositivo de separación (26) se opera a una presión de 20 a 30 Torr y una temperatura de 80 a 100 °C para separar principalmente los disolventes y los oligómeros de bajo peso molecular, y el segundo dispositivo de separación (28) se opera a una presión de 1 a 10 Torr y una temperatura de 220 a 240 °C para separar secundariamente los disolventes y los oligómeros de bajo peso molecular que quedan en el producto de polimerización.
- 25 3. El aparato de la reivindicación 1, en el que la presión y la temperatura de la torre (22) de evaporación instantánea se ajustan para destilar las materias primas de reacción de etileno y alfa-olefina y los materiales que tienen un peso molecular por debajo de las materias primas de reacción, y a continuación para hacer permanecer el disolvente.
- 30 4. El aparato de la reivindicación 1, en el que la alfa-olefina es propileno.
5. Un método de polimerización de etileno y alfa-olefina, que comprende las etapas de:
- 35 copolimerizar etileno y alfa-olefina de materias primas de reacción en presencia de disolventes en un reactor de polimerización (10), para generar un producto de polimerización en el que están presentes compuestos de bajo peso molecular que contienen etileno que no ha reaccionado y alfa-olefina, los disolventes, copolímeros de etileno y alfa-olefina y oligómeros de etileno y alfa-olefina;
- separar el etileno que no ha reaccionado y la alfa-olefina presentes en el producto de polimerización por medio de destilación por evaporación instantánea en una torre (22) de evaporación instantánea;
- 40 inactivar un catalizador presente en el producto de polimerización por medio de lavado del catalizador en una unidad de lavado (24);
- separar los disolventes y los compuestos de bajo peso molecular que tienen un peso molecular más bajo que el copolímero de etileno y alfa-olefina y presentes en el producto de polimerización por medio de destilación en un dispositivo de separación (26, 28), para obtener el producto de polimerización puro; y
- 45 separar los oligómeros de bajo peso molecular de los disolventes y los compuestos de bajo peso molecular separados previamente por medio de destilación para recuperar los disolventes en una sección (30) de recuperación del disolvente y posteriormente reutilizar los disolventes recuperados como disolventes para polimerización,
- en el que la alfa-olefina es una alfa-olefina lineal que tiene de 3 a 5 átomos de carbono y los disolventes son compuestos de hidrocarburo saturado que tienen de 4 a 8 átomos de carbono, en el que los disolventes tienen un peso molecular más elevado que la alfa-olefina;
- 50

ES 2 774 020 T3

en el que el copolímero de etileno y alfa-olefina es un copolímero aleatorio que es líquido a temperatura ambiente, y el peso molecular promedio expresado en número del copolímero es de 500 a 10000, y la unidad de lavado (24) se instala entre la torre (22) de evaporación instantánea y el dispositivo de separación (26, 28).

Figura 1

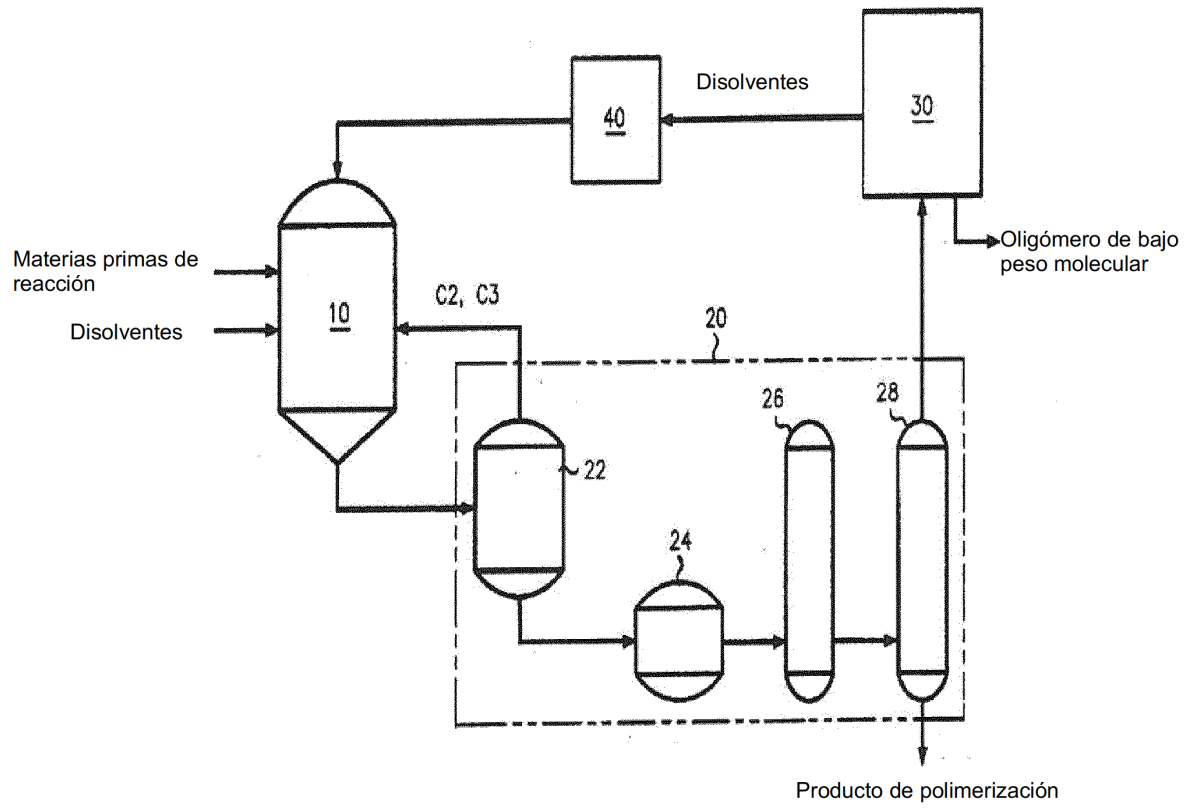


Figura 2

