



POLSKIEJ RZECZYPOSPOLITEJ LUDOWEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 41087

Kl. 12 o, 1/06

VEB Leuna—Werke „Walter Ulbricht“

Leuna, Niemiecka Republika Demokratyczna

Sposób katalitycznej polimeryzacji gazowych olefin

Patent trwa od dnia 22 maja 1957 r.

Jak wiadomo, gazowe olefiny jak etylen, propylen, α -butylen i podobne węglowodory olefinowe można polimeryzować w obecności chloru glinowego albo podobnych katalizatorów stosowanych w reakcji Friedel-Craftsa do wyżej cząsteczkowych węglowodorów, posiadających właściwości olejów smarowych. Dzieje się to w ten sposób, że katalizator zawiesza się w odpowiednim węglowodorze i wprowadza w odpowiedniej temperaturze do tej zawiesiny, węglowódor poddawany polimeryzacji. Ponieważ początek reakcji zostaje wywołany przez utworzenie kompleksu z katalizatora i olefiny poddawanej polimeryzacji, konieczne jest w przypadkach, w których temperatura polimeryzacji jest niższa od temperatury tworzenia się kompleksu, znajdujący się w naczyniu polimeryzacyjnym zawieszony katalizator w obecności olefiny najpierw doprowadzić na krótko do temperatury koniecznej do wytworzenia kompleksu, co znane jest np. przy polimeryzacji etylenu. Polimeryzację prowadzi się bez stosowania ciśnienia albo pod ciśnieniem w temperaturach między -80° i $+500^{\circ}\text{C}$, ko-

rzystnie między 50° i 200°C . Dalej znane jest, że można mieszać otrzymane polimery w stanie nieprzerobionym z ciekłymi węglowodorami albo mieszaninami węglowodorów, które składają się całkowicie albo częściowo ze związków nienasyconych i praktycznie są wolne od tlenu i związków zawierających siarkę a przy tym otrzymać oleje smarowe szczególnie odporne na starzenie. Ponieważ produkty reakcji w procesie określonym poddawane są bardzo długo działaniu temperatury reakcji, występują niepożądane procesy uboczne, przez co obniża się znacznie wydajność, a jakość otrzymywanych olejów jest nieodpowiednia.

Stwierdzono, że otrzymuje się wysokowartościowe oleje smarowe, które przewyższają w wysokim stopniu oleje otrzymywane według znanych sposobów, szczególnie jeżeli chodzi o ich lepkość, o zmiany lepkości w zależności od temperatury i o wydajność, jeżeli zawieszony albo rozpuszczony katalizator i gazową olefinę poddawaną polimeryzacji wprowadza się do przeszerzenia reakcyjnej w sposób ciągły z taką szybkością, że z jednej strony unika się przekrocze-

nia najwyższej dopuszczalnej granicy temperatur, z powodu wywołującego się ciepła reakcji, z drugiej strony jednak zużytkowuje praktycznie całą ilość wprowadzonego olefinu i że z przestrzeni reakcyjnej odciąga się w sposób ciągły ciekły produkt reakcji w miarę jego tworzenia się podczas polimeryzacji. W wielu przypadkach przy przebiegu reakcji odgrywa szczególną rolę stosunek powierzchni do objętości przestrzeni reakcyjnej i ma decydujące znaczenie dla optymalnej wydajności przestrzennej. Jak wiadomo, ściany otaczające przestrzeń reakcyjną wywierają katalityczny wpływ na przebieg polimeryzacji i hamują ją w mniejszym lub większym stopniu. W ciągłym sposobie według wynalazku hamujący wpływ jest szczególnie wielki z powodu dużo mniejszej przestrzeni reakcyjnej. Wpływ ten można w wysokim stopniu usunąć przez zastosowanie odpowiednich gatunków stali. Pewien hamujący efekt pozostaje jednak zawsze. Według wynalazku można go obniżyć do minimum w ten sposób, że stosunek powierzchni do objętości w przestrzeni reakcyjnej utrzymuje się możliwie nisko.

W końcu stwierdzono, że w przypadkach, w których temperatura polimeryzacji jest niższa od temperatury tworzenia się kompleksu, można otrzymywać kompleks między katalizatorem i olefiną poddawaną polimeryzacji na zewnątrz właściwej przestrzeni reakcyjnej. Przeprowadza się to w ten sposób, że zawieszoną katalizatora w obecności olefinu poddanego polimeryzacji ogrzewa się wstępnie przed wprowadzeniem jej do przestrzeni reakcyjnej do temperatury 0—300°C, korzystnie 100—200°C.

W znanych sposobach w zależności od tworzącej się ilości polimeru trzeba podnosić ciśnienia w sposób ciągły, ażeby szybkość reakcji była stała. W sposobie postępowania według wynalazku ciśnienie podczas całej polimeryzacji jest stałe i może być nastawione odpowiednio do istniejących warunków. Dobiera się go w zależności od temperatury reakcji i ilości katalizatora tak, ażeby polimeryzacja przebiegała z wystarczającą szybkością i ażeby przy możliwie największym stopniu przereagowania można jeszcze było odprowadzać ciepło reakcji.

Przykład. W autoklawie o pojemności 4 m³ miesza się 1 m³ eteru naftowego i 120 kg technicznego chlorku glinowego. Następnie za pomocą etylenu nastawia się ciśnienie 20 atm. i zawartość autoklawu podgrzewa do temperatury 150°C. Po osiągnięciu tej temperatury

ustawia się temperaturę całego układu, przez chłodzenie wodą pod ciśnieniem, na 120°C i doprowadza wtedy tyle etylenu, że wyzwalającą się w temperaturze 120°C ilość ciepła można jeszcze odprowadzić. Jeżeli autoklaw jest wypełniony, zaczyna się, jak przedstawiono poniżej, ciągły proces według wynalazku. Z drugiego autoklawu wprowadza się w sposób ciągły do autoklawu, w którym prowadzi się polimeryzację 150 l/godz. zawiesiny katalizatora. Katalizator przygotowuje się w drugim autoklawie w ten sposób, że 240 kg chlorku glinowego zawierającego żelazo zawieszają się w 2 m³ eteru naftowego i wprowadza etylen do uzyskania ciśnienia 50 atm. Zawartość autoklawu ogrzewa się do temperatury 50—60°C, po czym otrzymaną mieszaninę przeprowadza się przez podgrzewacz, w którym ogrzewa się ona do temperatury 150°C. Równocześnie wprowadza się do zawiesiny etylen o temperaturze 120°C w ilości 50 m³ na godzinę. Osiąga się przez to tworzenie się kompleksu. Następnie w autoklawie zaopatrzonym w chłodzenie zewnętrzne, w którym prowadzi się polimeryzację, nastawia się ciśnienie na 30 atm. i wtłacza 260 m³ etylenu na godzinę. Przy zachowaniu tego samego ciśnienia usuwa się z autoklawu wytworzony polimer i nieprzereagowany etylen. Przeróbka polimeru następuje w znany sposób. Otrzymuje się 282 kg oleju na godzinę o następującej charakterystyce:

Lepkość w temperaturze 38°C	81,8°F
Lepkość w temperaturze 50°C	42,6°F
Lepkość w temperaturze 99°C	6,07°F
Indeks viskozowy (V, I)	116,3
Temperatura krzepnięcia	—29°C
Temperatura zapłonu	232°C
Liczba kwasowa	0,01
Liczba zmydlenia	0,01

Przykład II. Przy zachowaniu warunków reakcji jak w przykładzie I, wtłacza się do autoklawu, który zaopatrzony jest w dodatkowe chłodzenie wewnętrzne, 550 m³ etylenu na godzinę, przy ciśnieniu 50 atm. Odpowiedni przerób prowadzi do uzyskania 506 kg oleju o następującej charakterystyce:

Lepkość w temperaturze 38°C	104,6°F
Lepkość w temperaturze 50°C	54,0°F
Lepkość w temperaturze 99°C	7,48°F
Indeks viskozowy (V, I)	118,6
Temperatura krzepnięcia	—36°C
Temperatura zapłonu	234°C
Liczba kwasowa	0,01
Liczba zmydlenia	0,02

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób katalitycznej polimeryzacji gazowych olefin w obecności zawiesiny lub roztworu katalizatora w odpowiednim węglowodorze, znamieny tym, że zawieszony lub rozpuszczony katalizator i gazowy olefin wprowadza się w sposób ciągły do przestrzeni reakcyjnej z taką szybkością że z jednej strony unika się przekroczenia najwyższej dopuszczalnej temperatury, która wzrasta wskutek wydzielającego się ciepła reakcji, z drugiej strony jednak zużywa praktycznie całkowitą ilość wprowadzanego olefinu, przy czym z przestrzeni reakcyjnej odprowadza się ciepły produkt reakcji w sposób ciągły w miarę tworzenia się jego w czasie polimeryzacji.
2. Sposób według zastrz. 1, znamieny tym, że reakcję polimeryzacji przeprowadza się

w przestrzeni reakcyjnej, której stosunek powierzchni do objętości jest możliwie mały.

3. Sposób według zastrz. 1, 2, znamieny tym, że zawieszony katalizator w przypadku kiedy to jest konieczne podgrzewa się wstępnie przed wprowadzeniem jej do przestrzeni reakcyjnej w obecności olefinu poddawanego polimeryzacji do temperatury 0—300°C, korzystnie 100—200°C.
4. Sposób według zastrz. 1—3, znamieny tym, że ciśnienie robocze w zależności od temperatury reakcji, rodzaju i ilości katalizatora dobiera się tak, ażeby przy możliwie największym stopniu przereagowania olefinu, można jeszcze było odprowadzać ciepło reakcji.

VEB Leuna-Werke
„Walter Ulbricht”

Zastępca: Kolegium Rzeczników Patentowych