



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 01.10.75 (P. 183716)

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 25.04.77

Opis patentowy opublikowano: 28.02.1979

CELULINIA

Urzędu Patentowego
Polskiej Rzeczypospolitej Ludowej

Int. Cl.² C08G 65/10

Twórcy wynalazku: Norbert Hałaburdo, Edgar Bortel, Ryszard Lamot,
Gerard Bekierz, Sabina Zawadzka, Mieczysław Zawadzki

Uprawniony z patentu: Instytut Ciężkiej Syntezy Organicznej „Blachownia”, Kędzierzyn (Polska)

**Sposób wytwarzania wysokodrobinowych polimerów tlenku
etylenu, przeznaczonych dla procesów flokulacji,
stosowanych w górnictwie**

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania wysokodrobinowych polimerów tlenku etylenu o średnim ciężarze drobinowym powyżej 1 500 000, które stosowane są w procesach flokulacji zawieszin mułowych w górnictwie; prowadzony w obecności katalizatorów stanowiących związki kompleksowe wapnia.

Znane są sposoby otrzymywania wielkocząsteczkowych polimerów tlenku etylenu z wykorzystaniem katalizatorów metaloorganicznych posiadających wiązania typu metal-tlen z dodatkami różnych czynników chelatujących.

Znane są również katalizatory oparte na związkach żelaza, manganu i cyny. Rozległą grupę stanowią katalizatory zawierające metal dwuwartościowy z grupy wapniowców i stosowane są w postaci tlenków, węglanów, siarczanów lub amidów. Procesy polimeryzacji tlenku etylenu do związków wielkocząsteczkowych wobec tych katalizatorów są długotrwałe, to jest, prowadzone w czasie 20–50 godzin, przebiegają z małymi wydajnościami, rzędu 20–30% wagowych, a otrzymane produkty charakteryzują się niedogodną formą. Polimeryzację tlenku etylenu wobec wyżej określonych katalizatorów można prowadzić w roztworach rozpuszczalnikowej, w wytrącalniku polimeru jako tzw. polimeryzację wytrącalnikową lub w masie monomeru jako tzw. polimeryzację blokową. Polimeryzacja rozpuszczalnikowa posiada szereg wad

2

związanych głównie z tym, że powstające w roztworze polimery posiadają znaczne lepkości co utrudnia operacje techniczne takie jak rozładunek aparatów oraz procesy jednostkowe związane z wymianą masy, ciepła itp.

Polimeryzacja blokowa prowadzona jest pod ciśnieniem a powstający produkt jest ciałem stałym. Sam proces przebiega w długim czasie a podczas polimeryzacji w okresie inicjowania ma miejsce gwałtowne wydzielenie się dużych ilości ciepła, co utrudnia realizację techniczną tej metody.

Korzystniejsze są pod względem technicznym procesy prowadzone w zawiesinie, w których katalizatory złożone z amidków lub amoniaków wapniowych w formie kompleksów z tlenkiem etylenu, tlenkiem propylenu, dwumetylosulfotlenkiem lub innymi związkami sulfonowymi oraz nityrami związków alifatycznych lub acetonitrylem, charakteryzują się niewielkimi wydajnościami produktu, rzędu 40–50% wag. w stosunku do wprowadzonego tlenku etylenu.

Według opisu patentowego RFN nr 1 720 392 prowadzi się polimeryzację tlenków alkilenowych do polimerów stałych. Proces przebiega w obecności katalizatorów metali ziem alkalicznych stanowiących związki kompleksowe z amoniakiem i/lub tlenkiem alkilenowym o ogólnym wzorze $H_2N \cdot NC = C - Me - C = CH \cdot NH_2$, produkty rozkładu tego związku lub związków typu $HC - C - R - O - Me - O - R - C = CH$, w których M — jest metalem

grupy II, a R rodnikiem pochodzącym od tlenku alkilenowego.

Polimeryzację wobec tego typu katalizatorów prowadzi się w medium, w którym rozpuszcza się monomer i polimer to jest w węglowodorach aromatycznych zwłaszcza w benzenie względnie jego homologach, lub w rozpuszczalnikach w których rozpuszcza się monomer a wytrącający się polimer nie ulega rozpuszczeniu, zwłaszcza z zastosowaniem nasyconych węglowodorów alifatycznych jak heksanu, czy heptanu.

Otrzymane w trakcie polimeryzacji wytrąceniowej polimery występują w postaci proszku lub ziaren i dają się łatwo oddzielić.

Z rozwiązania według opisu patentowego RFN nr 1128148 znany jest sposób wytwarzania wysokodrobinowych polimerów tlenków alkilenowych prowadzony w obecności katalizatora dwuetylocynku. Polimeryzację prowadzi się w środowisku tlenowym w obecności wody i alkoholi alifatycznych.

Z gęstej mieszaniny poreakcyjnej oddziela się katalizator przez rozkład za pomocą wodnego roztworu metanolu. Po czym wytrąca się polimer przez działanie rozpuszczalnikami węglowodorowym, korzystnie heksanem.

Natomiast z opisu patentowego USA nr 3654183 znany jest sposób wytwarzania polimerów tlenku etylenu o ciężarze drobinowym do 4.000 000. Polimeryzację prowadzi się wobec kompleksu katalitycznego utworzonego z sześćcioamoniaku metalu alkalicznego i cyklicznego monoeteru w środowisku ciekłego amoniaku. Tak otrzymane produkty wykazują szeroki rozrzut ciężaru drobinowego i nie mogą być stosowane w procesach flokulacji mułów w górnictwie, ponieważ powodują nierównomierną aglomerację zawieszin mułu, co z kolei utrudnia oddzielanie szlamu.

Istota wynalazku polega na prowadzeniu polimeryzacji tlenku etylenu w kierunku produktu o wysokim ciężarze drobinowym i małym rozrzucie ciężaru drobinowego, w obecności nowego układu katalitycznego pozwalającego na skrócenie czasu reakcji i zwiększenie wydajności polimeru tlenku etylenu, w odniesieniu do dotychczas znanych sposobów.

Sposobem według wynalazku wytwarza się polimery tlenku etylenu o wysokim ciężarze drobinowym regulowanym w zakresie od 1,5 mil — 3 milionów przeznaczony dla procesów flokulacji mułów, stosowanych w górnictwie.

Proces polimeryzacji tlenku etylenu prowadzi się w rozpuszczalniku monomeru to jest w węglowodorach alifatycznych korzystnie w n-heksanie. W roli katalizatora stosuje się kompleks katalityczny, otrzymany w wyniku reakcji metalicznego wapnia z ciekłym amoniakiem i epichlorohydryną, prowadzonej w temperaturze poniżej -50°C . Katalizator w postaci drobnokrystalicznej wprowadza się do środowiska reakcji, to jest do węglowodoru alifatycznego w którym rozpuszczony jest tlenek etylenu. Syntezę prowadzi się w temperaturze $30-80^{\circ}\text{C}$, wprowadzając do środowiska reakcji w sposób ciągły w czasie 6—8 godzin tlenek etylenu. Następnie z mieszaniny poreakcyjnej oddziela się wytrącony polimer tlenku etylenu, korzystnie przez

odwirowanie, bez uprzedniego wydzielania resztek katalizatora. Pozostałe po oddzieleniu polimeru węglowodory alifatyczne zwraca się do procesu polimeryzacji tlenku etylenu.

5 Stosunek molowy sześćcioamoniaku wapnia do epichlorohydryny w kompleksie katalitycznym wynosi 1:0,2—1.

Ilość stosowanego katalizatora w przeliczeniu na 10 wapń do ilości monomeru tlenku etylenu w procesie polimeryzacji wynosi 0,25—1,0% wagowych.

Dla stabilizacji produktu polimeryzacji wprowadza się po zakończeniu procesu polimeryzacji 0,001—0,01% wagowych fenotiazyny, odniesionej do 15 masy produktu. Reakcja polimeryzacji tlenku etylenu prowadzonej sposobem według wynalazku przebiega z wydajnością 85—95% wydajności teoretycznej.

Metoda według wynalazku umożliwia na znaczne skrócenie czasu polimeryzacji z kilkudziesięciu 20 do kilku godzin. Wytworzony polimer tlenku etylenu posiada mały rozrzut ciężaru drobinowego, dzięki czemu posiada własności flokulacyjne i może być stosowany w procesach flokulacji zawieszin mułowych szczególnie w górnictwie. W zależności 25 od potrzeb można otrzymywać produkt o jednorodnym ciężarze drobinowym w zakresie 1,5—3 miliona. Zmianę ciężaru drobinowego produktu uzyskuje się przez odpowiedni dobór molowy ilości składników w kompleksie katalitycznym i ilość użytego katalizatora, bez zakłócenia podstawowego 30 reżimu technologicznego procesu.

Przykład I. Do okrągłodennej kolby zaopatrzonej w mieszadło, termometr, wkraplacz oraz doprowadzenie azotu i system odpowietrzający 35 wprowadza się 10 g metalicznego wapnia. Kolbę oziębia się do temperatury poniżej -50°C uruchamia mieszadło i wprowadza 140 g ciekłego amoniaku oraz 2,2 g epichlorohydryny glicerynowej. Następnie kolbę ogrzewa się celem odparowania nadmiaru amoniaku a osad katalizatora zadaje 40 n-heksanem. Jeden gram tego katalizatora w przeliczeniu na wapń wprowadza się do odpowietrzonego naczynia szklanego wyposażonego w mieszadło, termometr oraz rurkę szklaną doprowadzoną 45 w pobliże dna naczynia. Do opisanego naczynia wprowadza się ponadto 1 litr n-heksanu oraz około 0,01 g fenotiazyny i w temperaturze od około 18°C rozpoczyna się dozowanie tlenku etylenu. Nieprzereagowany tlenek etylenu opuszcza środowisko 50 reakcji przez zamknięcia ręczne. Temperatura w czasie wprowadzania tlenku etylenu wzrasta do 38°C . Po 8-godzinym wprowadzaniu tlenku etylenu do reaktora, wydziela się biały granulowany produkt polimeryzacji, który oddziela się 55 od rozpuszczalnika i suszy w atmosferze azotu. Ciężar drobinowy tak otrzymanego polimeru tlenku etylenu wynosi około 3 mln.

Przykład II. Do kolby jak w przykładzie 1 wprowadza się 10 g metalicznego wapnia, 140 g 60 ciekłego amoniaku oraz 5,5 g epichlorohydryny glicerynowej. Dalsze postępowanie prowadzi się jak podano w przykładzie 1, z tym, że tlenek etylenu wprowadza się w ciągu 7 godzin. Wydzielony produkt reakcji po wysuszeniu w atmosferze azotu posiada ciężar drobinowy około 2 mln.

Przykład III. Do kolby jak w przykładzie I wprowadza się 10 g metalicznego wapnia, 140 g ciekłego amoniaku oraz 11 g epichlorohydryny i postępuje jak opisano w przykładzie I. Czas dozowania tlenu etylenu do reaktora ogranicza się 6 godzin. Wydzielony produkt reakcji polimeryzacji po wysuszeniu w atmosferze azotu posiada ciężar drobinowy około 1,5 mln.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób wytwarzania wysokodrobinowych polimerów tlenu etylenu, przeznaczonych dla procesów flokulacji stosowanych w górnictwie, przez polimeryzację tlenu etylenu prowadzoną w roztwo-

rach węglowodorów alifatycznych w obecności katalizatora wapniowego, **znamienny tym**, że proces polimeryzacji tlenu etylenu prowadzi się w obecności kompleksu katalitycznego utworzonego z sześćcioamoniaku wapnia i epichlorohydryny, w którym stosunek molowy związku wapniowego do epichlorowcohydryny wynosi 1:0,2—1,0, stosowanego w ilości 0,25—1,0% wagowych w przeliczeniu na wapń, w odniesieniu do ilości monomeru tlenu etylenu, przy czym polimeryzację prowadzi się w czasie 6—8 godzin w zawieszynie w węglowodorach alifatycznych, korzystnie w heptanie, w temperaturze 30—80°C, a w roli stabilizatora produktu stosuje się fenotiazynę w ilości 0,002—0,1% wagowych określonej w stosunku do masy polimeru tlenu etylenu.