

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

89935

Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 06.12.73 (P. 167108)

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 01.07.75

Opis patentowy opublikowano: 15.03.1977

MKP C08g 23/14

Int. Cl.² C08G 65/10

CZYTELNIA

Urząd Patentowy
Polskiej Rzeczypospolitej Ludowej

Twórcy wynalazku: Norbert Hałaburda, Dominik Nowak, Józef Gibas,
Roman John

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

Sposób wytwarzania polimerów tlenku etylenu o wysokim ciężarze drobinowym

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania polimerów tlenku etylenu, o wysokim ciężarze drobinowym, na drodze polimeryzacji tlenku etylenu w roztworze węglowodorów aromatycznych, w obecności katalizatorów metaloorganicznych i wytrącania za pomocą węglowodorów alifatycznych. Polimery te znajdują zastosowanie w przemyśle górniczym do flokulacji zawiesin mułowych.

Znane są sposoby wytwarzania polimerów tlenków alkilenowych o wysokim stopniu polimeryzacji na drodze polimeryzacji tlenków alkilenowych wobec układów katalitycznych składających się ze związków metaloorganicznych i aktywatorów.

Procesy te prowadzone są przeważnie metodą periodyczną w węglowodorach aromatycznych przy długich czasach reakcji trwających kilkanaście a nawet kilkadziesiąt godzin, a polimery o bardzo dużej lepkości wydzielają się z mieszaniny poreakcyjnej przez odparowanie rozpuszczalnika lub przez wytrącenie produktu przez działanie węglowodorami alifatycznymi.

Znany z opisu patentowego RFN nr 1128148 sposób otrzymywania wysokocząsteczkowych polimerów tlenków alkilenowych prowadzony jest przy użyciu 0,01–100% wagowych związku cynkoorganicznego. Polimeryzację prowadzi się w obecności prostego alkoholu alifatycznego, tlenku lub wody, stosując 150–250% molowych alkoholu, 10–100% molowych tlenu, 50–150% molowych wody w stosunku do związku cynkoorganicznego. Po przeprowadzonej polimeryzacji katalizator zawarty w lepkiej mieszaninie poreakcyjnej rozkłada się za pomocą rozpuszczalnika składającego się z wody i metanolu, a następnie wytrąca się polimery tlenków alkilenowych przez działanie na mieszaninę odczynnikami nierozpuszczającymi polimeru. Stosowane do tego mogą być węglowodory alifatyczne, na przykład heksan. Otrzymane tym sposobem polimery stosowane są do zagęszczania olejów i smarów oraz do wytwarzania związków kauczukopodobnych.

Znany z opisu patentowego RFN nr 1720392 sposób polimeryzacji tlenków alkilenowych do polimerów stałych prowadzony jest w obecności metaloorganicznych katalizatorów zawierających metale II grupy układu okresowego o ogólnych wzorach $H_3N-HC=C-Me-C=CH-NH_3$ lub $HC=C-R-O-Me-O-R-C=CH$, w których Me jest metalem II grupy układu okresowego a R – oznacza rodnik etylenowy. Polimeryzację wobec tego typu katalizatorów prowadzi się w medium, w którym rozpuszcza się monomer i powstający polimer, na przykład w węglowodorach aromatycznych korzystnie w homologach benzenu, lub w rozpuszczalnikach, w których rozpuszcza się monomer a nie rozpuszcza polimer, na przykład w węglowodorach alifatycznych takich

jak heksan, hepten. Otrzymane sposobem według tego wynalazku polimery wytrącają się w postaci proszku lub ziaren.

Z opisu patentowego amerykańskiego nr 3 654 183 znany jest sposób otrzymywania katalizatora do polimeryzacji tlenku etylenu przez reakcję 1 mola sześćcioamoniaku metalu alkalicznego głównie wapnia, strontu, baru z 0,1–10 molami cyklicznego iminoeteru. Przy użyciu katalizatora według wynalazku otrzymuje się polimery tlenku etylenu o ciężarze 100 000–4 000 000. Ten szeroki rozrzut ciężaru drobinowego ogranicza stosowanie tak otrzymanych polimerów jako flokulantów w przemyśle górniczym, gdyż powodują nierównomierłą aglomerację zawieszin mułowych.

Celem wynalazku było znalezienie sposobu polimeryzacji tlenku etylenu prowadzącego do uzyskania polimeru o małym rozrzucie i wysokim ciężarze drobinowym, nadającego się do flokulacji zawieszin mułowych.

Istota wynalazku polega na prowadzeniu procesu polimeryzacji tlenku etylenu w roztworach węglowodorów aromatycznych w obecności wieloskładnikowego układu katalitycznego, solubilizatora wody w układzie katalitycznym i stabilizatora produktu, przy czym w układzie katalitycznym na 1 mol trójalkiloglinu rozpuszczonego w węglowodorze aromatycznym, korzystnie w benzenie, stosuje się 0,25–0,40 mola acetyloacetonu, 0,073–0,094 mola eteru metylowego dwumetylocykloetylenomocznika, 0,30–0,55 mola metyloetyloketonu lub 0,1–0,66 mola acetonu i 0,25–0,35 mola wody, przy czym tlenek etylenu dozuje się do roztworu węglowodorów zawierających układ katalityczny w sposób ciągły w czasie 1–12 godzin, a reakcję prowadzi się w temperaturze 40–80°C w atmosferze azotu, w obecności 0,15–0,35 mola dioksanu na 1 mol trójalkiloglinu i 0,00001–0,0001 części wagowych fenotiazyny, w następnym etapie do 100 części wagowych mieszaniny poreakcyjnej wprowadza się 10–28 części wagowych węglowodorów alifatycznych i oddestylowuje węglowodory aromatyczne do uzyskania w mieszaninie poreakcyjnej zawartości węglowodorów aromatycznych do alifatycznych w stosunku wagowym 1 : 1, następnie oddziela wytrącony stały polimer i suszy, korzystnie pod zmniejszonym ciśnieniem. Jako solubilizator wody w układzie katalitycznym stosuje się dioksan, a jako stabilizator produktu fenotiazynę. Korzystnie jest prowadzić wytrącanie polimeru w innym reaktorze niż była prowadzona polimeryzacja, oraz wprowadzać roztwór polimeru w węglowodorze aromatycznym do zwilżonego węglowodorem alifatycznym reaktora.

Sposób według wynalazku pozwala na otrzymanie produktu o ciężarze drobinowym około 2 000 000, a uzyskiwany rozrzut ciężaru drobinowego nie przekracza 100 000. Wydajność reakcji w sposobie według wynalazku w odniesieniu do użytego tlenku etylenu wynosi 95–97%. Otrzymany polimer jest rozpuszczalny w wodzie. Jednorodność ciężaru drobinowego produktu polimeryzacji, dobra rozpuszczalność w wodzie, oraz dobre własności flokulacyjne pozwalają na ekonomiczne prowadzenie procesów flokulacji zawieszin mułowych.

Przykład I. Do reaktora polimeryzacyjnego zaopatrzonego w mieszadło, urządzenie do pomiaru temperatury, doprowadzenie tlenku etylenu w pobliże dna reaktora oraz urządzenie pozwalające na wymianę ciepła, wprowadzono pod ochroną azotu 8800 g odwodnionego benzenu pozbawionego zanieczyszczeń w postaci związków siarki. Następnie dodano 88 g uprzednio przygotowanego roztworu katalitycznego zawierającego 11,4 g (0,1 mola) trójetyloglinu w benzenie, 4,0 g (0,04 mola) acetyloacetonu, 1,27 g (0,0073 mola) eteru metylowego dwumetylocykloetylenomocznika, 3,96 g (0,055 mola) metyloetyloketonu i 0,63 g (0,035 mola) wody. Do tej mieszaniny dodano 0,08 g fenotiazyny i 12,6 g (0,15 mola) dioksanu i w sposób ciągły przez 7 godzin wprowadzono 880 g (20 moli) tlenku etylenu. Podczas wprowadzania tlenku etylenu temperaturę polimeryzacji utrzymywano na poziomie 40–70°C. Po zakończeniu reakcji polimeryzacji zawartość reaktora przeniesiono do zamkniętego mieszalnika zaopatrzonego w termometr i chłodnicę destylacyjną, do którego uprzednio wprowadzono 200 g benzyny o temperaturze wrzenia powyżej 90°C i nie dającej mieszaniny azeotropowej z benzenem. Mieszalnik ogrzewano i intensywnie mieszano jego zawartość. Po upływie 10 minut oddestylowano przy ciągłym mieszaniu, 6800 g benzenu. W pozostałym w mieszalniku roztworze wydzieliał się biały drobnoziarnisty produkt, który suszono pod zmniejszonym ciśnieniem. Produkt jest polimerem tlenku etylenu o średnim ciężarze cząsteczkowym $2,1 \cdot 10^6$ oznaczonym metodą lepkościową. Wydajność produktu w stosunku do użytego tlenku etylenu wynosi 95%.

Przykład II. Do reaktora polimeryzacyjnego z wyposażeniem jak w przykładzie I pod ochroną azotu wprowadzono 8800 g odwodnionego benzenu pozbawionego zanieczyszczeń w postaci związków siarki. Następnie dodano 88 g uprzednio przygotowanego roztworu katalitycznego zawierającego 11,4 g (0,1 mola) trójetyloglinu w benzenie, 3,8 g (0,038 mola) acetyloacetonu, 1,64 g (0,094 mola) eteru metylowego dwumetylocykloetylenomocznika, 0,58 g (0,01 mola) acetonu i 0,45 g (0,025 mola) wody. Do tej mieszaniny dodano 0,008 g fenotiazyny i 12,6 g (0,015 mola) dioksanu, a następnie w sposób ciągły przez 5 godzin wprowadzono 880 g (20 moli) tlenku etylenu. Podczas wprowadzania tlenku etylenu temperaturę polimeryzacji utrzymywano na poziomie 75°C. Po zakończeniu reakcji polimeryzacji zawartość reaktora przeniesiono do zamkniętego mieszalnika zaopatrzonego w termometr i chłodnicę destylacyjną, do którego uprzednio wprowadzono 1000 g benzyny

o temperaturze wrzenia powyżej 90°C , nie dającej mieszaniny azeotropowej z benzenem. Mieszalnik ogrzewano i intensywnie mieszano jego zawartość. Po upływie 20 minut oddestylowano, przy ciągłym mieszaniu 7800 g benzenu. W pozostałym w mieszalniku roztworze wydzieliał się biały drobnoziarnisty produkt, który suszono pod zmniejszonym ciśnieniem. Produkt był polimerem tlenku etylenu o średnim ciężarze drobinowym $1,9 \cdot 10^6$ oznaczonym metodą lepkościową. Uzyskano 845 g produktu, co stanowi 97% w stosunku do użytego tlenku etylenu.

Przykład III. Do reaktora polimeryzacyjnego z wyposażeniem jak w przykładzie I pod ochroną azotu wprowadzono 8800 g odwodnionego benzenu pozbawionego zanieczyszczeń w postaci związków siarki. Następnie dodano 88 g uprzednio przygotowanego roztworu katalitycznego zawierającego 11,4 g (0,1 mola) trójetyloglinu w benzenie, 2,5 g (0,025 mola) acetyloacetonu, 1,39 g (0,008 mola) eteru metylowego dwumetylenocykloetylenomocznika, 2,16 g (0,030 mola) metyloetyloketonu i 0,59 g (0,033 mola) wody. Do tej mieszaniny dodano 0,0008 g fenotiazyny i 29,4 g (0,35 mola) dioksanu, a następnie w sposób ciągły przez 12 godzin wprowadzono 880 g (20 moli) tlenku etylenu. Podczas wprowadzania tlenku etylenu temperaturę polimeryzacji utrzymywano na poziomie 40°C . Po zakończeniu reakcji polimeryzacji zawartość reaktora przeniesiono do zamkniętego mieszalnika zaopatrzonego w termometr i chłodnicę destylacyjną, do którego uprzednio wprowadzono 2460 g benzyny o temperaturze wrzenia powyżej 90°C , nie dającej mieszaniny azeotropowej z benzenem. Mieszalnik ogrzewano i intensywnie mieszano jego zawartość. Po upływie 15 minut oddestylowano przy ciągłym mieszaniu 6370 g benzenu. W pozostałym w mieszalniku roztworze wydzieliał się biały drobnoziarnisty produkt, który suszono pod zmniejszonym ciśnieniem. Produkt był polimerem tlenku etylenu o średnim ciężarze drobinowym $2,1 \cdot 10^6$ oznaczonym metodą lepkościową. Uzyskano 854 g produktu, co stanowi 97% w stosunku do użytego tlenku etylenu.

Przykład IV. Do reaktora polimeryzacyjnego z wyposażeniem jak w przykładzie I pod ochroną azotu wprowadzono 8800 g odwodnionego benzenu pozbawionego zanieczyszczeń w postaci związków siarki. Następnie dodano 88 g uprzednio przygotowanego roztworu katalitycznego zawierającego 11,4 g (0,1 mola) trójetyloglinu w benzenie, 3,8 g (0,38 mola) acetyloacetonu, 1,39 g (0,08 mola) eteru metylowego dwumetylocykloetylenomocznika, 3,8 g (0,66 mola) acetonu i 0,63 g (0,35 mola) wody. Do tej mieszaniny dodano 0,0008 g fenotiazyny i 12,6 g (0,015 mola) dioksanu, a następnie w sposób ciągły przez 10 godzin wprowadzono 880 g (20 moli) tlenku etylenu. Podczas wprowadzania tlenku etylenu temperaturę polimeryzacji utrzymywano na poziomie 60°C . Po zakończeniu reakcji polimeryzacji zawartość reaktora przeniesiono do zamkniętego mieszalnika zaopatrzonego w termometr i chłodnicę destylacyjną, do którego uprzednio wprowadzono 880 g benzyny o temperaturze wrzenia powyżej 90°C i nie dającej mieszaniny azeotropowej z benzenem. Mieszalnik ogrzewano i intensywnie mieszano jego zawartość. Po upływie 15 minut oddestylowano, przy ciągłym mieszaniu 7920 g benzenu. W pozostałym w mieszalniku roztworze wydzieliał się biały drobnoziarnisty produkt, który suszono pod zmniejszonym ciśnieniem. Produkt był polimerem tlenku etylenu o średnim ciężarze drobinowym $1,9 \cdot 10^6$ oznaczonym metodą wiskozymetryczną. Uzyskano 854 g produktu, co stanowi 97% w stosunku do użytego tlenku etylenu.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób wytwarzania polimerów tlenku etylenu o wysokim ciężarze drobinowym przez polimeryzację tlenku etylenu w roztworach węglowodorów aromatycznych w obecności metaloorganicznego, wieloskładnikowego układu katalitycznego, solubilizatora wody w układzie katalitycznym i stabilizatora produktu, i wydzielanie produktu za pomocą węglowodorów alifatycznych, z n a m i e n n y t y m, że polimeryzację prowadzi się w obecności układu katalitycznego składającego się z trójalkiloglinu, acetyloacetonu, eteru metylowego dwumetylocykloetylenomocznika, metyloetyloketonu lub acetonu i wody, w którym na 1 mol trójalkiloglinu rozpuszczonego w węglowodorze aromatycznym, korzystnie w benzenie stosuje się 0,25–0,40 mola acetyloacetonu, 0,073–0,094 mola eteru metylowego dwumetylocykloetylenomocznika, 0,30–0,55 mola metyloetyloketonu—lub 0,1–0,66 mola acetonu i 0,25–0,35 mola wody, przy czym proces prowadzi się w sposób ciągły w czasie 1–12 godzin w temperaturze 40 – 80°C , w atmosferze azotu w obecności solubilizatora, którym jest dioksan użyty w ilościach 0,15–0,35 mola na 1 mol trójalkiloglinu, oraz w obecności stabilizatora produktu, którym jest fenotiazyna stosowana w ilościach 0,00001–0,0001 części wagowych, a następnie do 100 części wagowych mieszaniny poreakcyjnej wprowadza się 10–28 części wagowych węglowodorów alifatycznych i oddestylowuje węglowodory aromatyczne do uzyskania w mieszaninie poreakcyjnej zawartości węglowodorów aromatycznych do alifatycznych w stosunku wagowym 1 : 1, oraz oddziela wytrącony stały polimer.

