

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

48636

Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 14. X. 1961 (P 97 488)

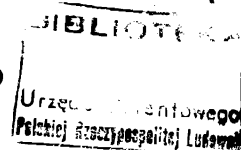
Pierwszeństwo: 16. XI. 1960 Stany
Zjednoczone Ameryki

Opublikowano: 18. XII. 1964

Kl. 39 ^{04,3/18} ~~10~~

MKP C 08 ^{3/18}

UKD



Właściciel patentu: Halcon International, Inc. Nowy Jork (Stany
Zjednoczone Ameryki)

Sposób polimeryzacji monomeru, zwłaszcza butadienu w roztworze

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób polimeryzacji monomerów w roztworze, umożliwiający łatwe regulowanie temperatury procesu polimeryzacji i jednocześnie odprowadzanie ciepła.

W znanych sposobach polimeryzacji w roztworze monomeru, np. butadienu, stosuje się takie rozpuszczalniki organiczne, których temperatury wrzenia znacznie różnią się od temperatury wrzenia monomeru. Jakkolwiek w warunkach laboratoryjnych nie występuje zazwyczaj zagadnienie odprowadzania ciepła polimeryzacji, to poważne trudności napotyka się z odprowadzaniem ciepła w dużych urządzeniach produkcyjnych. Stosowana zazwyczaj metoda regulacji temperatury i odprowadzenia ciepła polimeryzacji polega na ciągłym odparowywaniu mieszaniny rozpuszczalnika i monomeru, usuwaniu substancji odparowanych ze strefy polimeryzacji, skraplaniu usuwanych par za pomocą przeponowej wymiany ciepła z cieczą chłodzącą oraz na zawracaniu skroplonego, ochłodzonego rozpuszczalnika i monomeru do strefy polimeryzacyjnej. Takie metody są niekorzystne, gdy zachodzi duża różnica pomiędzy temperaturami wrzenia monomeru i rozpuszczalnika. W procesach polimeryzacji monomerów o niskich temperaturach wrzenia jak butadien, w których stosuje się rozpuszczalnik o stosunkowo wysokiej temperaturze wrzenia, pary wydzielające się ze strefy polimeryzacji bogate są w monomer o niskiej temperaturze wrzenia. Ponieważ pary uchodzące mają temperaturę rosy, konieczne jest skondensowanie mieszaniny przynajmniej do temperatury wrzenia składnika nisko-wrzącego. Ta ostatnia temperatura leży znacznie poniżej temperatury wrzenia mieszaniny, co jest skutkiem dużej różnicy w prężnościach par składników. Skraplanie takich par przez przeponową wymianę ciepła wymaga zazwyczaj bardzo niskich temperatur i stosowania silnego oziębiania, gdy tymczasem te niskie temperatury powodują w dalszym przebiegu procesu trudności wówczas, gdy temperatura krzepnięcia jednego ze składników jest zbliżona do temperatury wrzenia odparowującej mieszaniny.

2

Celem wynalazku było opracowanie takiej technologii polimeryzacji monomeru w roztworze, aby mimo stosowania rozpuszczalnika o temperaturze wrzenia znacznie różniącej się od temperatury wrzenia monomeru, uniknąć konieczności silnego oziębiania par mieszaniny uchodzącej ze strefy polimeryzacji, co jak wyżej wspomniano, jest z reguły kłopotliwe i może powodować krzepnięcie jednego ze składników.

Stwierdzono, że cel ten osiąga się, jeżeli pary monomeru i rozpuszczalnika uchodzące ze strefy polimeryzacji styka się w przeciwnym kierunku z rozpuszczalnikiem w celu ich absorpcji, następnie chłodzi, po czym całą mieszaninę bogatą w rozpuszczalnik odprowadza się do strefy polimeryzacji.

Stwierdzono, że cel ten osiąga się, jeżeli pary monomeru i rozpuszczalnika uchodzące ze strefy polimeryzacji styka się w przeciwnym kierunku z rozpuszczalnikiem w celu ich absorpcji, następnie chłodzi, po czym całą mieszaninę bogatą w rozpuszczalnik odprowadza się do strefy polimeryzacji.

cyjnej uzupełniając ilość katalizatora i monomeru.

Sposób polimeryzacji według wynalazku eliminuje wyżej opisane trudności, w szczególności zaś umożliwia ulepszoną kontrolę temperatury procesu polimeryzacji podczas polimeryzacji roztworu monomerów i odprowadzanie ciepła polimeryzacji. Sposób według wynalazku umożliwia zwłaszcza lepsze prowadzenie procesu polimeryzacji butadienu w roztworze z zastosowaniem takiego rozpuszczalnika jak benzen.

Sposób postępowania według wynalazku będzie lepiej zrozumiały na podstawie załączonego rysunku schematycznego.

Roztwór monomeru, jak np. butadienu w rozpuszczalniku np. benzenie polimeryzuje się przy zastosowaniu znanego katalizatora, w znanych warunkach w strefie polimeryzacyjnej 1. Temperatura procesu polimeryzacji jest regulowana przez odprowadzanie mieszaniny monomeru i rozpuszczalnika. Tworzące się pary uchodzą ze strefy polimeryzacyjnej przewodem 2, a roztwór polimeru w rozpuszczalniku wypływa ze strefy polimeryzacyjnej przewodem 3. Pary są odprowadzane przewodem 2 do strefy kontaktowej 8, którą stanowi kolumna z płaszczem, bądź też inny odmienny rodzaj urządzenia kontaktowego.

Rozpuszczalnik ciekły, który ma być zastosowany w roztworze polimeryzacyjnym wprowadzany jest przewodem 4 do głównej części strefy kontaktowej 8. W strefie 8 następuje bezpośredni kontakt przeciwprądowy ciekłego rozpuszczalnika i par mieszaniny monomeru i rozpuszczalnika, co powoduje absorpcję par w rozpuszczalniku. W razie potrzeby strefa 8 może być zaopatrzona wewnątrz w węzownice chłodzące. Ciekła mieszanina zawierająca rozpuszczalnik organiczny oraz wchłonięte i skroplone mieszaniny par pochodzących ze strefy polimeryzacyjnej, jest odprowadzana przewodem 5 i po dodaniu monomeru przewodem 6 oraz katalizatora przewodem 7 doprowadzana jest do strefy 1, w której poddana jest ponownej polimeryzacji.

Sposób według wynalazku daje w praktyce znaczne korzyści. Rozpuszczalnik organiczny spełnia funkcję medium przenoszącego ciepło izotermicznie. Na skutek kontaktu następującego pomiędzy parami a ciekłym rozpuszczalnikiem organicznym, pary skraplają się w temperaturze wyższej niż to było normalnie możliwe w znanych procesach polegających na kondensacji przez przepływowe odprowadzanie ciepła. Mieszanina rozpuszczalnika i skroplonych par unoszących się ze strefy polimeryzacji posiada dużo wyższą temperaturę wrzenia niż temperatura wrzenia samych skroplonych par.

W wyniku stosowania sposobu według wynalazku uzyskuje się znaczne korzyści, ponieważ konieczne w znanych metodach uprzednie oziębianie jest obecnie wyeliminowane lub w dużym stopniu zredukowane. Normalnie woda chłodząca, jaka zazwyczaj jest dostępna, może być używana do chłodzenia mieszaniny w strefie 8 i (lub) do wstępnego chłodzenia ciekłego rozpuszczalnika wprowadzanego do strefy 8.

Sposób według wynalazku znajduje szczególne zastosowanie przy polimeryzacji butadienu w rozpuszczalniku organicznym jak benzen. Sposób według wynalazku można tak samo stosować do polimeryzacji w roztworze również innych monomerów, które charakteryzuje duża, rzędu około 50°C, różnica temperatury wrzenia względem tej samej temperatury rozpuszczalnika. Przykładowo wymienić tu należy monomery: etylen, propylen, chlorek winylu.

W sposobie według wynalazku stosuje się znane warunki polimeryzacji i katalizatory. Do polimeryzacji butadienu na przykład użyć można takie katalizatory wolnorodnikowe jak nadtlenek benzoilu, nadtlenowodorowęglan dwuizopropylu, dwunitryl kwasu azcizomaskowego itp. Dodatkowo można stosować katalizatory i związki metaloorganiczne, w szczególności przy wytwarzaniu tak odrębnego polimeru jak cis-polibutadien-1,4.

Odpowiednie ilości katalizatorów wahają się zazwyczaj pomiędzy 0,001 do 5% masy monomeru.

Sposób według wynalazku przewiduje stosowanie rozpuszczalników, które są normalnie używane w roztworze polimeryzacyjnym. Odpowiednie ilości rozpuszczalników leżą w granicach od 2-10-krotnej masy monomeru. Wskazane jest prowadzenie polimeryzacji butadienu w obecności rozpuszczalnika benzenowego, jednakże również inne znane rozpuszczalniki dają zadowalające rezultaty, jak przykładowo cykloheksan, n-heptan itp.

Temperaturę polimeryzacji reguluje się przez odprowadzanie mieszaniny monomeru i rozpuszczalnika. Korzystna jest zazwyczaj temperatura rzędu 10 do 50°C, jednakże można stosować zarówno wyższe jak niższe temperatury. W celu utrzymania temperatury na żądanym poziomie można przeprowadzać polimeryzację pod ciśnieniem podwyższonym, normalnym lub obniżonym, w zależności od charakteru mieszaniny polimeryzacyjnej.

Przykład. Butadien rozpuszcza się w benzenie tak, aby roztwór zawierał około 25% części wagowych butadienu, po czym dodaje się do roztworu, w ilości około 1% ciężaru butadienu, katalizator składający się z 0,8 mola czterojodku tytanu i 1 mola trójizobutyloglinu. Katalizator wprowadza się nieprzerwanie do strefy polimeryzacyjnej. Mieszaninę ogrzewa się do około 25°C i utrzymuje ją pod obniżonym ciśnieniem, przy czym tworzące się pary odciągane są ciągle w taki sposób, aby temperatura polimeryzacji utrzymywana była w zasadzie na stałym poziomie. Pary stykają się w kolumnie zaopatrzonej w płaszcz, bezpośrednio w przeciuprądzie ze świeżym roztworem benzenu o temperaturze około 10°C. Na skutek tego pary absorbują się. Ciepło polimeryzacji jest odprowadzane przez przepływowe chłodzenie wewnątrz kolumny. Ciekłą mieszaninę wprowadza się do strefy reakcyjnej wraz ze świeżym monomerem i katalizatorem i to w ilościach wystarczających do utrzymania właściwych proporcji składników mieszaniny polimeryzacyjnej. Roztwór cis-polibutadienu-1,4 zawierający monomer i rozpuszczalnik wycofuje się w sposób ciągły ze strefy polimeryzacyjnej i poddaje przetworzeniu w celu odzyskania

polimeru. Nieprzereagowany monomer należy wraz z rozpuszczalnikiem nieprzerwanie zawracać do strefy polimeryzacyjnej po oddzieleniu gotowego polimeru. Czas polimeryzacji wynosi około czterech godzin, przy czym uzyskuje się wysokie wydajności cis-polibutadienu-1,4.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób polimeryzacji monomeru, zwłaszcza butadienu, w roztworze przy zastosowaniu roz-

puszczalników organicznych wrzących w temperaturze znacznie różniącej się od temperatury wrzenia monomeru, znamieny tym, że pary monomeru i rozpuszczalnika uchodzące ze strefy polimeryzacji styka się w przeciuprądzie z rozpuszczalnikiem w celu ich absorpcji, po czym całą mieszaninę chłodzi się i doprowadza do strefy polimeryzacji uzupełniając ilość katalizatora i monomeru.

2. Sposób według zastrz. 1, znamieny tym, że jako rozpuszczalnik stosuje się benzen.

