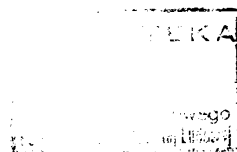


Warszawa, 15 lipca 1933 r. 2

C08f 1/72

URZĄD PATENTOWY



RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 18177.

Kl. ~~39 b, 4/02.~~

Naamlooze Vennootschap de Bataafsche Petroleum Mij
(Haga, Niderlandy).

39 b⁴ 1/72

Sposób polimeryzacji nienasyconych węglowodorów.

Zgłoszono 10 kwietnia 1931 r.

Udzielono 24 marca 1933 r.

Pierwszeństwo: 29 kwietnia 1930 r. dla zastrz. 1 — 4, 6; 28 stycznia 1931 r.
dla zastrz. 5 (Wielka Brytania).

Wynalazek niniejszy dotyczy wytwarzania węglowodorów o wyższym ciężarze cząsteczkowym z węglowodorów nienasyconych o niższym ciężarze cząsteczkowym, zwłaszcza z olefinów.

Wiadomo dobrze, że węglowodory nienasycone, jak olefiny, można polimeryzować przy pomocy obróbki termicznej pod ciśnieniem, albo nawet bez ciśnienia, w obecności odpowiednich katalizatorów.

Jako katalizatory proponowano już rozmaite nieorganiczne haloidki. Znane jest np. polimeryzowanie olefinów w obecności chlorku glinowego, rozproszonego w gazolinie.

Wada tych procesów polega ogólnie na tem, że nie można w dostatecznym stopniu regulować składu i rodzaju produktów polimeryzacji. Substancje, otrzymane po takiej obróbce, stanowią mieszaninę wyższych i niższych produktów polimeryzacji, znacznie różniących się między sobą.

Obecnie wykryto, że polimeryzacja daje się regulować tak, iż zgóry można określić rodzaj otrzymywanych produktów, albo też tak, że można zwiększać wydajność, albo wreszcie udaje się osiągnąć korzystny wynik w obu tych kierunkach.

Sposób według wynalazku polega na polimeryzowaniu węglowodorów nienasy-

conych, zwłaszcza szeregu olefinowego, przez obróbkę tych węglowodorów w obecności katalizatorów pod normalnem lub zwiększonym ciśnieniem i jest znamienny tem, że polimeryzację prowadzi się w obecności katalizatorów, otrzymanych przez obróbkę haloidków nieorganicznych, zwłaszcza haloidków metali trój- lub więcejwartościowych, substancjami, które w warunkach reakcji nie łączą się lub łączą za ledwie w słabym stopniu z węglowodorami nienasyconymi zgodnie z reakcją Friedel'a i Crafts'a.

Według jednej z postaci wykonania niniejszego wynalazku haloidki nieorganiczne traktuje się odpowiedniami związkami organicznymi albo rozpuszczalnikami organicznymi tych haloidków.

Według innej postaci wykonania wynalazku haloidki nieorganiczne traktuje się odpowiedniami związkami nieorganicznymi, jak np. haloidkami metali, zdolnymi do łączenia się z wymienionymi haloidkami nieorganicznymi, w razie potrzeby w obecności organicznych rozpuszczalników wymienionych związków nieorganicznych.

Przez związanie haloidku nieorganicznego z odpowiednim związkiem organicznym albo przez rozpuszczenie go w odpowiedniej cieczy organicznej ulega zmianie zdolność polimeryzacyjna haloidków tak, iż polimeryzacja dochodzi tylko do ściśle określonego stopnia, w przeciwieństwie do przypadku, gdy haloidek stosuje się sam lub osadzony na obojętnych podłożach albo zawieszony w obojętnych cieczach.

Wiadomo już, że rozmaite haloidki nieorganiczne wpływają w rozmaity sposób na polimeryzację węglowodorów nienasyconych. Dzięki niniejszemu wynalazkowi można zmieniać siłę polimeryzacyjną jednego i tego samego haloidku, łącząc go z rozmaitymi związkami organicznymi albo rozpuszczając w rozmaitych cieczach organicznych.

Wiadomo, że rozmaite węglowodory

aromatyczne, jak benzen, mogą się wiązać z olefinami pod działaniem chlorku glinowego w reakcji znanej pod nazwą reakcji Friedel'a i Crafts'a. Według wynalazku mogą być stosowane tylko takie związki organiczne albo ciecze, które w warunkach reakcji nie wiążą się albo też wiążą się za ledwie w słabym stopniu z nienasyconymi węglowodorami zgodnie z reakcją Friedel'a i Crafts'a.

Połączenia haloidków nieorganicznych ze związkami organicznymi można stosować jako takie w stanie ciekłym albo stałym lub też rozpuszczone albo rozproszone w odpowiednich cieczach.

Jako odpowiednie haloidki można wymienić haloidki: glinu, boru, żelaza, cyny, antymonu, bizmutu, arsenu, molibdenu, wolframu, wanadu, tytanu, toru i cyrkonu. Można również stosować mieszaniny tych związków. Jako związki organiczne, które można łączyć z haloidkami, albo w których haloidki można rozpuszczać, można wymienić: nitrobenzen, nitrometan, aceton, acetofenon, benzofenon, chlorek benzoilu i dwufenylosulfon lub ich mieszaniny.

Wytworzone połączenie może być rozpuszczalne albo nierozpuszczalne w ciekłym związku organicznym. W pierwszym przypadku można zastosować roztwór albo też można związek mniej lub więcej wyosobnić, np. zapomocą ekstrakcji nadmiaru cieczy organicznej odpowiednim czynnikiem ekstrakcyjnym, poczem związek można zastosować, jako taki, lub rozproszony w innej odpowiedniej cieczy.

W ten sposób roztwór połączenia chlorku glinowego i nitrobenzenu w nitrobenzenie można wyciągnąć gazoliną, w celu usunięcia całkowicie lub częściowo nadmiaru nitrobenzenu, albo też można od razu usunąć przeważną ilość nitrobenzenu i otrzymać ciecz bardzo odpowiednią do wykonywania polimeryzacji.

Mieszając haloidki z cieczami organicznymi, można otrzymać substancję stałą,

którą następnie można stosować jako taką albo rozpuszczoną lub rozproszoną w odpowiedniej cieczy. Przykładem takiej substancji stałej jest związek chlorku glinowego i dwufenylosulfonu.

Polimeryzację można prowadzić w temperaturze pokojowej albo w temperaturze wyższej lub niższej, przyczem może być korzystnym prowadzenie reakcji pod ciśnieniem.

Ponieważ reakcja polimeryzacji jest egzotermiczna, więc czasami dobrze jest regulować jej temperaturę zapomocą chłodzenia z zewnątrz.

Ścisłe warunki łagodnej obróbki polimeryzacyjnej zależne są odżądanego produktu i olefinu albo mieszaniny olefinów początkowych. Tak więc np., aby z dobrym wynikiem otrzymać produkt polimeryzacji o doskonałych właściwościach smarnych z izobutylenem, należy prowadzić reakcję w temperaturze między -10°C a $+10^{\circ}\text{C}$. Dla propylenu granice temperatury są wyższe, jeśli idzie o otrzymanie tego samego produktu końcowego.

Naogół należy unikać ścisłego zetknięcia między olefinami a masą katalityczną. W pewnych przypadkach produkty polimeryzacji tworzą w środowisku reakcyjnym osobną warstwę ciekłą, którą można oddzielić zapomocą dekantacji lub w jakikolwiek inny sposób. Jeśli przypadkiem produkty polimeryzacji są całkowicie albo częściowo rozpuszczalne w cieczy organicznej, w takim razie można je otrzymać w jakikolwiek inny sposób, np. zapomocą destylacji masy reakcyjnej.

Miedzy innymi nitrometan wykazuje korzystną właściwość nierozpuszczania produktów polimeryzacji. Nie rozpuszcza ich również ciecz, złożona z chlorku glinowego i nitrobenzenu, z której usunięto wolny nitrobenzen. Oprócz działania katalitycznego chlorek glinowy ma również tę zaletę, że obniża zdolność mieszania się produktów polimeryzacji z cieczami organicznymi.

Rodzaj haloidku nieorganicznego, a także rodzaj związku organicznego, wpływają znacznie na rodzaj produktów polimeryzacji. Podczas obróbki np. izobutylenem chlorkiem glinowym i nitrometanem otrzymuje się wyższy i bardziej lepki produkt polimeryzacji, niż w przypadku obróbki izobutylenem, prowadzonej przy pomocy chlorku glinowego i nitrobenzenu.

Proces opisany można również stosować do mieszanin dwóch lub więcej olefinów albo gazów, par lub cieczy, zawierających nienasycone węglowodory, zdolne do polimeryzacji. A zatem wynalazek można stosować z powodzeniem do wytwarzania benzyny motorowej z cieczy węglowodorowych, zawierających pewne niepożądane nienasycone substancje, wytwarzające gumy lub żywice. Przez obróbkę takiej cieczy zgodnie z wynalazkiem substancje te nie zostają usunięte, lecz spolimeryzowane, a tem samem przetworzone na nieszkodliwe, a nawet bardzo cenne produkty, dzięki czemu otrzymuje się czystą benzynę silnikową.

Dalej proces według wynalazku można stosować w celu wydzielenia pojedynczych olefin z mieszaniny dwóch lub więcej takich związków. Rozdzielanie jest wykonalne, ponieważ w tych samych warunkach reakcji niektóre z wyżej wspomnianych roztworów lub zawiesin nie polimeryzują wszystkich olefinów w jednakowym stopniu. Np. etylen w temperaturze pokojowej nie polimeryzuje się pod działaniem roztworu chlorku glinowego w nitrobenzenie, podczas gdy propylen polimeryzuje się energicznie. Gdy więc mieszaninę etylenu i propylenu prowadzić przez taki roztwór, to etylen przechodzi niezmienny i można go wydzielić.

Poniższe przykłady służą do wyjaśnienia procesu według wynalazku.

Przykład I. 25 g sublimowanego chlorku glinowego rozpuszczono w 100 cm^3 nitrobenzenu i przez roztwór przepuszczono 14,6 l propylenu w temperaturze pokojo-

wej z szybkością 4 l na godzinę. W ciągu reakcji wywiązała się duża ilość ciepła. 11,1 litrów propylenu zostało zatrzymane w roztworze, przyczem wytworzyła się górna warstwa produktów polimeryzacji, zasadniczo nie zawierająca chlorku glinowego. Polimer ma początkową temperaturę wrzenia 80°C, a 90% jego destyluje między 80° a 200°C.

Przykład II. Izobutylen w temperaturze pokojowej przepuszczano przez roztwór, przygotowany w sposób, opisany w przykładzie poprzednim. Polimeryzacja nastąpiła z wydzielaniem ciepła. Z 50 l izobutyleny, przeprowadzonych przez roztwór z początkową szybkością 4 l na godzinę, którą potem w ciągu obróbki zwiększono, zatrzymane zostały 43,5 l. Produkty polimeryzacji, tworzące górną warstwę cieczy

reakcyjnej, poddano destylacji cząstkowej. Frakcyj nisko wrzących otrzymano:

od 60° — 120°C	4 cm ³
„ 120° — 150°C	3 „
„ 150° — 170°C	3 „
„ 170° — 190°C	6 „

Można je zastosować, jako frakcje gazolinowe z doskonałym wynikiem antidetonacyjnym.

Przykład III. Zmieszano 10 g chlorku glinowego z 10 g dwufenylosulfonu i 100 g benzenu. Mieszanina stanowi roztwór, przez który w temperaturze pokojowej przepuszcza się 16,5 l izobutyleny z szybkością 4 l na godzinę. 13,5 l izobutyleny zostało zatrzymane, przyczem utworzyły się dwie warstwy, z których górną stanowiły produkty polimeryzacji. Po przedestylowaniu otrzymano z warstwy górnej trzy frakcje:

10% wrzącej między 100° a 160°C,	złożonej przeważnie z dwuizobutyleny,
15% „ „ 160° a 200°C,	złożonej przeważnie z trójizobutyleny,
65% „ powyżej 200°C	(wyższe produkty polimeryzacji).

Przykład IV. Roztwór 20 g bezwodnego chlorku glinowego wprowadzono do kolby na 50 cm³ nitrometanu. Oziębiając lodem, doprowadzono temperaturę nieco powyżej 0°C i wprowadzono do kolby 108 l izobutyleny gazowego, otrzymanego przez ostrożne odparowanie 450 cm³ izobutyleny ciekłego; izobutylen polimeryzuje się na bardzo lepki olej. Olej ten wyosabnia się i działa nań parą w temperaturze 200°C, usuwając zeń w ten sposób około 30 g niżej wrzącego produktu polimeryzacji. Pozostałość po tej destylacji z parą waży 235 g i składa się z lekkiego żółtego bardzo lepkiego oleju, który w temperaturze 15°C ma ciężar właściwy 0,88, i który po destylacji w próżni pod ciśnieniem 0,5 mm w temperaturze 280°C daje 62% pozostałości.

Przykład V. Roztwór 250 g bezwodnego chlorku glinowego i 720 g nitrobenzenu umieszczono w rurze metalowej, napełnio-

nej aż do samej góry pierścieniami Raschiga. Następnie do rury wtłaczano sprężony propylen; temperatura w rurze reakcyjnej wzrosła w przybliżeniu do 50°C w ciągu 15 godzin. Zapomocą ciągłego wtłaczania sprężonego propylenu utrzymywano ciśnienie 10 — 12 atm. Następnie dostarczanie gazu przerwano i wypuszczono gaz niespolimeryzowany. Z naczynia reakcyjnego usunięto produkt polimeryzacji i katalizator i oddzielono jeden od drugiego w rozdzielaczu. Warstwę chlorku glinowego i nitrobenzenu można następnie stosować do dalszej polimeryzacji. Warstwa zaś produktu spolimeryzowanego wyklócona z rozcieńczonym ługiem, rozcieńczonym kwasem siarkowym i wodą, waży 300 g. Przy pomocy pary w temperaturze 100°C oddestylowuje się 99 g substancji, złożonej zasadniczo z niskiego produktu polimeryzacji i nitrobenzenu, a z parą przegrzaną do 200°C

przechodzi następnie 81 g produktu polimeryzacji. Pozostałość (około 120 g) stanowi lekki brunatny bardzo lepki olej o doskonałych właściwościach oleju cylindrowego.

Przykład VI. Izobutylen przepuszcza-
no w temperaturze 15°C przez roztwór 10 g
bromku cynowego w 90 g nitrobenzenu z
szybkością 5 l na godzinę. Z 46,5 l wpro-
wadzonego gazu spolimeryzowało się 41 l,
dając nieco więcej niż 90 g węglowodorów
ciekłych. Obróbka parą wraz z następującą
po niej destylacją z parą przegrzaną w
200°C daje trzy frakcje, z których pierw-
szą możnaby rozfrakcjonować na benzynę i
nitrobenzen, podczas gdy pozostałość nie-
ulotniona z parą, tworzy żółtawobrunatny

lepki olej o dobrych właściwościach oleju
smarnego.

Przykład VII. Izobutylen przepuszcza-
no ponad związkami chlorku srebra z chlor-
kiem glinowym, zawartym w rurze ogrza-
nej do 120°C, z szybkością 40 l na godzinę.
Z rurą łączy się dobrze działającą chłodni-
cę, w której skraplają się wytworzone pro-
dukty ciekłe. Po przepuszczeniu przez rurę
76 l gazu, przyczem temperatura wzrosła
do 150°C, dopływ gazu przerwano oraz zo-
bojętniono ciekły produkt polimeryzacji i
przefracjonowano go.

Po odpędzeniu niewielkiej ilości izobu-
tylenu z cieczy, otrzymano następujące
frakcje:

od 25° do 95°C	10,3 cm ³	
„ 95° „ 110°C	3,0 „	
„ 110° „ 170°C	21,0 „	
„ 170° „ 200°C	9,2 „	
„ 200° „ 270°C	23,0 „	żółty olej z niebieską fluorescencją
powyżej 200°C	32,0 „	

Przykład VIII. Rurę napełniono pu-
meksem, na który wprowadzono 20%
związku $CuCl \cdot AlCl_3$. W temperaturze
120°C przepuszczono ponad katalizatorem
14,8 l izobutyleny z szybkością 10 l na go-

dzinę. Produkty reakcji skroplono w chłod-
nicy, przez którą prowadzono wodę z lo-
dem. Otrzymano 17 cm³ kondensatu ciekłe-
go, który po rozfrakcjonowaniu dał:

4 cm ³ izobutyleny (do 40°C)	
4 „ od 40° do 100°C	frakcje benzynowe
4 „ „ 100° „ 170°C	
5 „ węglowodorów wrzących powyżej 170°C.	

Przykład IX. Rurę napełniono pumeksem,
na którym rozprowadzono 30% związku
 $NaCl \cdot AlCl_3$ (temperatura topienia 148°C).
Po ogrzaniu do 150°C ciecz przechładza się
do 120°C. Następnie przeprowadza się po-
nad nią izobutylen z szybkością 4 l na godzi-
nę. Z 55,5 l izobutyleny otrzymano 67 cm³
produktów, dających się skroplić w chłod-
nicy. Po destylacji otrzymano następujące
frakcje:

początkowa temperatura wrzenia	25°C,
10 cm ³ produktów wrzących do	77°C,
albo 20 „ „ „	106°C,
albo 30 „ „ „	137°C,
albo 40 „ „ „	169°C,
albo 50 „ „ „	226°C,
albo 54 „ „ „	255°C,

oraz 10 cm³ pozostałości, wrzących powy-
żej 255°C.

Straty 3 cm³ (częściowo rozpuszczonego izobutyleny).

Przykład X. 20 g chlorku glinowego rozpuszczono w 50 cm³ nitrobenzenu, następnie dodano 8 g NaCl, który rozpuszcza się z wydzieleniem ciepła (sól kuchenna w samym nitrobenzenie jest nierozpuszczalna). W ciągu 10 godz. przepuszczono 70 l gazowego izobutyleny, z którego 60 l (około 135 g) zostało spolimeryzowane. Podczas przepuszczania izobutyleny oziębiono ciecz przy pomocy chłodzenia z zewnątrz do temperatury 0°C. Następnie masę reakcyjną wylano na lód, przemyto aż do uwolnienia od kwasu i przepuszczono przezeń parę o 100°C. Otrzymano w ten sposób 50 cm³ destylatu, złożonego zasadniczo z nitrobenzeny. Podczas następującej potem obróbki przegrzaną parą o temperaturze 200°C przedestylowało 20 cm³ produktu polimeryzacji. Pozostałość (nieco więcej niż 70 cm³) stanowi lekki, żółty, bardzo lepki olej o własnościach dobrego handlowego oleju cylindrowego.

Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób polimeryzacji nienasyconych węglowodorów, zwłaszcza szeregu olefinowego, zapomocą obróbki pod ciśnieniem normalnem albo zwiększonym w obecności katalizatorów, znamieny tem, że w charakterze katalizatorów stosuje się haloidki metali, np. glinu, żelaza, cyny, antymonu, bizmutu, arsenu, molibdenu, wolframu, wanadu, tytanu, toru lub cyrkonu, albo mieszaniny ich, wraz z substancjami, wytwa-

rzającymi połączenia ze wzmiankowanymi haloidkami, a które w warunkach reakcji nie łączą się zupełnie z węglowodorami nienasyconymi albo łączą się z nimi w stopniu bardzo tylko nieznacznym.

2. Sposób według zastrz. 1, znamieny tem, że połączenia używane w charakterze katalizatorów stosuje się w stanie roztworów lub zawiesin.

3. Sposób według zastrz. 1, znamieny tem, że w charakterze substancji, wytwarzających połączenia, stosuje się związki organiczne, a zwłaszcza nitrobenzen, nitrometan, aceton, acetofenon, benzofenon, chlorek benzoylu lub dwufenylosulfon, albo ich mieszaniny.

4. Sposób według zastrz. 1 — 3, znamieny tem, że wytworzone połączenie przed polimeryzacją albo podczas niej stęży się lub wyosobnia, np. zapomocą ekstrakcji całkowitej albo częściowej nadmiaru cieczy organicznej przy pomocy odpowiedniego czynnika ekstrahującego.

5. Sposób według zastrz. 1, znamieny tem, że w charakterze związków, wytwarzających połączenia, stosuje się haloidki metali, zdolne do łączenia się z haloidkami metali użytemi jako katalizatory.

6. Sposób według zastrz. 1 — 5, znamieny tem, że temperaturę reakcji reguluje się zapomocą oziębiania z zewnątrz.

Naamlooze Vennootschap
de Bataafsche Petroleum Mij.

Zastępca: M. Skrzypkowski.
rzecznik patentowy.

