

A1

**DEMANDE
DE BREVET D'INVENTION**

⑫

N° 81 22389

⑭ Composition lubrifiante améliorée utilisable dans un procédé de polymérisation de l'éthylène sous haute pression.

⑮ Classification internationale (Int. Cl.³). C 10 M 1/08; C 08 F 10/02.

⑯ Date de dépôt..... 30 novembre 1981.

⑰ ⑱ ⑲ Priorité revendiquée :

⑳ Date de la mise à la disposition du public de la demande..... B.O.P.I. — « Listes » n° 22 du 3-6-1983.

㉑ Déposant : SOCIETE CHIMIQUE DES CHARBONNAGES SA. — FR.

㉒ Invention de : Pierre Gloriod.

㉓ Titulaire : *Idem* ㉑

㉔ Mandataire : Thierry Dubost,
société chimique des charbonnages SA, service propriété industrielle,
BP 1, 62160 Bully-les-Mines.

La présente invention se rapporte d'une part à une composition lubrifiante améliorée et d'autre part à l'application de ladite composition à la lubrification de compresseurs d'éthylène intervenant dans un procédé de polymérisation sous haute pression.

5 Il est connu de polymériser l'éthylène, le cas échéant en présence d'autres monomères, dans un réacteur sous haute pression (généralement de 1000 à 3000 bars) et en présence de composés générateurs de radicaux libres tels que des peroxydes ou des peresters. Dans un tel procédé, le mélange d'éthylène non converti et de polymère issu du réacteur est détendu
10 jusqu'à un niveau intermédiaire de pression, de l'ordre de 150 à 500 bars, puis envoyé dans un séparateur d'où la phase gazeuse d'éthylène et, le cas échéant, de comonomère est recyclée vers un compresseur capable de la recomprimer jusqu'au niveau de pression du réacteur.

Le double problème auquel est confronté ce procédé consiste d'une
15 part dans le fait que les générateurs de radicaux libres recyclés avec la phase gazeuse d'éthylène provenant du séparateur risquent d'initier la polymérisation de l'éthylène dans la conduite de recyclage et d'encrasser cette conduite par formation de polymère, et d'autre part dans le fait qu'une polymérisation parasite peut également se produire - par le même
20 mécanisme - au refoulement du compresseur et par voie de conséquence peut encrasser la conduite de liaison entre compresseur et réacteur. Ces inconvénients obligent inévitablement les exploitants d'unités de polymérisation à nettoyer périodiquement, soit après démontage des conduites soit autrement, les parties de l'unité où se produisent les phénomènes parasites
25 décrits ci-dessus.

Ces opérations de nettoyage sont extrêmement coûteuses puisqu'elles obligent à l'arrêt momentané de la fabrication puis, une fois l'opération achevée, au redémarrage de l'unité. Elles se traduisent donc par un abaissement du taux de marche et par une perte économique considérable.

30 La présente invention se propose d'apporter remède aux inconvénients précités en modifiant le mode de lubrification du compresseur chargé de recomprimer l'éthylène gazeux provenant du séparateur jusqu'au niveau de pression du réacteur.

Par ailleurs on connaît le brevet japonais n° 77/13.504 décrivant
35 une composition lubrifiante dans laquelle une paraffine liquide est mélangée avec jusqu'à 10 % de polyisobutylène, jusqu'à 10 % d'un inhibiteur de corrosion et 1 % d'hydroxytoluène butylé (BHT). A cette concentration, le BHT a pour fonction de protéger les constituants de l'huile contre l'oxydation.

La présente invention a pour premier objet une composition lubrifiante améliorée comprenant une huile, constituée par exemple d'un mélange de paraffines et de polyisobutylène, et le cas échéant un additif de lubrification, caractérisée en ce qu'elle comprend en outre de 0,05 à 0,25 % en poids d'un inhibiteur de polymérisation radicalaire choisi parmi les quinones, les dérivés du phénol et les phosphites. La composition lubrifiante selon l'invention comprend de préférence des paraffines à l'exclusion de tout constituant aromatique hydrorafiné. Des exemples non limitatifs d'inhibiteurs utilisables selon l'invention sont le di-terbutylpara-crésol, le thiodipropionate de lauryle, le N-octadécyl (4' hydroxy-3', 5' diterbutylphénol) propionate, etc. Dans la composition lubrifiante selon l'invention, on peut utiliser tout additif de lubrification usuel tel que par exemple la lécithine ainsi que, le cas échéant, un inhibiteur de corrosion usuel. La fabrication de la composition selon l'invention s'effectue par simple mélange des différents constituants.

La présente invention a pour second objet un procédé de polymérisation de l'éthylène et de copolymérisation de l'éthylène avec au moins un comonomère, dans un réacteur sous pression comprise entre 1000 et 3000 bars et en présence d'au moins un composé générateur de radicaux libres, selon lequel le mélange d'éthylène non converti et de polymère issu du réacteur est détendu jusqu'à une pression comprise entre 150 et 500 bars puis envoyé dans un séparateur d'où la phase gazeuse d'éthylène et, le cas échéant, de comonomère et recyclée vers au moins un compresseur capable de la recomprimer jusqu'à la pression du réacteur, caractérisé en ce que ledit compresseur est lubrifié au moyen de la composition lubrifiante améliorée décrite précédemment. Les composés générateurs de radicaux libres utilisés dans un tel procédé sont notamment les peroxydes et les peresters. Les comonomères utilisables dans un tel procédé sont d'une part les oléfines ayant de 3 à 8 atomes de carbone telles que notamment propylène, butène-1, méthyl-4 pentène-1, hexène-1, octène-1 et d'autre part les comonomères polaires tels que le monoxyde de carbone, l'anhydride maléique, les acrylates et méthacrylates d'alkyle, les monomaléates d'alkyle et les maléates de dialkyle, l'acétate de vinyle, etc.

Le procédé selon l'invention a pour effet de supprimer ou de diminuer considérablement l'encrassement des conduites de liaison entre compresseur et réacteur d'une part, entre séparateur et compresseur d'autre part. Ainsi les opérations de nettoyage de l'installation peuvent être effectuées beaucoup moins fréquemment que dans les procédés conventionnels, ce qui permet de limiter considérablement les pertes économiques dues à l'abaissement du taux de marche de l'installation.

Les exemples suivants sont donnés à titre illustratif et non limitatif.

EXEMPLE 1 (comparatif)

L'installation de polymérisation de l'éthylène comprend un réac-
5 teur sous pression de 2 150 bars, un séparateur sous pression de 300 bars
et un compresseur capable de recomprimer l'éthylène gazeux du niveau de
pression du séparateur jusqu'à celui du réacteur. Les tuyauteries de
refoulement dudit compresseur sont équipées de doubles-enveloppes dans
lesquelles circule de l'eau froide en vue de refroidir l'éthylène gazeux
10 jusqu'à une température de 40°C. En fonction d'une part des températures
d'entrée et sortie de l'éthylène et de l'eau, d'autre part de la surface
intérieure totale des tuyauteries de gaz soumises au refroidissement, on
calcule le coefficient global d'échange thermique K. Au début de l'opéra-
tion de polymérisation, ce coefficient a une valeur relative $K = 100$. En
15 opération normale, ce coefficient diminue régulièrement dans le temps. Dans
cet exemple, le compresseur est lubrifié au moyen d'une composition lubri-
fiante ordinaire, comprenant une huile à base d'un mélange de paraffines
et de polyisobutylène. Après une semaine d'opération continue, le coeffi-
cient global d'échange thermique a pris la valeur relative $K = 80$.

20 EXEMPLE 2

L'installation de polymérisation de l'éthylène utilisée est
identique à celle de l'exemple précédent. Cependant le compresseur est
lubrifié au moyen d'une composition lubrifiante améliorée selon l'invention,
c'est-à-dire la composition lubrifiante de l'exemple précédent à laquelle
25 est ajouté 0,1 % en poids de di-terbutylparacrésol. Dans ces conditions,
le coefficient global d'échange thermique n'a pris la valeur relative
 $K = 80$ qu'après quatre semaines d'opération continue.

REVENDEICATIONS

1. Composition lubrifiante améliorée comprenant une huile à base de paraffines, caractérisée en ce qu'elle comprend en outre de 0,05 à 0,25 % en poids d'au moins un inhibiteur de polymérisation radicalaire choisi parmi les quinones, les dérivés du phénol, les phosphites et le thiodipropionate de lauryle.
2. Composition lubrifiante selon la revendication 1, caractérisée en ce que l'huile est constituée d'un mélange de paraffines et de polyisobutylène.
3. Composition lubrifiante selon l'une des revendications 1 et 2, caractérisée en ce qu'elle comprend en outre un additif de lubrification.
4. Composition lubrifiante selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisée en ce que l'inhibiteur de polymérisation radicalaire est le di-terbutylparacrésol.
5. Composition lubrifiante selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisée en ce que l'inhibiteur de polymérisation radicalaire est le N-octadécyl (4' hydroxy-3', 5' diterbutylphénol) propionate.
6. Procédé de polymérisation de l'éthylène et de copolymérisation de l'éthylène avec au moins un comonomère, dans un réacteur sous pression comprise entre 1000 et 3000 bars et en présence d'au moins un composé générateur de radicaux libres, selon lequel le mélange d'éthylène non converti et de polymère issu du réacteur est détendu jusqu'à une pression comprise entre 150 et 500 bars puis envoyé dans un séparateur d'où la phase gazeuse d'éthylène et, le cas échéant, de comonomère est recyclée vers au moins un compresseur capable de la recomprimer jusqu'à la pression du réacteur, caractérisé en ce que ledit compresseur est lubrifié au moyen d'une composition lubrifiante selon l'une des revendications 1 à 5.