

URZĄD PATENTOWY w WARSZAWIE OPIS PATENTOWY

Nr 29533.

Kl. 12 o, 1/03.

0072,3/02

I. G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft, Frankfurt n. M.

Sposób polimeryzacji olefinów.

Zgłoszono 10 marca 1937 r.

Udzielono 15 stycznia 1941 r.

Pierwszeństwo: 11 marca 1936 r. (Niemcy).

Polimeryzacja olefinów, np. propyleny, butylenu, heptenu lub cykloheksenu, za pomocą katalizatorów, stosowanych w reakcji Friedel - Craftsa, np. chlorku lub bromku glinu, chlorku żelazowego lub fluoru boru, jest już znana. Proces prowadzi się przy tym na ogół w fazie ciekłej, przy czym olefiny wprowadza się stopniowo przy jednoczesnym mieszaniu i w podwyższonej temperaturze do katalizatora, tworzącego zawiesinę w obojętnym rozpuszczalniku względnie rozcieńczalniku, np. w ligroinie, oleju parafinowym, nitrobenzenie lub siarczku węgla. Gęsty ciekły związek, stanowiący produkty polimeryzacji olefinów, pozostaje nadal w zawiesinie w zastosowanym środku rozcieńczają-

cym, który nie wywiera żadnego działania na przebieg reakcji.

Stwierdzono zupełnie niespodziewanie, że chlorowcowęglowodory nadają się doskonale, jako środek rozcieńczający, przy polimeryzacji olefinów za pomocą chlorowcowego związku glinu i nie tylko nie następuje niepożądany współdział chlorowcowęglowodorów w przebiegu polimeryzacji, lecz, przeciwnie, chlorowcowęglowodory w znacznym stopniu sprzyjają polimeryzacji olefinów, która w wielu przypadkach, np. przy stosowaniu propyleny i α - butylenu, przebiega dalej, niż przy stosowaniu znanych dotychczas rozcieńczalników. Polimeryzacja olefinów w obecności chlorowcowęglowodorów przebiega

w większości przypadków już w zwykłej temperaturze i pod zwykłym ciśnieniem, a więc w warunkach technicznie nadzwyczaj prostych. Ilość katalizatora stanowi również tylko ułamek wagi polimeryzowanych olefinów. Jako chlorowcowęgłowodoru stosuje się korzystnie pochodne chlorowcowe węglowodorów alifatycznych, np. chlorek metylenu, czterochlorek węgla, bromek etylenu lub chlorek etylenu.

W przypadku stosowania olefinów gazowych, np. propylenu, α - butylenu, β - butylenu, reakcję przeprowadza się w taki sposób, że naczynie cylindryczne, zaopatrzone w (grube) szklane dno filtracyjne, przez które od dołu przepływają olefiny gazowe, jest napełnione chlorowcowęgłowodorem i katalizatorem, np. bezwodnym chlorkiem glinu, tak, iż zajmują one około $\frac{1}{4}$ jego pojemności, przy czym katalizator pokrywa szklane dno filtracyjne warstwą o grubości około 1 cm; gazowe olefiny wprowadza się do naczynia — przy jednoczesnym chłodzeniu z zewnątrz — poprzez filtr szklany w temperaturze około -20 do $+50^{\circ}$, korzystniej w 0 — 20°C . Polimeryzację przeprowadza się na ogół pod zwykłym ciśnieniem, można jednak również zastosować i zwiększone ciśnienie, np. 5 — 20 atm. Wprowadzane olefiny ulegają daleko posuniętej polimeryzacji na produkty o większej cząsteczce, zwłaszcza ciekłe lub też półstałe. Polimeryzacja ma przebieg daleko posunięty nawet wówczas, gdy olefiny są rozcieńczone innymi gazami, np. wodorem, metanem lub tlenkiem węgla. Dzięki temu umożliwiona jest polimeryzacja olefinów, zawartych w gazach technicznych, w cenne produkty polimeryzacji o większej cząsteczce. Początkowy człon szeregu olefinowego - etylen, stosowany sam w tych warunkach nie ulega odrazu polimeryzacji, natomiast w znacznym stopniu ulega jej w obecności jego homologów. Etylen sam ulega polimeryzacji przy zastoso-

waniu umiarkowanie podwyższonej temperatury i umiarkowanie podwyższonego ciśnienia, np. przy stosowaniu ciśnienia 20 atm i temperatury 50 — 60°C . Sam etylen można poddawać polimeryzacji również i pod zwykłym ciśnieniem oraz w zwykłej temperaturze, jeżeli powiększy się powierzchnię katalizatora, czy to np. przez zastosowanie grubszej warstwy chlorku glinu, czy też przez zastosowanie chlorku glinu w roztworze w postaci związku zespolonego, otrzymywanego przez uprzednie wprowadzenie homologu etylenu, np. propylenu.

W przypadku stosowania olefinów ciekłych w temperaturze zwykłej, np. pentenów, heksenów, heptenów, oktenów lub cykloheksenów, postępuje się w taki sposób, że olefiny te wkrapla się do zawiesziny chlorowcowego związku glinu w chlorowcowęgłowodorze przy jednoczesnym mieszaniu i chłodzeniu.

Produkty polimeryzacji, tworzące się przy stosowaniu chlorowcowęgłowodorów jako rozcieńczalników, posiadają zależnie od rodzaju użytych olefinów wyjściowych cząsteczkę o rozmaitej wielkości, częściowo są bardzo lepkie i silnie spolimeryzowane, częściowo zaś posiadają charakter oleju średniego lub oleju smarowego. Na przykład propylen i α - butylen (prawdopodobnie wszystkie olefiny o podwójnym związku, umieszczonym na końcu) tworzą produkty polimeryzacji o dużej lepkości, posiadające konsystencję ciągliwą, których ciężar cząsteczkowy przewyższa 30- do 50-krotnie ciężar cząsteczkowy olefinów wyjściowych. Natomiast β - butylen i izo - butylen tworzą produkt polimeryzacji, którego wielkość cząsteczki przewyższa tylko 4- do 6-krotnie wielkość cząsteczki materiału wyjściowego. Izobutylen sam reaguje stosunkowo wolno. W przypadku wyższych olefinów stopień polimeryzacji jest zależny od położenia podwójnego wiązania w olefinach wyjścio-

wych. Ilość związku chlorowcowęglowego — ze względów gospodarczych przeważnie chlorku glinu — jaką należy zastosować, jest nieznaczna w stosunku do podlegającej polimeryzacji ilość wagowych olefinów. Na przykład za pomocą 25 g chlorku glinu, znajdującego się w zawieszynie w 400 cm³ czterochlorku węgla, można spolimeryzować 700 — 800 g lub jeszcze więcej propylenu albo butylenu. Podczas polimeryzacji katalizator nie zmienia się zachowując swą postać stałą. Jedynie nieznaczna jego ilość rozpuszcza się w chlorowcowęglowodorze (chlorek glinu jest nieco rozpuszczalny w chlorowcowęglowodorach). Te niewielkie ilości rozpuszczonego katalizatora można poznać po słabym żółtym zabarwieniu, w przypadku zaś, gdy gazy lub chlorowcowęglowodory nie są zupełnie suche — po brązowym zabarwieniu roztworu, jak również po zwiększeniu się prędkości reakcji. Skoro katalizator przemienił już pewną ilość olefinów, wówczas następuje nagły spadek jego aktywności. Okres trwania jego aktywności zależy od rozmaitych warunków; wzrasta on wraz z bezwodnością użytych środków oraz zmienia się zależnie od ilości chlorowcowęglowodoru tak, iż ze wzrostem ilości chlorowcowodoru wzrasta również ilość olefinów, przemienionych za pomocą katalizatora. Polimeryzując propylen lub α - butylen za pomocą zawiesziny 25 g chlorku glinu w 400 cm³ czterochlorku węgla otrzymuje się 700 — 800 g lub jeszcze więcej produktu polimeryzacji, natomiast przy użyciu 200 cm³ czterochlorku węgla — tylko 350 — 400 g produktu polimeryzacji. Okres aktywności katalizatora można również przedłużyć przez wprowadzanie do mieszaniny od czasu do czasu lub w sposób ciągły małej ilości gazowego chlorowodoru względnie bromowodoru.

Po polimeryzacji otrzymuje się produkty prawie bezbarwne lub zabarwione na żółto. Zależnie od położenia podwójne-

go wiązania w olefinach wyjściowych produkty końcowe posiadają charakter olejów średnich, np. produkty polimeryzacji β - izobutyleny, lub olejów smarowych, jak np. produkty polimeryzacji wyższych olefinów, np. heksylenów, heptylenów i oktylenów o podwójnym wiązaniu nie umieszczonym na końcu, oraz przy polimeryzacji etylenu; takie olefiny o podwójnym wiązaniu umieszczonym na końcu, po obydwóch stronach którego znajdują się jeszcze atomy wodoru, jak propylen i α - butylen, również tworzą produkty polimeryzacji o dużej lepkości i dużej cząsteczce. Produkty polimeryzacji, otrzymane z olefinów o podwójnym wiązaniu umieszczonym na końcu, np. propylenu i α - butylenu, tj. gazów szczególnie ważnych z punktu widzenia technicznego, tracą w cieple swoją ciągliwość i kleistość i dają się stosować jako oleje smarowe. Można ich też dodawać do olejów smarowych w celu polepszenia ich lepkości.

Przykład I. Jako naczynie reakcyjne służy cylindryczne naczynie szklane o średnicy 6 cm i wysokości 55 cm, zaopatrzone u dołu tuż przy dnie w (grubą) szklaną płytę filtracyjną, przez którą przepływają gazy poddawane polimeryzacji. Gazy doprowadza się do naczynia reakcyjnego za pomocą rury zewnętrznej tak, iż wchodzi one do naczynia pomiędzy dnem i szklaną płytą filtracyjną. Naczynie reakcyjne o pojemności około 1 500 cm³ napełnia się 400 cm³ czterochlorku węgla i 25 g chlorku glinu utartego przed użyciem, po czym zamyka się je u góry korkiem zaopatrzonym w termometr, którego koniec jest zanurzony w czterochlorku węgla i w rurze do odprowadzania gazu. Następnie do naczynia reakcyjnego, chłodzonego z zewnątrz kąpielą z lodu i wody, wprowadza się propylen z szybkością 24 litrów/godz. Rozpoczynając się natychmiast polimeryzującę poznaje się przez wydzielanie się znacznej ilości

ciepła reakcyjnego. Temperatura wewnętrzna wynosi pomimo mocnego chłodzenia 8 — 12°C. W ciągu pierwszych 30 — 60. minut czterochlorek węgla pozostaje jeszcze bezbarwny, jednak pochłanianie gazu jest praktycznie biorąc całkowite. Po upływie tego czasu następuje, prawie że nagle, słabe zabarwienie czterochloru węgla na żółto i niewielkie jego zmętnienie. Z tą chwilą daje się zauważyć przejściowo niewielkie podwyższenie się temperatury. Praktycznie biorąc całkowita polimeryzacja propylenu w naczyniu reakcyjnym utrzymuje się przy podanej szybkości przepływu w ciągu wielu godzin. Chlorek glinu leży pozornie niezmienny na szklanej płycie filtracyjnej naczynia. Po pochłonięciu 450 — 800 g propylenu gaz zaczyna przechodzić przez ciecz reakcyjną. Z chwilą osiągnięcia tego stanu zaczyna szybko wzrastać ilość nieprzemienionego gazu. Katalizator jest już wyczerpany. Jego aktywność można jeszcze nieco przedłużyć za pomocą niewielkiego dodatku gazowego suchego kwasu solnego, tak iż można za jego pomocą poddać polimeryzacji ogółem 900 — 1 000 g propylenu.

W celu dalszego przerobienia produktu dekantuje się go z nad chlorku glinu i rozcieńcza 1 000 cm³ czterochloru węgla. Ten roztwór przemywa się trzykrotnie wodą, dodając za pierwszym razem nieco kwasu solnego, w końcu zaś przemywa się go rozcieńczonym roztworem sody. Roztwór czterochloru węgla staje się przy tym praktycznie biorąc bezbarwny. Oddzielenie ciężkiej warstwy olejowej od wody względnie od roztworu sody przebiega szybko i łatwo. Następnie w celu wysuszenia roztworu przeprowadza się go przez warstwę suchej sody, ułożoną na sączku z porowatym szklanym dnem filtracyjnym. Przezroczysty przesącz poddaje się następnie destylacji tak, iż najpierw odpędza się pod nieco zmniejszonym ciśnieniem w

temperaturze 50 — 60°C przeważną ilość czterochloru węgla, a pod koniec — w temperaturze 150° — z pozostałej cieczy pod bardziej zmniejszonym ciśnieniem usuwa się ostatnie już resztki rozcieńczalnika do chwili, w której z oleju w naczyniu przestaną się wydzielać pęcherzyki, a jego powierzchnia stanie się zupełnie gładka. Pozostały olej, produkt polimeryzacji, składający się z mieszaniny ciekłych węglowodorów o dużym ciężarze cząsteczkowym, jest prawie bezbarwny lub koloru jasnożółtego; otrzymuje się go z wydajnością 90 — 98% w stosunku do wprowadzonego propylenu. Jest on wolny od chloru. Jego ciężar cząsteczkowy leży między 1 300 a 2 000. Posiada on konsystencję gęstej cieczy i w zwykłej temperaturze ciągnie się „na nitkę“. Ciężar właściwy w temperaturze 20°C wynosi 0,865 — 0,875.

Inne olefiny gazowe polimeryzuje się i przerabia w zupełnie podobny sposób. α - butylen tworzy przy tym produkt bardzo podobny do produktu polimeryzacji propylenu, β - butylen zaś i izobutylen — produkt polimeryzacji o charakterze oleju średniego. Przemiana izobutylenu następuje powoli.

Przykład II. Do kolby cylindrycznej, otwartej u góry i zaopatrzonej w mieszadło, ładuje się 100 cm³ chlorku etylenu i 10 g chlorku glinu. Do tego ładunku, mieszając go i chłodząc z zewnątrz, aż do uzyskania wewnątrz temperatury 4 — 8°C, wkrapla się w ciągu 1/2 godziny 100 cm³ mieszaniny 2,2,4 - trójmetylo - pentenu (4) i 2,2,4 - trójmetylo - pentenu (3). Następnie miesza się jeszcze w ciągu 1 godziny przy jednoczesnym ostrożnym zaprzestaniu chłodzenia. Polimeryzacja jest wówczas zakończona, gdy temperatura w naczyniu reakcyjnym bez chłodzenia z zewnątrz nie będzie wyższa od temperatury pokojowej. Produkt polimeryzacji, nie rozcieńczony chlorkiem

etylenu, przerabia się tak, jak w przykładzie I. W tym przypadku otrzymuje się produkt o charakterze oleju wrzecionowego. W zupełnie podobny sposób polimeryzuje się i inne olefiny, ciekłe w zwykłej temperaturze, lub ich mieszaniny; otrzymywane produkty polimeryzacji, w zależności od położenia podwójnego wiązania, stanowią oleje o dużej lepkości aż do średnich olejów rzadkich.

Przykład III. Do naczynia reakcyjnego, opisanego w przykładzie I, ładuje się 400 cm³ czterochloroetanu i 25 g sproszkowanego chlorku glinu. Następnie przy wewnętrznej jego temperaturze 10 — 20°C wprowadza się 30 litrów na godzinę mieszaniny gazowej, składającej się z 5 części propylenu i 1 części izobutyleny. Po wprowadzeniu reakcji w ciągu 10 godzin otrzymany produkt polimeryzacji przerabia się w sposób opisany w przykładzie I; otrzymuje się 400 g oleju o charakterze oleju smarowego. Właściwości tego oleju różnią się od właściwości mieszaniny produktu polimeryzacji propylenu z produktem polimeryzacji izobutyleny, zmieszanych ze sobą w odpowiednim stosunku ilościowym. Przy polimeryzacji mieszanej tworzy się produkt, zawierający obydwa składniki jako podstawy cząsteczki. Na skutek tego znika ciągliwość, charakteryzująca produkt polimeryzacji propylenu, i tworzy się produkt o charakterze oleju smarowego.

Przykład IV. Gaz otrzymywany przy rozszczepianiu butanu sposobem według patentu nr 24 162, wykazujący następujący skład:

- 18% etylenu,
- 18% propylenu,
- 10% butylenu i wyższych olefin,
- 22% wodoru,
- 13% tlenku węgla,
- 13% metanu,
- 3% dwutlenku węgla i
- 3% azotu,

przeprowadza się w stanie dobrze wysuszonym przez aparaturę, opisaną w przykładzie I, z szybkością 50 litrów na godzinę w temperaturze 10 — 20°C. Do naczynia reakcyjnego załadowano 400 cm³ czterochloroetanu i 25 g chlorku glinu. Po przeprowadzeniu tego gazu w ciągu 24 godzin prowadzi się dalszą przeróbkę w sposób, opisany w przykładzie I. Otrzymuje się 350 g produktu polimeryzacji o charakterze oleju smarowego.

Przykład V. Do naczynia reakcyjnego, opisanego w przykładzie I, na które nałożono chłodnicę zwrotną, ładuje się 400 cm³ czterochlorku węgla i 200 g chlorku glinu w postaci kawałków o wielkości grochu, ułożonych warstwami jedne na drugich w rodzaju ciał wypełniających. Następnie przez naczynie przeprowadza się w obiegu kołowym w temperaturze 40°C strumień etylenu z szybkością 25 litrów na godzinę. Zużycie etylenu, początkowo niewielkie, wzrasta z biegiem czasu do ilości około 10 litrów na godzinę. Mieszanina reakcyjna przybiera stopniowo zabarwienie ciemnobrązowe. W przeciwieństwie do homologów etylenu związki zespolone etylenu względnie produktu polimeryzacji etylenu z chlorkiem glinu nie zostają początkowo rozłożone chlorowcowęglowodorem na produkt polimeryzacji i chlorek glinu; znajdują się one w tym przypadku w postaci oleistej zawiesiny w chlorowcowęglowodorze. Dopiero wraz ze stopniowym zwiększeniem ciężaru cząsteczkowego produktu polimeryzacji, stanowiącego składnik zespolonych związków z chlorkiem glinu, następuje przejście do roztworu, spowodowane prawdopodobnie rozkładem zespolonego związku pod działaniem chlorowcowęglowodoru. Skoro polimeryzacja etylenu ustaje, wówczas produkty przerabia się w sposób opisany w przykładzie I. Otrzymuje się 400 g produktu o charakterze oleju smarowego o małej lepkości.

Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób polimeryzacji olefinów za pomocą związków chlorowcoglinowych, zwłaszcza chlorku glinu w rozcieńczalniku obojętnym, znamienny tym, że jako rozcieńczalnik stosuje się chlorowcowęglowodór.

2. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że jako materiał wyjściowy stosuje się techniczne gazy zawierające olefiny.

3. Sposób według zastrz. 1 i 2, znamienny tym, że od czasu do czasu lub w sposób ciągły do mieszaniny reakcyjnej doprowadza się nieznaczne ilości chlorowcowodoru.

I. G. Farbenindustrie
Aktiengesellschaft.

Zastępca: inż. J. Wyganowski,
rzecznik patentowy.