(19) Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11) Numéro de publication: **0 080 919**
A1

(12) # DEMANDE DE BREVET EUROPEEN

(21) Numéro de dépôt: **82402095.2**

(22) Date de dépôt: **17.11.82**

(51) Int. Cl.³: **C 10 M 3/08**
C 08 L 91/08, C 08 F 10/02

(30) Priorité: **30.11.81 FR 8122389**

(43) Date de publication de la demande:
08.06.83 Bulletin 83/23

(84) Etats contractants désignés:
AT BE CH DE GB IT LI LU NL SE

(71) Demandeur: **Société Chimique des Charbonnages**
Tour Aurore Place des Reflets Cédex no 5
F-92080 Paris La Défense 2(FR)

(72) Inventeur: **Gloriod, Pierre**
La Côte Blanche
F-76170 Lillebonne(FR)

(74) Mandataire: **Dubost, Thierry**
Société Chimique des Charbonnages S.A. Service
Propriété Industrielle B.P. No 49
F-62160 Bully Les Mines(FR)

(54) **Composition lubrifiante améliorée utilisable dans un procédé de polymérisation de l'éthylène sous haute pression.**

(57) La composition lubrifiante comprend une huile à base de paraffines et, en outre, de 0,05 à 0,25 % poids d'au moins un inhibiteur de polymérisation radicalaire choisi parmi les quinones, les dérivés du phénol, les phosphites et les thiodicarboxylates d'alkyle.

Elle est utilisée pour la lubrification du compresseur d'une installation de polymérisation de l'éthylène sous haute pression.

EP 0 080 919 A1

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.

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 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 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 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 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.

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.

Le brevet français n° 1.353.328 décrit une composition lubrifiante pour hautes températures comprenant de 0,5 à 10 % en poids d'un antioxydant, celui-ci pouvant être un phosphite organique ou un produit de type phénolique. Employés à de telles concentrations, ces produits ont pour fonction de protéger le lubrifiant contre l'oxydation. Le brevet français n° 1.404.773 décrit des mélanges comprenant de 95 à 5 % en poids d'une cire paraffinique

et de 5 à 95 % en poids d'une polyoléfine, (polyéthylène ou polybutène-1), stabilisés contre la dégradation par oxydation par l'incorporation de 0,05 à 1 partie en poids pour 100 parties de polyoléfine d'un certain type de phénol polyoléfinique et de 0,05 à 1 partie en poids pour 100 parties de polyoléfine d'un certain type de phosphite.

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, les phosphites et les thiodicarboxylates d'alkyle. La composition lubrifiante selon l'invention comprend de préférence des paraffines à l'exclusion de tout constituant aromatique hydroraffiné. Des exemples non limitatifs d'inhibiteurs utilisables selon l'invention dont le di-terbutylparacrésol, 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 5000 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 100 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 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 réacteur 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 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'opération de polymérisation, ce coefficient a une valeur relative K = 100. En opération normale, ce coefficient diminue régulièrement dans le temps. Dans cet exemple, le compresseur est lubrifié au moyen d'une composition lubrifiante ordinaire, comprenant une huile à base d'un mélange de paraffines et de polyisobutylène. Après une semaine d'opération continue, le coefficient global d'échange thermique a pris la valeur relative K = 80.

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 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.

REVENDICATIONS

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 et les phosphites.

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 thiodipropionate de lauryle.

6. 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.

7. 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 6.

Office européen des brevets

RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

0080919
Numéro de la demande

EP 82 40 2095

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int. Cl. ³)
D,Y	FR-A-1 353 328 (ACHESON IND.) *Résumé 1,2c,g; page 3, colonne 2, alinéa 1 - page 4, colonne 1, alinéa 1*	1-5	C 10 M 3/08 C 08 L 91/08 C 08 F 10/02
D,Y	FR-A-1 404 773 (ALLIED CHEMICAL CORP.) *Résumé A*	1-5	
Y	US-A-2 028 349 (M.PIER) *Revendication 1; page 1, colonne 2, lignes 52-53*	1,2	
Y	DE-A-2 019 381 (MOL-EN CORP.) *Revendications 1-5*	1,2	
A	FR-A-2 313 399 (SOC. CHIM. DES CHARBONNAGES) *Revendication 1*	6	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. Cl. ³) C 10 M C 08 F C 08 L

Le présent rapport de recherche a été établi pour toutes les revendications

Lieu de la recherche	Date d'achèvement de la recherche	Examinateur
LA HAYE	02-02-1983	ROTSAERT L.D.C.

CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES

X : particulièrement pertinent à lui seul
Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie
A : arrière-plan technologique
O : divulgation non-écrite
P : document intercalaire

T : théorie ou principe à la base de l'invention
E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date
D : cité dans la demande
L : cité pour d'autres raisons

& : membre de la même famille, document correspondant

OEB Form 1503 03.82