



AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

(21)	WP C 08 F / 229 232 5	(22)	27.04.81	(45)	02.07.86
------	-----------------------	------	----------	------	----------

(71) VEB Leuna-Werke „Walter Ulbricht“, 4220 Leuna 3, DD

(72) Seifert, Thorsten, Dr. Dipl.-Chem.; Grahlert, Wolfgang, Dr. Dipl.-Chem.; Langbein, Ulrich, Dr. Dipl.-Chem.; Wurbs, Adolf, Dr. Dipl.-Chem.; Koinzer, Jürgen-Peter, Dr. Dipl.-Chem.; Schaetz, Helmut, Dipl.-Ing.; Heßler, Mario, Dipl.-Ing.; Adler, Peter, Dr.; Gliem, Werner, Dr., DD

(73) siehe (72)

(74) VEB Leuna-Werke „Walter Ulbricht“, FOIP, 4220 Leuna 3, DD

(54) Vermeidung einer Polymerhaut auf den Reaktorinnenflächen bei Ethylenpolymerisationen

(57) Die Erfindung betrifft die Vermeidung einer Polymerhaut auf den Reaktorinnenflächen bei Ethylenpolymerisationen (Homo- und Copolymerisation) mit Ziegler-Natta-Katalysatoren durch Fällungspolymerisation. Es sollte ein Verfahren zur Vermeidung dieser Polymerhaut entwickelt werden, das weder an Größe oder Geometrie des Reaktors, noch an ein spezielles Katalysatorsystem gebunden ist und zu keiner Beeinträchtigung der Produktqualität führt. Dies wird erreicht, indem das Reaktionsgemisch vor Beginn der Polymerisation eine bestimmte Menge des in der Polymerisation angestrebten Polymerisats enthält. Die Menge des zugesetzten Polymerisats hängt von der Größe der benetzten Reaktorinnenfläche (O_{RF}) und der Größe der Polymerisatoberfläche (O_{Pol}) ab. Das Verhältnis O_{Pol}/O_{RF} liegt zwischen 100/1 und 500/1. Die Korngröße des zugesetzten Polymerisats ist kleiner 800 μm .

Erfindungsanspruch:

1. Verfahren zur Vermeidung einer Polymerhaut auf den Reaktorinnenflächen bei Ethylenpolymerisationen durch Fällungspolymerisation, initiiert durch Katalysatoren vom Ziegler-Natta-Typ, **dadurch gekennzeichnet**, daß der Reaktionsmischung vor dem Beginn der Polymerisation angestrebtes Polymerisat zugesetzt wird.
2. Verfahren zur Vermeidung einer Polymerhaut auf den Reaktorinnenflächen nach Punkt 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Menge des zugesetzten Polymerisats so groß ist, daß ein Verhältnis O_{Pol}/O_{RF} von 100/1 bis 500/1, vorzugsweise 200/1 bis 400/1, erreicht wird.
3. Verfahren zur Vermeidung einer Polymerhaut auf den Reaktorinnenflächen nach Punkt 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Korngröße des zugesetzten Polymerisats kleiner als 800 µm ist und bevorzugt zwischen 50 und 400 µm liegt.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Vermeidung einer Polymerhaut auf den Reaktorinnenflächen bei Ethylenpolymerisationen. Die durch Ziegler-Natta-Katalysatoren ausgelöste Homo- und Copolymerisation von Ethylen mit niederen aliphatischen Olefinen oder Cycloolefinen erfolgt nach einer Technologie, bei der die Monomeren in einem unpolaren Kohlenwasserstoff gelöst vorliegen und die gebildeten Etylenpolymeren aus der Reaktionsmischung ausfallen (Fällungspolymerisation).

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Im Verlauf von Olefinpolymerisationen nach der Technologie der Fällungspolymerisation kommt es zum Festsetzen eines Teils des aus der Reaktionsmischung ausfallenden Polymerproduktes an den von der Reaktionsmischung benetzten Oberflächen des Reaktors. Diese Polymerablagerungen bilden eine geschlossene, festhaftende Polymerhaut und beeinträchtigen das Verfahren zur Polymererzeugung stark.

Mit der Ausbildung der Polymerhaut wird insbesondere die Wärmeabführung herabgesetzt, so daß die Produktivität sinkt und ein stabiler Betrieb gestört wird. Außerdem kommt es an der manchmal klebrigen Oberfläche der Polymerhaut im Verlauf der Polymerisation bevorzugt zum weiteren Festsetzen von suspendiertem Produkt unter Ausbildung von Krusten. Wenn sich ein Teil der Polymerhaut oder Krusten ablöst, kommt es zu einer Vermischung mit dem in der Reaktionsmischung suspendierten angestrebten Produkt.

Dies hat verschiedene schwerwiegende Nachteile hinsichtlich der Produktqualität.

Bei einer mechanischen manuellen Entfernung der Polymerhaut muß der Polymerisationsreaktor geöffnet und mit großem Aufwand gereinigt werden. Dies ist zeitaufwendig, arbeitsintensiv und zum Teil wegen der Anwesenheit toxischer und explosive Stoffe für die eingesetzten Arbeitskräfte gefährlich.

Mechanische Reinigungsverfahren, die mit einem Flüssigkeitsstrahl hoher kinetischer Energie arbeiten, haben den Nachteil, daß bestimmte Forderungen an die Geometrie des Reaktors eingehalten werden müssen und die Ablagerungen nicht aufgelöst werden, sondern als Stücke unterschiedlicher Größe anfallen und aus dem Reaktor entfernt werden müssen.

Bei anderen Polymerisationsverfahren wird bereits durch eine spezielle Reaktionsführung bzw. Reaktorgestaltung oder durch ausgewählte chemische Zusätze auf die Bildung von Polymerablagerungen Einfluß genommen. So wird in den US-PS 3226205 (Olefin-Polymerisation), US-PS 3694423 (Olefin-Polymerisation) und US-PS 3738976 (Olefin-Polymerisation) eine Reduzierung der Ablagerungen im Zusammenhang mit speziellen Varianten der Monomer- bzw. Katalysatordosierung beschrieben. Nach DE-OS 1910482 (Polymerisation von Buten-1), DE-OS 1923542 (Olefin-Polymerisation), SU-PS 276412 (Olefin-Polymerisation) und GB-PS 3737288 (Olefin-Polymerisation) wird eine Beeinflussung durch definierte Strömungsverhältnisse im Reaktor erreicht. Die genannten Verfahren haben den Nachteil, daß ihre Anwendung entweder auf den Einsatz bestimmter Monomere beschränkt ist oder an eine festgelegte Dimensionierung oder Geometrie des Reaktors gebunden ist.

In einigen Verfahren wird eine Einflußnahme durch spezielle Temperaturführung bei der Polymerisation (GB-PS 873216, Olefin-Polymerisation), Auswahl des Materials und der Oberflächenbeschaffenheit der Reaktorinnenflächen (GB-PS 884116; Olefin-Polymerisation; DE-AS 1157396, Olefin-Polymerisation; US-PS 3236688, Ethylen-Polymerisation) beschrieben. Die Realisierung dieser Verfahren gestaltet sich sehr aufwendig. Außerdem ist bei einigen Verfahren nur eine Reduzierung der Hautbildung in begrenztem Umfang möglich.

Als eine weitere Möglichkeit zur Beeinflussung der Polymerablagerungen werden der Reaktionsmischung spezielle chemische Zusätze beigemengt (US-PS 3082198, Ethylen-Polymerisation; US-PS 4068054, Ethylen-Polymerisation; DE-OS 2535597, Olefin-Polymerisation; SU-PS 292997, Olefin-Polymerisation). Bei diesen Zusätzen handelt es sich zum Teil um schwierig synthetisierbare Substanzen, deren Einsatz teilweise an ausgewählte spezifische Katalysatorsysteme gebunden ist.

Ziel der Erfindung

Das Ziel der Erfindung besteht darin, ein Verfahren zur Vermeidung einer Polymerhaut auf den Reaktorinnenflächen bei Ethylenpolymerisationen zu entwickeln, das zu keiner Beeinträchtigung der Produktqualität führt.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Es bestand die Aufgabe, ein Verfahren zur Vermeidung einer Polymerhaut auf den Reaktorinnenflächen bei Ethylenpolymerisationen zu entwickeln, das weder an Größe oder Geometrie des Reaktors, noch an ein spezielles

Diese Aufgabe wird durch ein Verfahren zur Vermeidung einer Polymerhaut auf den Reaktorinnenflächen bei Ethylenpolymerisationen durch Fällungspolymerisation, initiiert durch Katalysatoren vom Ziegler-Natta-Typ gelöst, wobei erfindungsgemäß der Reaktionsmischung vor dem Beginn der Polymerisation angestrebtes Polymerisat zugesetzt wird. Das zugesetzte Polymerisat muß bereits die für die Polymerisation angestrebten Qualitätsparameter, wie z.B. Viskosität, Kristallinität, Glasübergangstemperatur, aufweisen.

Vorteilhafterweise ist die Menge des zugesetzten Polymerisates so groß, daß ein Verhältnis $O_{\text{Pol}}/O_{\text{RF}}$ von 100/1 bis 500/1, vorzugsweise 200/1 bis 400/1, erreicht wird.

Dabei bedeuten O_{Pol} = Oberfläche der Polymerteilchen, O_{RF} = von der Reaktionsmischung benetzte Reaktorinnenfläche. Die Korngröße des zugesetzten Polymerisats ist mit Vorteil kleiner 800 µm und liegt vorzugsweise im Bereich von 50 bis 400 µm. Das zugesetzte Polymerisat wird durch intensives Rühren gleichmäßig in der Reaktionsmischung verteilt. Es muß vermieden werden, daß es sich während der Polymerisation am Boden des Reaktors absetzt.

Die Herstellung von Ethylenpolymeren, die Homo- und Copolymerisation von Ethylen, erfolgt nach der Technologie der Fällungspolymerisation, initiiert durch Katalysatoren vom Ziegler-Natta-Typ. Diese Polymerisationen sind dadurch charakterisiert, daß die Monomeren in einem unpolaren Kohlenwasserstoff gelöst vorliegen und daß die Polymerisationsprodukte in Verlauf der Polymerisation aus der Reaktionsmischung als Feststoff ausfallen und in der Reaktionsmischung suspendiert bleiben.

Als Lösungs- bzw. Suspensionsmittel werden unpolare, gesättigte Kohlenwasserstoffe, wie Pentan, Hexan, Heptan oder deren Gemische, eingesetzt. Ökonomisch bevorzugt sind technische Benzinfraktionen.

Als Comonomere für die Copolymerisation des Ethylen kommen niedere aliphatische Olefine oder Cycloolefine in Betracht.

Ausführungsbeispiele

Vergleichsbeispiel 1

Die Ethylenpolymerisation wird bei Normaldruck in einem 16-l-Doppelmantelrührreaktor aus VA-Stahl durchgeführt. Die Umdrehungsgeschwindigkeit des Rührers beträgt 800 min^{-1} . In den inertisierten Reaktor werden 8 l Benzin gegeben, das zuvor von Wasser (Molsieb-trocknung) und gelöster Luft (Stripping mit Inertgas) befreit wurde. Während des Einstellens der Polymerisationstemperatur von 303 K wird das Benzin mit Ethylen gesättigt. Die Polymerisation wird durch Zugabe des Katalysators gestartet. Im Verlauf der Polymerisation wird das verbrauchte Ethylen kontinuierlich in den Reaktor nachdosiert. Nachdem 300 l Ethylen zu Polyethylen polymerisiert wurden, wird die Polymerisation abgestoppt und das Produkt aus dem Reaktor abgelassen. Nach dem Öffnen des Reaktors wird die Polymerhaut von der Innenwand abgezogen und getrocknet. Die Dicke der Polymerhaut wird mit einer Mikrometerschraube ermittelt und beträgt 0,35 mm.

Vergleichsbeispiel 2

Die Copolymerisation des Ethylen erfolgt ebenfalls bei Normaldruck im 16-l-Doppelmantelrührreaktor. Die Umdrehungsgeschwindigkeit des Rührers beträgt 800 min^{-1} .

In den inertisierten Reaktor werden 5,4 l Benzin und 2,4 l einer 80 Gew.-%igen Lösung von Norbornen (2.2.1. — Bicyclohepten — 2) in Benzin gegeben. Während des Abkühlens auf die Polymerisationstemperatur von 263 K wird die Reaktionsmischung mit Ethylen gesättigt. Nach dem Starten der Copolymerisation durch Zugabe des Katalysators werden die beiden Monomeren entsprechend ihrem Verbrauch nachdosiert. Nach einem Umsatz von 150 l Ethylen beträgt die Dicke der Polymerhaut 0,30 mm.

Beispiel 1

Die Durchführung der Polymerisation erfolgt analog zum Vergleichsbeispiel 1. Allerdings werden vor Beginn der Polymerisation, d. h. vor Zugabe des Katalysators 100 g Polyethylenpulver (Korngröße 100 bis 200 µm) in das Benzin gegeben. Die Reaktorinnenflächen bleiben frei von Polymerhaut.

Beispiel 2

Die Durchführung der Copolymerisation erfolgt wie im Vergleichsbeispiel 2 beschrieben. Allerdings enthält die Reaktionsmischung zusätzlich 20 g Norbornen-Ethylen-Copolymeres (Korngröße 100 bis 250 µm) vor Beginn der Polymerisation, d. h. vor Zugabe des Katalysators. Die Dicke der Haut an den Reaktorinnenflächen beträgt 0,20 mm.

Beispiel 3

Die Durchführung der Copolymerisation erfolgt wie im Vergleichsbeispiel 2 beschrieben.

Die Reaktionsmischung enthält jedoch 100 g Norbornen-Ethylen-Copolymeres (Korngröße 100 bis 250 µm). Die Reaktorinnenflächen bleiben frei von Polymerhaut.

Beispiel 4

Bei einer Wiederholung der in Beispiel 3 beschriebenen Arbeitsweise wird die Umdrehungsgeschwindigkeit des Rührers auf 200 min^{-1} reduziert.

Die Dicke der Polymerhaut auf den Reaktorinnenflächen beträgt 0,25 mm.