



DEUTSCHE DEMOKRATISCHE REPUBLIK
AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

PATENTCHRIFT 150 315

Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 29 Absatz 1 des Patentgesetzes

(11)	150 315	(45)	26.08.81	Int. Cl. ³ 3(51)	C 08 F 2/00 C 08 F 2/34 C 08 F 10/02
(21)	WP C 08 F / 212 739	(22)	09.05.79		

-
- (71) VEB Leuna-Werke „Walter Ulbricht“, Leuna, DD
(72) Nitzsche, Reinhard, Dr. Dipl.-Chem.; Schwerdtfeger, Burkhard, Dipl.-Ing.; Ulrich, Arnulf, Dipl.-Ing.; Kilian, Rolf; Dosse, Klaus; Hufenbach, Rudolf, Dipl.-Ing.; Hilke, Rainer, Dipl.-Ing.; Bucka, Hartmut, Dipl.-Ing.; Richter, Günter, Dr. Dipl.-Chem., DD
(73) siehe (72)
(74) VEB Leuna-Werke „Walter Ulbricht“, FOIP, 4220 Leuna 3
-

- (54) Verfahren zur Speicherung äthylenhaltigen Gases bei der Hochdruckpolymerisation
-

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Speicherung der Gasmengen, bei der radikalischen Homo- bzw. Copolymerisation des Äthylens unter hohem Druck bei technologisch und technisch bedingten Absenkungen des Reaktordruckes auf das Niveau des Zwischendruckrückgasweges frei werden und deren Rückführung in das Reaktionssystem bei Wiederinbetriebnahme des Reaktors. Durch die erfindungsgemäße Speicherschaltung werden Gasverluste bei Druckabsenkungen des Reaktors vermieden und des weiteren durch die Möglichkeit der Bereitstellung der für die Reaktorinbetriebnahme notwendigen Gasmengen in der erforderlichen spezifischen Zusammensetzung im Gasspeicher der Anfall an qualitätsgeminderten An- und Umfahrprodukten wesentlich vermindert.

VEB Leuna-Werke
"Walter Ulbricht"

Leuna, den 2. 4. 1979
Dr.Ri/Ku

LP 7919

Titel der Erfindung

Verfahren zur Speicherung äthylenhaltigen Gases bei der Hochdruckpolymerisation

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Speicherung der Gas-mengen, die bei der radikalischen Homo- und Copolymerisation des Äthylens bei hohen Drücken und Temperaturen bei technologisch und technisch bedingten Absenkungen des Reaktionsdruckes auf das Druckniveau des Zwischendruckrückgasweges frei werden, und deren Rückführung in das Reaktionssystem bei Wiederinbetriebnahme des Reaktors.

Das erfindungsgemäße Verfahren kann in beliebigen Hochdruckpoly-äthylen- und Copolymeranlagen genutzt werden, unabhängig davon, ob als Reaktor ein Rohr- oder Rührreaktor verwendet wird.

Charakteristik der bekannten technologischen Lösungen

Die radikalische Homo- und Copolymerisation des Äthylens bei Drücken oberhalb 50 MPa und Temperaturen von 373 bis 673 K ist bekanntlich eine unvollständige Gasphasenreaktion mit Umsätzen $\leq 35\%$ je Reaktordurchlauf, die in einem Kreislaufprozeß durchgeführt wird, wobei in den dem Reaktor nachgeschalteten, unter

relativ geringerem Druck gehaltenen Systemen die Abtrennung der kondensierbaren flüssigen Reaktionsprodukte sowie die Kühlung und Reinigung des nicht umgesetzten Reaktionsgases erfolgt und letzteres nach Zumischung einer frischen, der umgesetzten Menge entsprechenden Gasmenge erneut verdichtet und dem Reaktor zugeführt wird.

Dies geschieht bevorzugt in der Weise, daß die Reaktion bei Drücken von > 50 MPa, vorzugsweise von 100 bis 300 MPa, und Temperaturen von 373 bis 673 K, vorzugsweise von 423 bis 613 K, im Reaktor stattfindet, das Reaktionsgemisch anschließend auf 10 bis 40 MPa, vorzugsweise 15 bis 30 MPa, zur Phasentrennung in einen sogenannten Zwischendruckproduktabscheider entspannt wird, das nichtumgesetzte Reaktionsgas nach Kühlung und Reinigung im Zwischendruckrückgasweg bei 15 bis 30 MPa im Kreislauf zum Reaktionsdruckkompressor zurückgeführt und erneut im Prozeß eingesetzt wird, während die im Zwischendruckproduktabscheider abgeschiedenen polymeren Reaktionsprodukte erneut auf vorzugsweise 0 bis 1 MPa in den Niederdruckproduktabscheider entspannt werden und nach der Ausgasung der Restgasmenge, die ebenfalls nach einer Kühlung und Reinigung im Kreislauf in den Prozeß zurückgeführt wird, mittels einer Austragsvorrichtung aus der Syntheseanlage ausgetragen und granuliert werden.

Die Einstellung der benötigten Zusammensetzung des Reaktionsgases erfolgt in bekannter Weise durch Hinzufügen der im Reaktor verbrauchten Komponenten zu den im Kreislauf zum Reaktor zurückgeführten Zwischendruckrückgas- und Niederdruckrückgasströmen.

Eine zusammenfassende Darstellung der bekannten, in der Patent- und Fachliteratur ausgewiesenen Möglichkeiten der Gestaltung dieses Kreislaufprozesses zur Homo- und Copolymerisation des Äthylens und der dabei angewendeten charakteristischen Prozeßbedingungen wird in "Ullmanns Encyclopädie der technischen Chemie", 3. Auflage (1963), Band 14, Seite 137 ff, gegeben. Die dort dargestellten Varianten sind ausnahmslos geeignete technologische Lösungen für die Durchführung der radikalischen

Homo- und Copolymerisation des Äthylens unter hohem Druck in einem Kreislaufprozeß, wobei zweifellos die vorangehend beschriebene Variante die gebräuchlichste ist.

Wie bei allen Kreislaufprozessen, bei denen Kreislaufteile mit unterschiedlichen Druckniveaus betrieben werden, treten auch bei dieser bevorzugten Ausführungsform des Hochdruckprozesses zur Homo- und Copolymerisation des Äthylens die bekannten Nachteile dieser Prozesse auf, die darin bestehen, daß einerseits beim Anfahren des Reaktionssystems, bedingt durch die große Druckerhöhung im Reaktor, kurzfristig eine größere Gasmenge in der erforderlichen Zusammensetzung bereitgestellt werden muß und andererseits bei technologisch oder technisch bedingten Abfahrprozessen des Reaktors durch die Absenkung des Druckes eine dem vorherigen Bedarf entsprechende Gasmenge frei wird, die von den nachgeschalteten, unter niedrigerem Druck stehenden Kreislaufteilen nicht aufgenommen werden kann und demzufolge über Regeleinrichtungen aus der Anlage entspannt werden muß.

In jedem Falle treten dabei Gasverluste auf, die bei der erneuten Inbetriebnahme des Reaktionsdruckteiles durch Bereitstellung einer äquivalenten Gasmenge in der geforderten Zusammensetzung ersetzt werden müssen, wobei bis zum Erreichen dieser Zusammensetzung Minderqualitäten, sogenannte Anfahrprodukte, erzeugt werden. Ein weiterer Nachteil resultiert daraus, daß bedingt durch die große, sich in den Kreislaufteilen befindliche Gasmenge bei Umstellungen auf andere Produkttypen, für die eine andere spezifische Zusammensetzung des Reaktionsgemisches, wie z.B. ein veränderter Kettenregler- oder Comonomergehalt, erforderlich ist, bei laufender Anlage eine Ab- oder Anreicherung dieser Komponenten im Reaktionsgas auf die geforderte Zusammensetzung erfolgen muß, in deren Verlauf ebenfalls Minderqualitäten, sogenannte Umfahrprodukte, entstehen.

Wird dagegen zur Umstellung auf andere Produkttypen der Reaktordruck durch Abfahren des Reaktionsdruckteiles abgesenkt, um danach mit der erforderlichen neuen spezifischen Gaszusam-

mensetzung erneut anzufahren, dann treten die zuvor genannten Nachteile, Gasverlust beim Absenken des Reaktionsdruckes durch die notwendige Entspannung eines Teiles des Gases aus den Kreislaufteilen und Anfahrprodukte bei der Wiederinbetriebnahme, auf.

Es ist bekannt, daß diese Nachteile durch den Einsatz fördermengenregulierbarer Zwischendruckkompressoren, entsprechende miteinander verknüpfte Regelsysteme in den Kreislaufteilen, sehr viel größere Volumina der Kreislaufteile im Verhältnis zum Reaktionssystem, zusätzliche Dosiervorrichtungen größerer Leistungsfähigkeit für die Kettenregler- und Comonomerzugabe zur schnelleren Einstellung der geforderten Gaszusammensetzung bei An- und Umfahrvorgängen und das Einhalten spezieller An-, Um- und Abfahralgorithmen minimiert werden können, ohne daß sie sich jedoch völlig vermeiden lassen. Daneben treten zusätzlich eine Reihe durch technische Störungen im Reaktionsdrucksystem (z.B. Reaktionsdruckkompressoren) verursachte Druckabsenkungen auf, die als nicht vorhersehbare Abfahrprozesse durch die genannten Maßnahmen nicht optimierbar sind.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist es, ein Verfahren zu entwickeln, das die Durchführung der radikalischen Homo- und Copolymerisation des Äthylens unter hohem Druck nach einem Kreislaufprozeß mit beliebig großen Verhältnissen des Reaktorvolumens zu den Volumina der nachgeschalteten Kreislaufteile ermöglicht, ohne daß dabei die vorstehend genannten Nachteile auftreten.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Aufgabe der Erfindung ist es, zu gewährleisten, daß bei Druckabsenkungen des Reaktors keine Gasverluste auftreten und beim An- und Umfahren des Reaktionssystems durch die notwendige Neueinstellung der benötigten Zusammensetzung des Reaktionsgases keine bzw. nur geringe Produktmengen mit geminderter Qualität anfallen.

Diese Aufgabe wird dadurch gelöst, daß Gasverluste bei der Druckabsenkung des Reaktors bei der radikalischen Homo- und Copolymerisation des Äthylens bei Drücken oberhalb 50 MPa und Temperaturen von 373 bis 673 K durch eine notwendige Entspannung des Reaktorinhaltes erfindungsgemäß so vermieden werden, daß die bei der teilweisen oder vollständigen Entleerung des Reaktors freiwerdende Gasmenge mit minimalem regelungstechnischen Aufwand in einem separaten, aus dem bei 10 bis 40 MPa, vorzugsweise 15 bis 30 MPa, betriebenen Zwischendruckrückgassystem auffüllbaren und in die unter einem Druck von 1 bis 2 MPa stehende Saugseite des Zwischendruckkompressors entleerbaren Speicherbehälter vollständig gespeichert wird, ohne daß es zu einer Druckerhöhung in anderen Kreislaufteilen kommt, und beim Wiederanfahren des Reaktors diesem die gespeicherte Gasmenge wieder vollständig zugeführt wird, so daß keine Abweichungen in der benötigten Zusammensetzung des dem Reaktor bei der Druckerhöhung zugeführten Reaktionsgases auftreten und demzufolge die üblicherweise anfallenden Mengen an qualitätsgeminderten Anfahrprodukten deutlich reduziert werden. Dabei kann das Volumen des Reaktors bei entsprechender Dimensionierung des Speicherbehälters beliebig groß gegenüber dem Volumen der nachgeschalteten Kreislaufteile sein, ohne daß in diesen Teilen größere Druckschwankungen bei An- und Abfahrprozessen des Reaktors auftreten.

Zudem ist es möglich, bei Umfahrprozessen nach der vollständigen Entspannung des Reaktors im Speicherbehälter eine solche Gasmenge in der erforderlichen neuen Zusammensetzung vorzubereiten, wie sie zum Füllen des Reaktors beim Wiederanfahren benötigt wird, und so die anfallende Menge an qualitätsgeminderten Umfahrprodukten zu reduzieren. Ein weiterer Vorzug des erfindungsgemäßen Speicherverfahrens besteht darin, daß es möglich ist, ständig eine Teilmenge des Kreislaufgases aus dem Zwischendruckrückgasweg in den bei stationärem Betrieb der Anlage auf einem niedrigen Druckniveau gehaltenen Gasspeicher zu entspannen und unter Ausnutzung des Drossel-effektes in diesem Speicher infolge der Abkühlung aus der entspannten Teilmenge störende ölartige Bestandteile des

Rückgases abzuscheiden und das so gereinigte Gas danach wieder über den Zwischendruckkompressor dem Kreislauf zuzuführen, wodurch der Gehalt an störenden Bestandteilen im Zwischendruckrückgassystem konstant auf einem so niedrigen Niveau gehalten werden kann, daß dadurch keine Beeinträchtigung der Qualität der im Reaktor erzeugten Produkte auftritt.

Ausführungsbeispiele

Die bevorzugte Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens zur Gasspeicherung ist in der Abbildung dargestellt.

Frischäthylen gelangt aus der Äthylenzuführungsleitung über das Ventil 1 in den unter einem Druck von 1 bis 2 MPa stehenden Äthylenbehälter 2 und wird mittels des Zwischendruckkompressors 4 auf einen Zwischendruck von vorzugsweise 15 bis 30 MPa komprimiert. Bei den Dosierstellen 3 und 5 erfolgt mittels geeigneter Dosiervorrichtungen durch Zugabe von Kettenreglern, Comonomeren und Sauerstoff die Einstellung des Reaktionsgemisches auf die rezepturgemäße Zusammensetzung der zu produzierenden Produkttype.

Dieses Gasgemisch wird danach im Reaktionsdruckkompressor 6 auf den Reaktionsdruck von vorzugsweise 100 bis 300 MPa komprimiert und dem Reaktor zugeführt.

Bei der Dosierstelle 7 erfolgt gegebenenfalls die Dosierung von Initiatorlösungen. Das im Reaktor 8 bei Temperaturen von vorzugsweise 423 bis 613 K entstehende Polymerisat wird über das Reaktordruckregelventil 9 in den Zwischendruckproduktabscheider 10 auf vorzugsweise 15 bis 30 MPa entspannt.

Nach erfolgter Phasentrennung wird das Polymerisat weiter in den Niederdruckteil entspannt, während das ausgasende nichtumgesetzte Gas über den Zwischendruckrückgasweg 11 mit Kühl- und Reinigungsstrecken wieder dem Reaktionsdruckkompressor 6 zugeführt und gemeinsam mit Frischäthylen und den benötigten Zusatzkomponenten erneut auf Reaktionsdruck komprimiert und dem Reaktor 8 zugeführt wird.

Die erfindungsgemäße Speicherschaltung umfaßt den Wärmeübertrager 12, der je nach Bedarf als Aufheizer oder Kühler be-

treibbar ist, das Druckregelventil 13 mit dem dazugehörigen Regelkreis, den Speicherbehälter 14 und die Druckregelventile 15 und 16 mit den entsprechenden Regelkreisen.

Die Wirkungsweise dieser Speicherschaltung wird anhand der nachfolgenden zwei Ausführungsbeispiele näher erläutert.

Wirkungsweise der Gasspeicherung bei Ab- und Anfahrvorgängen

Der Reaktor einer Polymerisationsanlage wird bei einer mittleren Reaktionstemperatur von 513 K und einem mittleren Druck von 250 MPa betrieben. Das Reaktorvolumen beträgt 1 m^3 und der Druck im Zwischendruckrückgasweg wird z.B. auf 25 MPa geregelt.

Dies erfolgt, je nachdem ob als Zwischendruckkompressor ein fördermengengeregelter oder ungeregelter Kompressor zum Einsatz gelangt, entweder mittels der Fördermengenregelung des Zwischendruckkompressors oder über das Druckregelventil 13, das als weiteren Vorzug der Speicherschaltung den Einsatz eines unregelmäßigen Zwischendruckkompressors ermöglicht.

Wird der Druck im Reaktor infolge des Ausfalles des Reaktionsdruckkompressors oder einer gewollten Abstellung auf den Druck des Zwischendruckrückgasweges von 25 MPa abgesenkt, schließt das Ventil 1 in der Frischäthylenzuführung und die Dosierung der Zusatzkomponenten bei den Dosierstellen 3, 5 und 7 wird unterbrochen. Der Druck im Zwischendruckrückgasweg 11 steigt geringfügig an, das Regelventil 13 öffnet und die freiwerdende Gasmenge von 300 kg strömt in den Speicherbehälter 14. Bei einem Speichervolumen von 2 m^3 steigt der Druck im Speicherbehälter von 2,5 MPa auf 20 MPa und die Temperatur von 313 K auf 355 K, wenn die Entspannung aus dem Zwischendruckrückgasweg mit einer Anfangstemperatur von 453 K erfolgt.

Läßt man dagegen den Druck im Speicherbehälter auf den Druck des Zwischendruckrückgasweges von 25 MPa ansteigen, so stellt sich ausgehend von einem Anfangsdruck von 2,5 MPa und 313 K im Speicherbehälter eine Endtemperatur von 368 K ein und das benötigte Speichervolumen beträgt nur $1,7 \text{ m}^3$.

Der Zwischendruckkompressor 4 braucht nicht abgestellt zu werden, sondern kann im sogenannten kleinen Kreislauf weiterbetrieben werden. Dabei wird Gas aus dem Frischäthylenbehälter 2 angesaugt, im Zwischendruckkompressor 4 verdichtet und rückwärts über den Zwischendruckrückgasweg 11, den Wärmeübertrager 12 und das Regelventil 13 in den Gasspeicher 14 gefördert, aus dem seinerseits das Gas über die Regelventile 15 und 16 in den Frischäthylenbehälter 2 zurückströmt. Die Funktion der Regelkreise 15 und 16 besteht darin, daß durch den Regelkreis 15 der Frischäthylenbehälter 2 vor Überfüllung geschützt und der Saugdruck des Zwischendruckkompressors 4 geregelt wird, während der Regelkreis 16 den Druck im Speicherbehälter 14 im stationären Betrieb konstant auf den Sollwert von 2,5 MPa regelt und demzufolge beim Betreiben des kleinen Kreislaufes ständig geöffnet ist. Bei der Wiederinbetriebnahme des Reaktors steht nun die im Speicherbehälter gespeicherte Gasmenge in der geforderten Zusammensetzung zur Verfügung und erst nachdem der Reaktionsdruck die geforderte Höhe erreicht hat, wird die Polymerisation eingeleitet und die verbrauchten Gasmengen werden durch Zugabe von Frischgas über das Ventil 1 und der entsprechenden Zusatzkomponenten über die Dosierung 3, 5 und 7 ergänzt.

Auf diese Weise entstehen keine qualitätsgeminderten Anfahrprodukte und der wieder auf einen Druck von 2,5 MPa geregelte Speicherbehälter steht für die Aufnahme des Reaktorinhaltes bei einer erneuten Druckabsenkung im Reaktor zur Verfügung.

Wirkungsweise der Gasspeicherung bei Umfahrvorgängen

In der Polymerisationsanlage wird ein Äthylen-Vinylacetat-Copolymeres mit einem Vinylacetatgehalt von 20 M-% erzeugt. Es soll auf ein Copolymeres mit einem Vinylacetatgehalt von 11 M-% umgestellt werden. Es ist somit notwendig, den Vinylacetatgehalt des sich im Kreislauf befindlichen Gases von 20 M-% auf 11 M-% abzusenken.

Zu diesem Zweck wird der Reaktionsdruckkompressor 6 abgestellt und der Druck im Reaktor auf den Druck des Zwischendruckrück-

gasweges von 25 MPa abgesenkt.

Die bei der Druckabsenkung des Reaktors freiwerdende Gasmenge wird über die Regelung 13 in den Gasspeicher 14 geleitet. Die Dosierung von Frischgas bei 1 und der Zusatzkomponenten bei den Dosierstellen 3, 5 und 7 werden unterbrochen und das System wird im kleinen Kreislauf gefahren. Dazu wird über die Regelung 15 der Druck im Frischäthylenbehälter 2 konstant auf dem Saugdruck des Zwischendruckkompressors bei 1,25 MPa gehalten, d.h. es wird aus dem unter einem Druck von 25 MPa und einer Temperatur von 398 K stehenden Speicherbehälter Äthylen-Vinylacetatgemisch mit einem Gehalt von 20 M-% Vinylacetat auf 1,25 MPa im Frischäthylenbehälter 2 entspannt. Dabei kühlt sich das Gasgemisch infolge des Drossелеffektes auf 293 K ab. Unter diesen Bedingungen, 1,25 MPa und 293 K, kondensiert Vinylacetat aus dem Gasgemisch aus und wird im Frischäthylenbehälter 2 abgeschieden.

Nachdem auf diese Weise der Vinylacetatgehalt im Kreislauf auf 11 M-% abgesunken ist, wird der Reaktor wieder in Betrieb genommen, wobei von Beginn an das Einsatzgemisch in der erforderlichen Zusammensetzung mit einem Vinylacetatgehalt von 11 M-% zur Verfügung steht.

Es treten keine qualitätsgeminderten Umfahrprodukte auf.

Erfindungsanspruch

1. Verfahren zur Speicherung äthylenhaltigen Gases bei der Hochdruckpolymerisation, das bei der Homo- bzw. Copolymerisation von Äthylen bei Drücken oberhalb 50 MPa und Temperaturen von 373 bis 673 K bei technologisch und technisch bedingten Absenkungen des Reaktordruckes auf das Druckniveau des bei Drücken von 10 bis 40 MPa, vorzugsweise bei 15 bis 30 MPa, betriebenen Zwischendruckrückgasweges anfällt und dessen Rückführung in das Reaktionssystem bei Wiederinbetriebnahme des Reaktors, dadurch gekennzeichnet, daß die bei der teilweisen oder vollständigen Entleerung des Reaktors infolge einer Druckabsenkung freiwerdende Gasmenge in einem separaten, aus dem bei Drücken von 10 bis 40 MPa, vorzugsweise 15 bis 30 MPa, betriebenen Zwischendruckrückgasweg auffüllbaren und in die bei einem Druck von vorzugsweise 1 bis 2 MPa betriebene Saugseite des Zwischendruckkompressors entleerbaren Speicherbehälter vollständig gespeichert wird, ohne daß es zu Druckerhöhungen in anderen Kreislaufteilen und Gasverlusten des Gesamtsystems kommt, und beim Wiederaufstarten des Reaktors diesem die gespeicherte Gasmenge wieder vollständig zugeführt wird.
2. Verfahren nach Punkt 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Druck im Speicherbehälter in einem Druckbereich von 1 MPa bis 30 MPa geregelt wird.
3. Verfahren nach Punkt 1, dadurch gekennzeichnet, daß bei Umstellungen auf andere Produkttypen der Reaktordruck abgesenkt, das im Speicherbehälter gespeicherte Gasgemisch auf die geforderte neue Gaszusammensetzung eingestellt und danach dem Reaktor bei der Druckerhöhung wieder zugeführt wird.

Hierzu 1 Seite Zeichnung

