



Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 29 Absatz 1 des Patentgesetzes

ISSN 0433-6461

(11)

207 099

Int.Cl.³

3(51)

C 08 F 10/02

AT FUER ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

1) WP C 08 F/ 2342 176

(22) 20.10.81

(45) 15.02.84

1) VEB LEUNA-WERKE "WALTER ULBRICHT"; DD;
 1) NITZSCHE, REINHARD, DR. DIPL.-CHEM.; RASCHICK, GERHARD, DIPL.-ING.;
 PAWELZIK, MANFRED, DIPL.-CHEM.; BUCKA, HARTMUT, DIPL.-ING.; DD;
 HAGER, WERNER, DR. DIPL.-CHEM.; SCHRADER, H.-JUERGEN, DIPL.-ING.; STUEBER, REINHARD;
 NAGEL, H.-DIETER, DIPL.-ING.; DD;
 siehe (72)
 1) VEB LEUNA-WERKE "WALTER ULBRICHT" FOIP 4220 LEUNA 3

1) VERFAHREN ZUR HOCHDRUCKPOLYMERISATION VON AETHYLEN IN ROHRREAKTOREN

1) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Polymerisaten und Kopolymerisaten aus Äthylens in röhrenförmigen Reaktoren mit und ohne Zwischeneinspeisestellen längs des Reaktors bei Drücken über 150 MPa und Temperaturen über 180°C. Dabei sind Kriterien für die Strömungsgeschwindigkeit in jeder Reaktionszone so festgelegt, daß die Grenzschichtdicke und der Druckverlust über die Reaktorlänge, die von den Prozeßparametern in entgegengesetzter Weise beeinflußt werden, auf günstige Werte eingestellt werden. Es wurde gefunden, wie die minimal notwendigen und maximal zulässigen Strömungsgeschwindigkeiten W in den einzelnen Reaktionszonen für eine optimale Reaktorauslegung mit den Durchmessern D und Temperaturdifferenzen ΔT zwischen Reaktionsmaximal- und Starttemperatur in Beziehung gesetzt werden können: $W = A \cdot D^{0.5} \cdot e^{B \cdot \Delta T}$. A und B sind Konstanten, e die Basis des natürlichen Logarithmus.

VEB Leuna-Werke
"Walter Ulbricht"

Leuna

LP 8157

Titel der Erfindung

Verfahren zur Hochdruckpolymerisation von Aethylen in Rohrreaktoren

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Polymerisaten und Kopolymerisaten des Aethylens bei Druecken ueber 150 MPa und Temperaturen ueber 120°C in roehrenfoermigen Reaktoren mit und ohne Zwischeneinspeisestellen laengs des Reaktors.

Charakteristik der bekannten technischen Loesungen

Die Hochdruckpolymerisation bzw. -kopolymerisation von Aethylen in roehrenfoermigen Reaktoren ist ein kontinuierliches Verfahren, das bei Druecken von 50 bis 400 MPa, bevorzugt zwischen 180 und 350 MPa, und Temperaturen von 100 bis 350°C, bevorzugt zwischen 130 und 330°C, arbeitet. Als Initiatoren fuer die Reaktion werden organische Peroxide, Sauerstoff oder andere, freie Radikale bildende Stoffe einzeln oder in Kombination eingesetzt. Die Reaktoren sind ummantelte Rohre mit einem

Innendurchmesser von 12,5 bis 80 mm, vorzugsweise von 32 bis 70 mm. Der Mantelraum um das Reaktorrohr wird, meistens im Gegenstrom, von Heiz- bzw. Kuehlmedien durchstroemt.

Es ist bekannt, dass bei Unterteilung des Reaktors in mehrere Reaktionszonen durch Verwendung von Zwischeneinspeisestellen laengs des Reaktors eine wesentliche Erhoehung des Monomerenumsatzes erreicht wird.

Zur Herstellung von Polymerisaten oder Kopolymerisaten des Aethylens wird dieses allein oder mit Komonomeren, kettenregelnden Zusaetzen oder auch anderen Modifikatoren auf Reaktionsdruck komprimiert, auf die Reaktionsstarttemperatur erhitzt und in den oder die Eingaenge des Reaktors gefoerdert, wo durch die zugegebenen Initiatoren die Polymerisationsreaktion ausgeloezt wird.

Es ist bekannt, dass zur Hochdruckpolymerisation von Aethylen Rohrreaktoren verwendet werden, in denen eine turbulente Stroemung vorliegt.

Weiterhin ist bekannt, dass fuer die Hochdruckpolymerisation von Aethylen Rohrreaktoren mit solchen Innendurchmessern verwendet werden, dass die Stroemungsgeschwindigkeit in jeder Zone so gross ist, dass eine Fliesszahl groesser als $0,31 \text{ m}^2/\text{s}$ erreicht wird, wobei diese vorzugsweise in Stroemungsrichtung von Zone zu Zone erhoeht wird, bzw. dass jeder folgende Rohrabschnitt einen groesseren Innendurchmesser hat (DE-OS 2124011, DE-OS 2151649).

Die Vorgabe einer Fliesszahl ermoeeglicht das Einhalten eines konstanten Verhaeltnisses von dem Volumen der Kernstroemung zum Volumen der Grenzschrift.

Nachteilig bei den bekannten Verfahren ist, dass die erforderlichen Fliesszahlen hohe Stroemungsgeschwindigkeiten und damit grosse Druckverluste ueber die Reaktorlaenge hervorrufen. Da-

durch verschlechtern sich die vom Druck abhaengigen Produkteigenschaften. Die Realisierung grosser Fliesszahlen durch Vergroesserung der Innendurchmesser der Reaktorrohre bringt dagegen eine Zunahme der Grenzschichtdicke an der Reaktorwand mit sich. Dadurch wird der Waermeuebergang an der Reaktorwand verringert, und der Umsatz verschlechtert sich. Bei dickerer Grenzschicht nimmt der Anteil an sehr hochmolekularen Polymeren zu, was die Produktqualitaet negativ beeinflusst.

Es ist weiterhin sehr nachteilig, dass bei Erhoehung des Umsatzes durch Absenken der Reaktionsstarttemperatur bei konstanter Stroemungsgeschwindigkeit in der jeweiligen Reaktionszone die Grenzschichtdicke zunimmt.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von Polymerisaten und Kopolymerisaten des Aethylens unter hohem Druck in roehrenfoermigen Reaktoren, bei dem der Druckverlust ueber die Reaktorlaenge so eingestellt wird, dass im Reaktor ein hoher Umsatz und sehr gute Produkteigenschaften bei niedrigem Engergieaufwand erreicht werden.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Es bestand die Aufgabe, das Ziel der Erfindung durch die Festlegung von Beziehungen zwischen den variablen Verfahrensparametern zu erreichen.

Diese Aufgabe wird durch ein Verfahren zur Hochdruckpolymerisation von Aethylen in Rohrreaktoren geloest, wobei mit oder ohne Zwischeneinspeisestellen laengs des Reaktors, bei Druecken von 150 bis 350 MPa und Temperaturen von 120 bis 350°C unter Verwendung freie Radikale erzeugender Initiatoren und gegebenenfalls Komonomeren, Kettenreglern und anderen Modifikatoren polymerisiert wird, wobei erfindungsgemaess die Festlegung der Stroemungsgeschwindigkeit W des Reaktionsgemisches nach der Beziehung

$$W = A \cdot D^{0,5} \cdot e^B \cdot \Delta T$$

erfolgt, wobei D der Innendurchmesser des Reaktorrohres, e die Basis des natuerlichen Logarithmus und ΔT die Differenz von Starttemperatur und Reaktionsmaximaltemperatur bedeuten sowie die Konstanten A und B im Bereich von

$$14 \leq A \leq 20$$

$$0,0050 \leq B \leq 0,0065$$

gewaehlt sind.

Das Wesen des erfindungsgemaessen Verhaltens besteht darin, die Stroemungsgeschwindigkeit der jeweiligen Reaktionszone in Abhaengigkeit vom Innendurchmesser des Reaktorrohres und der Temperaturdifferenz von Reaktionsmaximal- und Starttemperatur so einzustellen, dass guenstige Druckverluste und Grenzschichtdicken erreicht werden. Dadurch werden eine hohe Stabilitaet der Polymerisation im Reaktor, eine Umsatzerhoehung und eine hohe, gleichmaessige Produktqualitaet erreicht. Der energetische Aufwand wird verringert. Gleichzeitig wird durch den verbesserten Waermeuebergang an der Reaktorwand eine Verkuerzung der Baulaengen der Reaktionszonen ermoeeglicht.

Ausfuehrungsbeispiele

Vergleichsversuch 1

Die Polymerisation von Aethylen mit Zusatz von ca. 4 Vol.-% eines Kettenreglers wurde in einem Rohrreaktor konstanten Innendurchmessers mit einer Zwischeneinspeisestelle durchgefuehrt. Das Mengenverhaeltnis des Einsatzstromes der 1. Zone zur Zwischeneinspeisung betrug 5:1.

Der Druck am Eingang des Reaktors betrug 230 MPa. Das Einsatzgemisch wurde auf 140°C erhitzt und zusammen mit 55 Mol-ppm eines Initiatorgemisches, bestehend aus Sauerstoff und Di-trimethylhexanoylperoxid, in die 1. Zone geleitet. Die Stroemungsgeschwindigkeit in der ersten Zone betrug 5,7 m/s und das Verhaeltnis von Laenge zu Durchmesser $L/D = 0,6 \cdot 10^4$. Nach dem Erreichen der Reaktionsmaximaltemperatur von 300°C erfolgte die Zwischeneinspeisung von kaltem Aethylen, wodurch eine Mischtemperatur von 250°C eingestellt wurde. Unter Zugabe von

30 Vol-ppm des oben genannten Initiatorgemisches erfolgte die Einleitung in die 2. Zone. Die Stroemungsgeschwindigkeit in der 2. Zone betrug 6,8 m/s und $L/D = 0,4 \cdot 10^4$. Nach erneutem Erreichen der Reaktionsmaximaltemperatur von 300°C verliess das Gemisch den Reaktor.

Die Fliesszahlen betrugen fuer die 1. Zone 0,34 und fuer die 2. Zone $0,41 \text{ m}^2/\text{s}$. Der Druckverlust ueber den Reaktor betrug 6 MPa. Es wurde ein Monomerenumsatz von 20,1 % erreicht.

Der Versuch wurde durch Wahl eines grossen Reaktorinnendurchmessers bei einer Fliesszahl ueber $0,31 \text{ m}^2/\text{s}$ durchgefuehrt. Die erfindungsgemaesse Beziehung $W = A \cdot D^{0,5} \cdot e^{B\Delta T}$ war jedoch in der ersten Reaktorzone nicht und in der zweiten Reaktorzone gerade noch erfuehlt.

Der hohe Monomereinsatz in die erste Reaktorzone fuehrte zu einer hohen Starttemperatur in der zweiten Reaktorzone und damit dort zu einem geringen Umsatz sowie zu einer schlechten Energieoekonomie durch die notwendige Aufheizung des Eingangstromes der 1. Reaktorzone auf Starttemperatur.

In der ersten Zone stellt sich auf Grund zu hoher Grenzschichtdicke keine stationaere Temperaturverteilung im Reaktor ein, wodurch unter anderen die Homogenitaet von aus dem Produkt erzeugter Folie unzureichend ist.

Der Schmelzindex des Polymerisates betrug 2,3 g/10 min, die Dichte 921 kg/m^3 und die Truebung 1,0.

In diesem und allen folgenden Versuchen wurden die Produktqualitaeten nach TGL 29970/2 und 29970/3 gemessen.

Vergleichsversuch 2

Die Polymerisation von Aethylen mit Zusatz von Kettenregler erfolgt analog Vergleichsversuch 1 in einem Rohrreaktor mit einer Zwischeneinspeisestelle und unterschiedlichen Innendurchmessern der 1. und 2. Zone im Verhaeltnis 1:1,9. Anfangsdruck, Reaktionsmaximaltemperatur, Starttemperatur der 1. Zone und Initiatorgemisch wurden wie im Vergleichsversuch 1 gewaehlt.

In die 1. Zone wurden 54 % des Einsatzgemisches gefoerdert. Die

Stroemungsgeschwindigkeit in der ersten Zone betrug 12,2 m/s und $L/D = 1,5 \cdot 10^4$. Die Mischtemperatur nach der Zwischeneinspeisung betrug 190°C. Die Stroemungsgeschwindigkeit in der 2. Zone betrug 6,5 m/s und $L/D = 0,6 \cdot 10^4$.

Hier wurde fuer beide Reaktionszonen eine Fliesszahl von 0,39 m²/s erreicht. Der Druckverlust ueber den Reaktor betrug 26 MPa. Der Umsatz lag bei 21,5 %. Der Schmelzindex betrug 2,3 g/10 min, die Dichte 920 kg/m³ und die Truebung 1,15.

Im Unterschied zu Vergleichsversuch 1 wird hier versucht, eine hohe Fliesszahl in der ersten Reaktorzone durch hohe Stroemungsgeschwindigkeit zu erreichen.

Unerwuenschte Nebenwirkungen davon sind hoher Druckabfall von 21,0 MPa in der ersten Reaktionszone mit negativen Auswirkungen auf die druckabhaengigen Produkteigenschaften und die Energieoekonomie sowie die Notwendigkeit einer ungewoehnlichen Laenge dieses Reaktorabschnittes.

Der Umsatz konnte gegenueber Vergleichsversuch 1 nur um 1,4 % verbessert werden.

Beispiel 1

Druck am Reaktoreingang, Reaktionsmaximaltemperatur, Starttemperatur der 1. Zone und Initiatorgemisch wurden wie in den Vergleichsversuchen gewaehlt. In die erste Zone wurden 2/3 des Einsatzgemisches gefoerdert. Das Verhaeltnis der Innendurchmesser der Zonen betrug 1:1,25. Die Stroemungsgeschwindigkeit in der 1. Zone betrug 7,5 m/s und $L/D = 0,6 \cdot 10^4$. Die Mischtemperatur nach der Zwischeneinspeisung betrug 200°C. Die Stroemungsgeschwindigkeit in der 2. Zone betrug 7,2 m/s und $L/D = 0,4 \cdot 10^4$.

Die Fliesszahlen betrugen fuer die 1. Zone 0,27 und fuer die 2. Zone 0,29 m²/s. Der Druckverlust betrug 8 MPa. Der Umsatz lag bei 24,3 %. Der Schmelzindex betrug 2,3 g/10 min, die Dichte 922 kg/m³ und die Truebung 0,80.

In beiden Reaktionszonen erfuellen die Stroemungsgeschwindigkeiten die Bedingung

$$14 \cdot D^{0,5} \cdot e^{0,0050 \cdot \Delta T} \leq W \leq 20 \cdot D^{0,5} \cdot e^{0,0065 \Delta T}$$

Die Fliesszahlen liegen hier relativ niedrig, aber durch bessere Abstimmung von Stroemungsgeschwindigkeit, Differenz zwischen Maximaltemperatur und Starttemperatur sowie Reaktordurchmesser konnten in beiden Reaktorzonen guenstigere Bedingungen fuer einen hohen Umsatz und eine gute Produktqualitaet erzielt werden.

Beispiel 2

Druck am Reaktoreingang, Reaktionsmaximaltemperatur, Starttemperatur der 1. Zone und Initiatorgemisch wurden wie in den Vergleichsversuchen gewaehlt. In der 2. Zone wurden gleiche Bedingungen fuer Reaktormaximaltemperatur und Initiatorgemisch wie in den Vergleichsversuchen eingestellt. In die 1. Zone wurden 3/4 des Einsatzgemisches gefoerdert. Das Verhaeltnis der Innendurchmesser der Reaktorzonen betrug 1:1,25. Die Stroemungsgeschwindigkeit in der 1. Zone betrug 7,8 m/s und $L/D = 0,6 \cdot 10^4$. Die Stroemungsgeschwindigkeit in der 2. Zone betrug 6,7 m/s bei einer Mischtemperatur am Eingang von 215°C , L/D war $0,4 \cdot 10^4$. Die Fliesszahlen betrugen fuer die 1. Zone 0,25 und fuer die 2. Zone 0,27. Es resultierte ein Druckverlust von 8,5 MPa ueber den Reaktor. Der Umsatz betrug 23 %.

Der Schmelzindex betrug 2,1 g/10 min, die Dichte 922 kg/m^3 und die Truebung 0,78.

In beiden Reaktionszonen erfuellen die Stroemungsgeschwindigkeiten die Bedingung

$$14 \cdot D^{0,5} \cdot e^{0,0050 \cdot \Delta T} \leq W \leq 20 \cdot D^{0,5} \cdot e^{0,0065 \cdot \Delta T}$$

Beispiel 3

Druck am Reaktoreingang, Reaktionsmaximaltemperatur, Start-

temperatur der 1. Zone und Initiatorgemisch wurden entsprechend den vorausgegangenen Versuche eingestellt, in der 2. Zone Reaktionsmaximaltemperatur und Initiatorgemisch. Im Reaktionsgemisch ist ein Anteil von 16 Ma.% Vinylacetat enthalten.

In die 1. Zone wurden 2/3 des Reaktionsgemisches gefoerdert. Das Verhaeltnis des Innendurchmessers der Reaktionszonen betrug 1:1,25. Die Stroemungsgeschwindigkeit in der 1. Zone betrug 6,5 m/s und $L/D = 0,7 \cdot 10^4$. Die Stroemungsgeschwindigkeit in der 2. Zone betrug 6,5 m/s bei einer Mischtemperatur von 200°C und L/D von $0,5 \cdot 10^4$. Es resultierte ein Druckverlust von 10 MPa ueber den Reaktor. Die Fliesszahlen betrugen fuer die 1. Zone 0,17 und fuer die 2. Zone 0,21. Der Umsatz war 25,6 %. Der Schmelzindex war 10 g/10 min, die Dichte betrug $0,924 \text{ kg/m}^3$ (und die Truebung 0,3).

In beiden Reaktionszonen erfuehlen die Stroemungsgeschwindigkeiten die Bedingung

$$14 \cdot D^{0,5} \cdot e^{0,0050 \Delta T} \leq W \leq 20 \cdot D^{0,5} \cdot e^{0,0065 \Delta T}$$

Beispiel 3 stellt die Anwendung der erfindungsgemaessen Beziehung auf die Copolymerisation von Ethylen mit Vinylacetat dar. Dieses Beispiel ist repraesentativ fuer Vinylacetatgehalte $< 20 \%$.

Erfindungsanspruch

1. Verfahren zur Hochdruckpolymerisation von Aethylen in Rohrreaktoren mit oder ohne Zwischeneinspeisestellen laengs des Reaktors, bei Druucken von 150 bis 350 MPa und Temperaturen von 120 bis 350°C unter Verwendung freie Radikale erzeugender Initiatoren und gegebenenfalls Komonomeren, Kettenreglern und anderen Modifikatoren, gekennzeichnet dadurch, dass die Festlegung der Stroemungsgeschwindigkeit W des Reaktionsgemisches nach der Beziehung

$$W = A \cdot D^{0,5} \cdot e^B \cdot \Delta T$$

erfolgt, wobei D der Innendurchmesser des Reaktorrohrs, e die Basis des natuerlichen Logarithmus und ΔT die Differenz von Starttemperatur und Reaktionsmaximaltemperatur bedeuten sowie die Konstanten A und B im Bereich von

$$14 \leq A \leq 20$$

$$0,0050 \leq B \leq 0,0065$$

gewaehlt sind.