



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 22.03.1968 (P. 125966)

Pierwszeństwo: 23.03.1967 Niemiecka
Republika
Demokratyczna

Zgłoszenie ogłoszono: 26.02.1973

Opis patentowy opublikowano: 20.12.1975

Kl. 39b⁴,3/04

MKP C01 3/04

Twórca wynalazku: _____

Uprawniony z patentu: VEB Leuna-Werke „Walter Ulbricht”, Leuna
(Niemiecka Republika Demokratyczna)

Sposób wytwarzania polimerów etylenowych i kopolimerów etylenu

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania polimerów etylenowych i kopolimerów etylenu z innymi, zdolnymi do polimeryzacji związkami, na drodze polimeryzacji lub kopolimeryzacji etylenu w reaktorze o kształcie rury, pod ciśnieniem powyżej 500 at i w temperaturze 100—350°C w obecności tlenu jako rodnikotwórczego inicjatora, ewentualnie z dodatkiem współreagentów oraz dalszych rodnikotwórczych inicjatorów, przez doprowadzenie pierwszego strumienia reakcyjnego na początku reaktora a drugiego strumienia reakcyjnego w miejscu na 15—85% odległości między początkiem a końcem reaktora.

Z angielskiego opisu patentowego nr 915 240 znany jest sposób polimeryzacji etylenu wspólnie z rodnikotwórczym inicjatorem i ewentualnie z czynnikiem przenoszącym łańcuch i/lub ze zdolnym do kopolimeryzacji związkiem, w reaktorze rurowym o stosunku średnicy do długości równym co najmniej jak 1:250, do którego doprowadza się dwa albo więcej strumieni gazu, z których jeden wprowadza się na początku reaktora a drugi, względnie inne strumienie wprowadza się wzdłuż reaktora tak, że odległość między miejscem doprowadzenia na początku reaktora a umiejscowieniem doprowadzenia wzdłuż reaktora wynosi 15 do 85% odległości między pierwszym doprowadzeniem a spustem otrzymanych polimerów z ostatniej strefy reakcyjnej. Jako strefy reakcyjne należy rozumieć przestrzenie re-

2

akcyjne między poszczególnymi doprowadzeniami, albo między ostatnim doprowadzeniem a zakończeniem reaktora. Stosunek średnicy do długości reaktora może przy tym wynosić jak 1:40 000.

W sposobie tym doprowadzenie inicjatora zachodzi pod ciśnieniem niższym od ciśnienia reakcji. Mieszaninę etylen-inicjator spręża się przy tym wspólnie do ciśnienia reakcji, a dalej następuje rozdzielanie mieszaniny etylen-inicjator na dwa lub kilka strumieni gazu reakcyjnego, które doprowadza się do reaktora w opisany wyżej sposób.

Z korzystnym w tym sposobie rozdzielaniem gazu reakcyjnego na dwa lub kilka strumieni gazu reakcyjnego wiąże się według omówionej drogi postępowania jednakże taka niedogodność, że stężenia inicjatora w strumieniach gazu reakcyjnego nie mogą być nastawiane niezależnie od siebie. W przypadku stosowania tlenu jako inicjatora, który wspólnie z etylenem spręża się do ciśnienia reakcji, otrzymuje się po kolejno następującym rozdzielaniu równe stężenia tlenu we wszystkich strumieniach gazu reakcyjnego. Wskutek tego stężenie tlenu mieszaniny reakcyjnej w reaktorze bezpośrednio po ponownym doprowadzeniu gazu reakcyjnego jest znacznie niższe od stężenia tlenu na początku reaktora. Tak więc niezależne sterowanie stężeniem tlenu w różnych strefach reakcyjnych nie jest możliwe. Na tej drodze nie daje się przeprowadzić ani zmiana

postępowania sposobem, ani sterowanie lepkością produktu. Ponadto na tej drodze również nie jest możliwe wywieranie wpływu na stężenie etylenu oraz czynnika przenoszącego łańcuch w mieszaninie reakcyjnej w różnych strefach reakcyjnych, tak że stężenie etylenu w różnych strefach reakcyjnych stale maleje, a stężenie czynnika przenoszącego łańcuch i gazu obojętnego w różnych strefach reakcyjnych odpowiednio rośnie. Spadek stężenia etylenu oraz wzrost stężenia czynnika przenoszącego łańcuch w drugiej części reaktora prowadzi nieuchronnie do niepożądanych zmian jakości produktu. Aby wyeliminować te wady, opracowane zostały sposoby, umożliwiające dodawanie tlenu pod ciśnieniem reakcji. I tak znane jest z angielskiego opisu patentowego nr 583 865 rozpuszczenie tlenu, niezbędnego do inicjacji, w cieczy absorbującej tlen, i dozowanie tego roztworu do środowiska reakcyjnego na początku reaktora i w różnych miejscach wzdłuż reaktora. Dzięki tym środkom osiąga się łatwe regulowanie warunków reakcji.

Znane jest nadto z angielskiego opisu patentowego nr 965 738 (odpowiednik wyłożeniowego opisu patentowego Republiki Federalnej Niemiec DAS 1 208 074) także doprowadzanie znajdującego się w roztworze tlenu do reaktora pod ciśnieniem reakcji w różnych miejscach, bezpośrednio obok lub za miejscami zasilania etylenem, że stężenie tlenu w połączonych strumieniach gazu w miejscu wymieszania w reaktorze, wynosiło co najmniej $0,5 \cdot 10^{-2}$ do 10^{-2} % molowych.

Ostatnio omówione sposoby umożliwiają wprawdzie określone dozowanie tlenu jako inicjatora w różnych miejscach reaktora, wykazują jednak tę wadę, że w celu wprowadzenia inicjatora muszą być stosowane wysokociśnieniowe pompy dozujące, a w przypadku stosowania rozpuszczalnika pozostaje on częściowo w produkcie końcowym, pogarszając tym samym jakość produktu.

Celem wynalazku jest wyeliminowanie omówionych niedogodności. W tym celu należy opracować sposób, za pomocą którego udałoby się łatwo wprowadzić do reaktora określone ilości tlenu jako inicjatora w dwóch miejscach razem z etylenem, bez konieczności stosowania rozpuszczalnika i pomp dozujących inicjator.

Cel ten osiąga się w sposobie wytwarzania polimerów etylenu i kopolimerów etylenu z innymi zdolnymi do polimeryzacji związkami, na drodze polimeryzacji lub kopolimeryzacji etylenu w reaktorze o kształcie rury pod ciśnieniem 500 at i w temperaturze $100-350^{\circ}\text{C}$ w obecności tlenu jako rodnikotwórczego inicjatora, ewentualnie z dodatkiem współreagentów i dalszych rodnikotwórczych inicjatorów, przez doprowadzenia pierwszego strumienia reakcyjnego na początku reaktora a drugiego strumienia reakcyjnego w miejscu na $15-85\%$ odległości między początkiem a końcem reaktora, polegającym według wynalazku na tym, że w celu podwyższenia jakości otrzymywanego produktu świeży etylen, zawierający tlen i ewentualnie jeden lub więcej współreagentów, rozdziela się pod ciśnieniem $100-400$ atmosfer na dwa

strumienie. Z tych obu cząstkowych strumieni, doprowadzając krążący w obiegu zamkniętym gaz reakcyjny, wytwarza się dwa strumienie gazu reakcyjnego. Do rozdzielonych strumieni gazu reakcyjnego dodaje się ewentualnie różne ilości współreagentów tak, by całkowite stężenie współreagentów w mieszaninie reakcyjnej w reaktorze wynosiło $0,1-60\%$. Strumienie gazu reakcyjnego oddzielnie spręża się do ciśnienia reakcji i wówczas wprowadza się do reaktora w omówiony wyżej sposób, przy czym to rozdzielanie świeżego etylenu, zawierającego tlen i ewentualnie współreagenty, prowadzi się tak, aby w obu otrzymywanych strumieniach gazu reakcyjnego utrzymane były takie stężenia tlenu, które zabezpieczają na początku reaktora i bezpośrednio za drugim doprowadzeniem gazu reakcyjnego w reaktorze stężenie tlenu równe $0,0005-0,5\%$.

Sposób według wynalazku umożliwia łatwą regulację stężeń tlenu w reaktorze na początku i bezpośrednio za drugim doprowadzeniem do wymaganej wartości a nadto utrzymanie w reaktorze bardziej równomiernego rozkładu stężeń gromadzących się w resztkowym gazie reakcyjnym składników gazu reakcyjnego, niż to było możliwe za pomocą dotychczas znanych sposobów.

Świeży etylen pod ciśnieniem $200-400$ at rozdziela się na dwa strumienie zazwyczaj ilościowo różne i następnie rozdziela się na dwa strumienie częściowe z różną absolutną ilością tlenu. Ilości obu strumieni gazu reakcyjnego określa moc tłoczącą sprężarki, stosowanej do sprężania gazu do ciśnienia reakcji. Podczas stosowania sprężarki o co najmniej dwóch cylindrach na każdym stopniu sprężenia, jak również podczas stosowania dwóch sprężarek, pobiera się zazwyczaj w przybliżeniu jednakowe ilości obu strumieni gazu reakcyjnego. Z tej przyczyny na przykład, przy różnych ilościach obu strumieni świeżego etylenu i równych ilościach obu strumieni gazu reakcyjnego dopływają do obu strumieni świeżego etylenu nieuchronnie różne ilości resztkowego gazu reakcyjnego.

Na ogół celowe jest wprowadzenie drugiego strumienia gazu reakcyjnego w miejscu wzdłuż reaktora, w którym tlen, wprowadzony na początku reaktora wspólnie z gazem reakcyjnym, został już zużyty. W większości przypadków stosuje się zatem podwójną ilość drugiego strumienia świeżego etylenu, w stosunku do pierwszego, żeby móc stężenie tlenu w drugim strumieniu gazu reakcyjnego utrzymać na poziomie około podwójnej wartości stężenia tlenu w strumieniu pierwszym, dzięki czemu otrzymuje się wówczas w przybliżeniu jednakowo wysokie stężenie tlenu na początku reaktora i bezpośrednio po drugim doprowadzeniu gazu reakcyjnego do mieszaniny reakcyjnej.

Na tej drodze można bez większych trudności zmieniać stężenie tlenu w reaktorze, na początku i bezpośrednio po drugim wprowadzeniu gazu reakcyjnego, odpowiednio do warunków przebiegu reakcji, oprócz regulacji ilości strumieni świeżego etylenu jeszcze regulując łączną ilość wprowadzonego tlenu do świeżego etylenu pod niższym

ciśnieniem. Jako współreagenty stosuje się komonomery i/lub rozpuszczalniki, i/lub regulatory, takie jak czynniki przenoszące łańcuch, i/lub czynniki linearyzujące łańcuch, i/lub czynniki przerywające łańcuch. Jako takie współreagenty znajdują zastosowanie na przykład estry winylowe, estry akrylowe, kwas akrylowy, i/lub rozpuszczalniki, takie jak benzen, i/lub regulatory, takie jak wodor, olefiny, parafiny, chlorowane węglowodory, alkohole, aldehydy oraz ketony.

W przypadku niektórych rodzajów produktu, na przykład o wyższej gęstości, korzystny jest sposób polegający na wprowadzeniu dalszych inicjatorów do strumieni gazu reakcyjnego, przed ich wprowadzeniem do reaktora. Jako tego rodzaju inicjatory są zwłaszcza przydatne związki nadtlencowe, jak na przykład nadtlenek dwu-III-rz.-butylu, nadtlenek dwulauroilu, nadtlenek izowaleroilu, nadbenzoesan III-rz.-butylu i nadtlenek wodoru, dalej związki azowe, takie jak nitryl kwasu azodwuzo-mastowego i 2,2'-dwucycjanoazobenzen.

Średnice obu stref reakcyjnych dobiera się celowo w ten sposób, żeby uzyskać w przybliżeniu jednakowe szybkości przepływu mieszaniny reakcyjnej w obu strefach reakcyjnych. Można jednak również zastosować rurę reakcyjną o jednakowej średnicy na całej długości. Można nadto zastosować reaktor rurowy z mieszanym zwrotnym, a więc reaktor mieszadłowy, lub też dwa reaktory mieszadłowe, położone jeden za drugim.

Sprężanie gazu reakcyjnego o ciśnieniu od 100 do 400 at do ciśnienia reakcji prowadzi się korzystnie za pomocą jedynie jednego kompresora, który jednak posiada co najmniej po dwa cylindry na każdym stopniu sprężania. Jest to znacznie ekonomicznější sposób aniżeli stosowanie dwóch kompresorów, o połowie mocy każdy.

Dzięki postępowaniu sposobem według wynalazku, na drodze łatwej do przeprowadzenia przez specjalistę ilościowej regulacji pod ciśnieniem 100 do 400 at, uzyskuje się dający się zmiennie prowadzić sposób wytwarzania wysokociśnieniowego polietyleny, który pozwala na bardzo dobre prowadzenie reakcji z optymalną wydajnością wobec tlenu, jako inicjatora. W przypadku omawianego sposobu nie potrzeba dodatkowych pomp dozujących ilości inicjatora, a ponadto wystarczy tylko jeden kompresor do sprężania świeżego etylenu do ciśnienia 100 do 400 at i jeden kompresor do sprężania gazu reakcyjnego do ciśnienia reakcji. Otrzymane produkty wykazują znakomitą jakość, przy czym zwłaszcza dobre są właściwości wytworzonej z nich folii.

Urządzenie do realizacji sposobu według wynalazku jest przedstawione na rysunku.

Czysty etylen doprowadzony do zilustrowanej aparatury od zewnątrz, pod niskim ciśnieniem, przeprowadza się przez przewód 1 poprzez zwężkę pomiarową 2 do mieszalnika 3. Do mieszalnika 3 doprowadza się poza tym etylen odgazowany przez przewód 4, poprzez zwężkę pomiarową 5 oraz tlen za pomocą przewodu 6, poprzez zwężkę pomiarową 7 i ewentualnie poprzez przewód 8 regulator łańcucha. Wymienione składniki miesza się w mieszalniku 3 w celu otrzymania świeżego etylenu,

zawierającego tlen i ewentualnie regulator łańcucha. Świeży etylen następnie przeprowadza się poprzez przewód 9 do kompresora 10, gdzie zostaje sprężony do ciśnienia 100 do 400 at. Po wyjściu z kompresora 10 rozdziela się strumień świeżego etylenu na dwa strumienie za pomocą rozgałęźnika 11. Regulację stosunków natężenia przepływu obu strumieni świeżego etylenu przeprowadza się za pomocą podwójnego zaworu 12. Z kolei strumienie świeżego etylenu przechodzą odpowiednio poprzez zwężki pomiarowe 13 i 14 do jednego z dwóch mieszalników 15 i 16, gdzie następuje każdorazowe wymieszanie z częścią strumienia końcowego gazu reakcyjnego do uzyskania dwóch strumieni gazu reakcyjnego. Nieprzereagowany podczas polimeryzacji końcowy gaz reakcyjny, wprowadzony przy wymienionym ciśnieniu do obiegu, przechodzi przez zwężkę pomiarową 18 oraz przez przewód 17 do rozgałęźnika 19, gdzie rozdziela się na dwa strumienie. Po utworzeniu dwóch strumieni gazu reakcyjnego w mieszalnikach 15 i 16 przeprowadza się oznaczenie zawartości tlenu w obu strumieniach gazu reakcyjnego, w miejscach analizy tlenu 20 i 21. Podwójny zawór 12 jest sterowany za pomocą urządzenia regulującego 22, które w przypadku odchylenia od określonej wartości stosunku ilościowego składników, stwierdzonego za pomocą pomiarów ilościowych, wpływa na ustawienie zaworu podwójnego. Urządzenie regulujące 22 wpływa ponadto na zmianę dozowanej ilości tlenu, przechodzącej przez przewód 6, poprzez zmianę położenia zaworu 23 w przypadku, gdy sumaryczna wartość stężeń tlenu, mierzona w obu miejscach analitycznych 20 i 21, wykazuje odchylenie od określonej uprzednio wartości. Po przejściu przez punkty analityczne 20 i 21 można ewentualnie do obu strumieni gazu reakcyjnego, wprowadzić reagenty mieszane poprzez przewody 24 oraz 25. Następnie przeprowadza się oddzielne sprężanie obu strumieni gazu reakcyjnego za pomocą kompresora 26 do ciśnienia reakcji. Jeden ze strumieni gazu reakcyjnego przeprowadza się przez przewód 27, który może być ogrzewany, dalej przez zwężkę pomiarową 28, ewentualnie po doprowadzeniu inicjatora z przewodu 29 i wprowadza do początkowej części 30 reaktora rurowego 31. Drugi strumień gazu reakcyjnego przeprowadza się przez przewód 32, który może być ogrzewany i dalej poprzez zwężkę pomiarową 33, ewentualnie po wprowadzeniu inicjatora z przewodu 34, zasila reaktor rurowy poprzez drugie miejsce 35, umieszczone wzdłuż reaktora.

Reaktor rurowy 31 jest skonstruowany w postaci rury z podwójnym płaszczem. Przez pierwszą część osłony 36, wyposażonej w dopływ 37 i odpływ 38 przepływa w obiegu gorąca woda, obejmująca pierwszą strefę reakcyjną. Przez drugą część osłony 39, zaopatrzonej w dopływ 40 i odpływ 41 przepływa w drugim obiegu również gorąca woda, obejmująca drugą strefę reakcyjną.

Utworzona mieszanina reakcyjna wypływa z reaktora rurowego 31 poprzez zawór ciśnieniowy 42 do pierwszego separatora 43, w którym następuje rozdział większej części nieprzereagowanego gazu reakcyjnego, to znaczy reakcyjnego gazu resztko-

wego od wytworzonych pod ciśnieniem 100 do 400 at polimerów. Resztkowy gaz reakcyjny zawraca się na powrót do obiegu poprzez urządzenie chłodzące i oczyszczające gaz 44 do układu polimeryzacyjnego. Następnie rozpręża się polimer poprzez zawór 45 z pierwszego separatora 43 do drugiego separatora 46, w którym jeszcze odpędza się z polimeru etylen pod niskim ciśnieniem. Uzyskany etylen zawraca się następnie poprzez urządzenie chłodzące i oczyszczające gaz 47 oraz przez przewód 4 na powrót do obiegu, do układu polimeryzacyjnego.

W przytoczonych przykładach dane ilościowe są wyrażone w częściach wagowych, albo w procentach wagowych. Oznaczenia części aparatury odpowiadają oznaczeniom podanym na rysunku.

Przykład I. Do reaktora rurowego skonstruowanego w postaci rury z podwójnym płaszczem 31, o długości 720 m, którego pierwsza część o długości 370 m, posiada średnicę wewnętrzną 25 mm, a druga część o 350 m długości — średnicę 32 mm, wprowadza się do pierwszej części 3150 części etylenu oraz 0,075 części tlenu jako inicjatora, w temperaturze 150°C i pod ciśnieniem 1500 at. Przez osłonę 36 pierwszej części reaktora rurowego przepływa gorąca woda o temperaturze 220°C, a przez osłonę 39 drugiej części, przepływa gorąca woda o temperaturze 210°C.

Temperatura w pierwszej części reaktora 31, powyżej długości 110 m wzrasta powyżej temperatury gorącej wody 220°C, co jednoznacznie wskazuje na wystąpienie reakcji polimeryzacji. Na wysokości odpowiadającej 300 m długości rury reakcyjnej temperatura wzrasta do 265°C, przy czym temperatura ta utrzymuje się do długości 370 m.

Powyżej 370 m długości pierwszej części reaktora w miejscu zaznaczonym pod 35, wprowadza się ponownie do reaktora rurowego 3150 części etylenu oraz 0,135 części tlenu o temperaturze 90°C i pod ciśnieniem 1500 at. Bezpośrednio po drugim wprowadzeniu gazu reakcyjnego ustala się temperatura do 177°C. W drugiej części reaktora rurowego 31, na wysokości powyżej 80 m temperatura przekracza temperaturę gorącej wody, wynoszącą 210°C i wzrasta do 265°C na wysokości odpowiadającej 660 m, przy czym ta temperatura utrzymuje się w przybliżeniu aż do końca rury reakcyjnej.

Sposób wytwarzania obu mieszanin reakcyjnych jest następujący. W mieszalniku 3, znajdującym się w niskociśnieniowej części urządzenia do procesu polimeryzacji, miesza się co godzinę 1320 części czystego — oraz 180 części etylenu zgazowanego, jak i 0,21 części tlenu pod ciśnieniem 2 at i następnie spręża do ciśnienia 240 at, za pomocą kompresora 10. Pod tym ciśnieniem rozdziela strumień świeżego etylenu za pomocą podwójnego zaworu 12 na dwie części, a mianowicie 535 części jako doprowadzenie gazu reakcyjnego do początkowej części 30 kolumny reakcyjnej 31 oraz 965 części jako drugie doprowadzenie gazu reakcyjnego 35 na wysokości 370 m rury reakcyjnej. Rozdzielone części strumienia gazu reakcyjnego wprowadza się pod ciśnieniem 240 at do mieszalników 15 i 16. Ponadto do mieszalników wprowadza się przez rozgałęzienie 19, nieprzereagowany w kolumnie reak-

cyjnej 31 gaz resztkowy w ilościach odpowiadających danym częściom, a mianowicie, do mieszalnika 15 2050 części, a do mieszalnika 16 2150 części. Ilości gazów reakcyjnych wpływających do mieszalników wynikają automatycznie z regulacji obu strumieni świeżego etylenu, przeprowadzonej za pomocą podwójnego zaworu 12, jak i od mocy zasycania, odpowiadającej pierwszemu stopniu zasycania kompresora 26, w odniesieniu do każdego z mieszalników oddzielnie. Kompresor ten spręża oddzielnie każdy z obu strumieni do ciśnienia 1500 at. Bezpośrednio potem strumienie gazu wprowadza się do pierwszego i drugiego doprowadzenia gazu reakcyjnego, które są umieszczone na rurze reakcyjnej, w miejscach 30 względnie 35. Mieszaninę reakcyjną rozpręża się następnie do ciśnienia 250 at, za pomocą zaworu ciśnieniowego 42, umieszczonego na zakończeniu rury reakcyjnej, po czym przeprowadza się do pierwszego separatora 43, w którym następuje rozdział 4800 części resztkowego gazu reakcyjnego od polimerów i następnie wprowadza ponownie do mieszalników 15 i 16 w ilościach odpowiadających poszczególnym częściom. Oddzielony pod ciśnieniem 240 at polimer wprowadza poprzez zawór 45 do drugiego separatora 46 w którym rozpręża się go do ciśnienia 2 at, przy czym odgazowuje się 180 części etylenu rozpuszczonego w polimerze. Wygazowany etylen kieruje się na powrót do mieszalnika 3.

Z drugiego separatora 46 usuwa się polietylen i granuluje. Po upływie każdej godziny uzyskuje się 1320 części, co odpowiada 20,9% przemiany w odniesieniu do wprowadzonego etylenu.

Gęstość otrzymanego polietylenu wynosi 0,920 g/cm³, współczynnik topnienia 2,1 g/10 min., wytrzymałość na rozciąganie 137 kG/cm². Otrzymany polimer, dzięki korzystnemu rozkładowi ciężarów cząsteczkowych, posiada wyjątkową przezroczystość i wartość połysku, wynoszącą 27%, dzięki czemu nie wymaga dalszej obróbki. Te właściwości w połączeniu z jedynie małą ilością domieszek wielko-cząsteczkowych, tak zwanymi „rybimi oczkami” czynią materiał ten szczególnie przydatnym do wytwarzania folii.

Przykład II. Do opisanej w przykładzie I rury reakcyjnej 31, wprowadza się w odstępach co godzinnych do pierwszej części rury 30: 3055 części etylenu, 135 części propanu oraz 0,057 części tlenu jako inicjatora o temperaturze 130°C i pod ciśnieniem 1900 at. Po osiągnięciu 370 m sumarycznej długości doprowadza się do drugiej części 35 rury reakcyjnej: 3035 części etylenu, 115 części propanu oraz 0,113 części tlenu o temperaturze 80°C i pod ciśnieniem 1900 at.

Temperatura gorącej wody, przepływającej przez osłonę 36 pierwszej części rury reakcyjnej wynosi 215°C, a temperatura gorącej wody przepływającej przez osłonę 39 drugiej części wynosi 207°C. Temperatura w pierwszej części reaktora 31 na wysokości powyżej 90 m wzrasta ponad temperaturę gorącej wody do 215°C. Dalszy wzrost temperatury występuje powyżej wysokości 325 m reaktora i dochodzi do 272°C, po czym do wysokości 370 m następuje spadek temperatury do 270°C. Po drugim wprowadzeniu w tym miejscu gazu reakcyjnego,

ogrzewanego do temperatury 80°C, ustala się temperatura do 176°C.

Na wysokości 70 m (przy ogólnej długości równej 440 m) w drugiej części reaktora następuje ponowny wzrost temperatury powyżej temperatury gorącej wody, wynoszącej 207°C, przy czym przy sumarycznej długości 690 m temperatura ta osiąga wartość równą 274°C, utrzymującą się w przybliżeniu aż do końcowej części reaktora.

Sposób wytwarzania obu mieszanin reakcyjnych jest następujący: w niskociśnieniowej części urządzenia do prowadzenia polimeryzacji, po wzbogaceniu obiegu w 5% propanu, wytwarza się pod ciśnieniem 2 at w czasie co godzinę 1700 części gazu o składzie: 1400 części czystego etylenu, 280 części etylenu odgazowanego, 20 części propanu — w przypadku propanu oraz etylenu odgazowanego chodzi o odgazowaną w drugim separatorze mieszaninę — jak i 0,170 części tlenu, jako inicjatora i następnie otrzymaną mieszaninę spręża do ciśnienia 290 at za pomocą kompresora 10. Pod tym ciśnieniem rozdziela się strumień świeżego etylenu za pomocą podwójnego zaworu 1 na 595 części, jako dopływ gazu reakcyjnego do wejściowej 30 części reaktora 31 oraz na 1105 części jako drugi dopływ gazu reakcyjnego 35, a następnie doprowadza się pod ciśnieniem 290 at do mieszalników 15 względnie 16. Do mieszalników doprowadza się ponadto nieprzereagowany w rurze reakcyjnej 31, resztkowy gaz reakcyjny poprzez rozgałęzienie 19 w ilościach odpowiadających podanym częściom. Stężenie propanu w resztkowym gazie reakcyjnym wynosi 5%. W strumieniach gazu reakcyjnego stężenie propanu redukuje się do 4,3 względnie 4,4%. Następnie mieszaninę reakcyjną rozpręża się do ciśnienia 290 at za pomocą zaworu ciśnieniowego 42, umieszczonego na końcu rury reakcyjnej, po czym doprowadza do pierwszego separatora 43. Tu następuje oddzielenie 4600 części resztkowego gazu reakcyjnego od polimeru i następnie w ilościach odpowiednich do każdej części gazu reakcyjnego, doprowadza do opisanych powyżej obu mieszalników.

Oddzielony pod ciśnieniem 290 at polimer przeprowadza się poprzez zawór 45 do drugiego separatora 46 i rozpręża do ciśnienia 2 at. Odgazowane przy tym 300 części mieszaniny składającej się z 280 części etylenu oraz 20 części propanu doprowadza do mieszalnika 3. Usunięty z drugiego separatora 46 polimer zostaje zgranulowany. Otrzymuje się w czasie co godzinę 1460 części polietylenu, co odpowiada 21,1% przemiany w przeliczeniu na wprowadzony etylen. Gęstość uzyskana polietylenu wynosi 0,928 g/cm³, współczynnik topnienia 1,8 g/min i wytrzymałość na rozciąganie 151 kG/cm². Polimer charakteryzuje się poza tym dużą przezroczystością i wartością połysku, wynoszącą 25%, dzięki czemu nie wymaga dalszej obróbki. Podobnie i w wyniku nikłej obecności wielocząsteczkowych domieszek materiał ten jest wyjątkowo dobrze przydatny do wytwarzania cienkich folii i cienkościennych osłon kablowych. Za pomocą tego materiału można osiągnąć szybkości wyciągowe kabli dochodzące do 725 do 775 m/min.

Przykład III. Do rury reakcyjnej 31, skon-

struowanej w postaci rury z podwójnym płaszczem, o długości 950 m i o średnicy wewnętrznej 25 mm wprowadza w czasie co godzinnym do pierwszej części o długości 370 m w miejscu oznaczonym jako 30, 2884 części etylenu, 266 części etanu oraz 0,095 części tlenu o temperaturze 130°C i pod ciśnieniem 1700 at. Do drugiej części rury reakcyjnej, której długość wynosi 580 m w miejscu oznaczonym na rysunku przez 35, odpowiadającym 370 m sumarycznej długości rury reakcyjnej 31, doprowadza się w czasie co godzinnym 2924 części etylenu, 226 części etanu oraz 0,175 części tlenu o temperaturze 60°C i pod ciśnieniem 1700 at. Przez osłonę grzejną obu części reaktora rurowego przepływa gorąca woda, o temperaturze 210°C. Na wysokości odpowiadającej 340 m długości rury reakcyjnej temperatura wzrasta do 275°C i utrzymuje tę wartość do chwili drugiego wprowadzenia mieszaniny gazu reakcyjnego, po czym na skutek drugiego wprowadzenia następuje wzrost do temperatury 278°C.

Sposób wytwarzania obu mieszanin gazu reakcyjnego jest następujący: po wzbogaceniu obiegu w 10,5% etanu, wytwarza się w niskociśnieniowej części urządzenia do prowadzenia polimeryzacji w czasie co godzinnym 1800 części gazu, składającego się z 1520 części czystego etylenu i 252 części etylenu odgazowanego, 28 części etylenu oraz 0,0270 części tlenu, a następnie otrzymaną mieszaninę gazów spręża się z ciśnienia 2 at do 260 at. Sposób doprowadzania mieszaniny jest analogiczny do sposobu, podanego w przykładzie I. Skład mieszaniny, przeznaczonej do pierwszej części rury reakcyjnej odpowiada 630 częściom świeżego etylenu oraz 2520 częściom resztkowego gazu reakcyjnego. Mieszanina gazów przeznaczona do drugiej części rury reakcyjnej, składa się z 1170 części świeżego etylenu oraz 1980 części resztkowego gazu reakcyjnego. Stężenie etanu w resztkowym gazie reakcyjnym wynoszące 10,5% redukuje się do wartości 8,5% poprzez dodatek świeżego etylenu w pierwszym strumieniu gazu reakcyjnego. Stężenie etanu w drugim strumieniu gazu reakcyjnego, wynoszące 7,2% po drugim wprowadzeniu gazu reakcyjnego wynosi 8,5%. Po rozprężeniu gazu do ciśnienia 260 at, za pomocą zaworu ciśnieniowego 42 w pierwszym separatorze 43, przeprowadza się 4750 części resztkowego gazu reakcyjnego, jak opisano powyżej, do obu mieszalników poprzez rozgałęzienie 19. Z kolei otrzymany polietylen rozpręża się w drugim separatorze 46 do ciśnienia 2 at, przy czym w wyniku odgazowania uzyskuje się ponownie 252 części etylenu i 28 części etanu, które z kolei doprowadza się do mieszalnika 3. Uzyskany polietylen usuwa się z drugiego separatora i bezpośrednio potem granuluje. Po upływie każdej godziny otrzymuje się 1520 części polietylenu, co odpowiada 26,2% przemiany w przeliczeniu na wprowadzoną ilość etylenu. Gęstość polietylenu wynosi 0,924 g/cm³, współczynnik topnienia 8,0 g/10 min i wytrzymałość na rozciąganie 95 kG/cm². Materiał jest szczególnie przydatny w przypadku stosowania go w metodach wtryskowych oraz w spekaniu obrotowym.

Przykład IV. Rura reakcyjna 31, skon-

wana w postaci podwójnego płaszczu, o długości 720 m posiada średnicę 25 mm w pierwszej części na długości 250 m oraz średnicę 32 mm w drugiej części na długości 470 m. Do pierwszej części rury reakcyjnej 30 wprowadza się w odstępach co godzinnych 2835 części etylenu, 22,5 części wodoru oraz 0,095 części tlenu o temperaturze 130°C i pod ciśnieniem 1600 at. Do drugiej części rury reakcyjnej w miejscu oznaczonym jako 35, które odpowiada 250 m sumarycznej długości wprowadza 2903 części etylenu, 20,6 części wodoru oraz 0,15 części tlenu o temperaturze 85°C i pod ciśnieniem 1600 at. Przez osłony 36 i 39 obu części rury reakcyjnej przepływa gorąca woda o temperaturze 210°C. Na wysokości odpowiadającej powyżej 180 m długości rury reakcyjnej występuje wzrost temperatury do 248°C. Bezpośrednio po drugim wprowadzeniu gazu reakcyjnego temperatura spada do 165°C, po czym ponownie wzrasta w pobliżu końca rury reakcyjnej do temperatury 250°C.

Sposób wytwarzania obu mieszanin reakcyjnych jest następujący. Po wzbogaceniu obiegu w 0,97% wodoru, wytwarza się w niskociśnieniowej części urządzenia do prowadzenia polimeryzacji w odstępach godzinnych 1420 części gazu, składającego się z 1200 części czystego etylenu, 219 części etylenu odgazowanego, 1 części wodoru oraz 0,245 części tlenu. Wytworzony gaz spręża się następnie z ciśnienia 2 at do ciśnienia 260 at. Sposób wprowadzania mieszaniny jest analogiczny do sposobu opisanego w przykładzie I. Skład mieszaniny, przeznaczonej do pierwszej części rury reakcyjnej jest następujący: 550 części świeżego etylenu oraz 2307,5 części resztkowego gazu reakcyjnego. Mieszanina, przeznaczona do drugiej części rury reakcyjnej składa się z 870 części świeżego etylenu oraz 2053,6 części resztkowego gazu reakcyjnego.

Stężenie wodoru w resztkowym gazie reakcyjnym wynoszące 0,97% redukuje się poprzez dodatek świeżego etylenu w obu strumieniach gazu reakcyjnego do wartości 0,79% względnie do 0,71%. Po rozprężeniu w pierwszym separatorze 43, za pomocą zaworu ciśnieniowego 42 do ciśnienia 260 at uzyskuje się 4361,1 części resztkowego gazu reakcyjnego, który odprowadza na powrót do obu mieszalników 15 i 16. Otrzymany polietylen rozpręża się w drugim separatorze 46 do ciśnienia 2 at w wyniku czego uzyskuje się ponownie 219 części etylenu i 1 część wodoru, które odprowadza ponownie do mieszalnika 3.

Pozostały polietylen usuwa się z drugiego separatora 46 i bezpośrednio potem granuluje. W odstępach godzinnych otrzymuje się 1200 części polietylenu, co odpowiada 21% przemiany w przeliczeniu na ilość wprowadzonego etylenu. Małocząsteczkowy polietylen posiada gęstość równą 0,935 g/cm³ oraz zakres temperatury topnienia 98 do 102°C. Otrzymany materiał jest przydatny jako składnik środka chroniącego przed korozją, albo jako składnik kompaundowany stosowany w przemysle świecowym.

Przykład V. Do pierwszej części rury reakcyjnej 31, opisanej w przykładzie I w odstępach co godzinnych wprowadza się 3050 etylenu, 320 części octanu winylu, 0,05 części tlenu oraz 0,3 częs-

ci nadtlenu dwulauroilu, rozpuszczonego w 4 częściach oleju parafinowego o temperaturze 125°C i pod ciśnieniem 1950 at. Do drugiej części rury reakcyjnej w miejscu oznaczonym na rysunku jako 35, odpowiadającym 370 m całkowitej długości wprowadza się 3030 części etylenu, 350 części octanu winylu, 0,1 część tlenu oraz 0,3 części nadbenzoesanu III rzęd. butyloвого, rozpuszczonego w 5 częściach oleju parafinowego o temperaturze 90°C i pod ciśnieniem 1950 at. Przez osłonę 36 pierwszej części rury reakcyjnej przepływa gorąca woda, o temperaturze 220°C, a przez osłonę 39 drugiej części przepływa gorąca woda o temperaturze 210°C. Na wysokości odpowiadającej 190 m długości rury występuje wzrost temperatury do 280°C. Bezpośrednio po drugim wprowadzeniu gazu reakcyjnego następuje spadek temperatury do 185°C, po czym następuje ponowny wzrost prawie aż do końcowej części rury i temperatura dochodzi do 275°C.

Sposób wytwarzania obu mieszanin reakcyjnych jest następujący: po wzbogaceniu obiegu w 10,1% octanu winylu, w niskociśnieniowej części urządzenia do prowadzenia polimeryzacji w odstępach co godzinnych, domiesza się do świeżego etylenu 1865 części etylenu oraz 0,15 części tlenu. Uzyskaną mieszaninę spręża się następnie z ciśnienia 2 at do ciśnienia 290 at. Sposób wprowadzania mieszaniny jest analogiczny do sposobu opisanego w przykładzie I. Skład mieszaniny, przeznaczonej do zasilania pierwszej części rury reakcyjnej odpowiada 622 częściom świeżego etylenu, 2701 częściom resztkowego gazu reakcyjnego oraz 47 częściom octanu winylu. 47 części octanu winylu wprowadza się do gazu reakcyjnego poprzez przewód 24 przed częścią ssącą kompresora 26. Poza częścią sprężającą kompresora dozuje się poprzez przewód 29, 0,3 części nadtlenu dwulauroilu, rozpuszczonego w 4 częściach oleju parafinowego. Mieszanina przeznaczona do zasilania drugiej części rury reakcyjnej składa się z 1243 części świeżego etylenu, 1989 części resztkowego gazu reakcyjnego oraz z 148 części octanu winylu, 148 części octanu winylu wprowadza się do gazu reakcyjnego przed stroną ssącą kompresora 26, poprzez przewód 25. Po stronie sprężającej kompresora, poprzez przewód 34, dozuje się 0,3 części nadbenzoesanu III-rzęd.-butylowego, rozpuszczonego w 5 częściach oleju parafinowego. Po dokonanej rozprężeniu gazu w separatorze 43; za pomocą zaworu ciśnieniowego do ciśnienia 290 at uzyskuje się 4960 części resztkowego gazu reakcyjnego, który odprowadza się na powrót do mieszalników 15 i 16.

Otrzymany polimer poddaje się w drugim separatorze 46 rozprężeniu do ciśnienia 2 at, przy czym odgazowuje się dalsze 160 części etylenu, który z kolei odprowadza się do mieszalnika 3.

Pozostały polimer usuwa się z separatora i bezpośrednio potem poddaje granulacji. W odstępach co godzinę otrzymuje się 1900 części polimeru z zawartością 10,2% octanu winylu, co odpowiada 28,5% przemiany w przeliczeniu na ilość wprowadzonego octanu winylu.

Uzyskany polimer posiada gęstość równą 0,934 g/cm³, współczynnik topnienia 4,1 g/10 min oraz wytrzymałość na rozciąganie 180 kG/cm². Dzięki

małej podatności do tworzenia rys, w wyniku korozji naprężeniowej oraz dzięki dobrej giętkości która charakteryzuje otrzymany produkt jest on przydatny do wsadu jako materiał izolacyjny kablowy dla specjalnego gatunku folii i dla ciał wydmuchiwanych o dużej przezroczystości.

Przykład VI. Do pierwszej części rury reakcyjnej 31, opisanej w przykładzie I, doprowadza się w odstępach co godzinę 2360 części etylenu, 1060 części octanu winylu, 0,03 części tlenu oraz 0,5 części nadtlenu dwułauroilu, rozpuszczonego w 10 częściach oleju parafinowego o temperaturze 110°C i pod ciśnieniem 2200 at. Do drugiej części rury reakcyjnej w miejscu zaznaczonym na rysunku przez 35, odpowiadającym 370 m ogólnej długości, doprowadza się 2360 części etylenu, 1060 części octanu winylu oraz 0,11 części tlenu o temperaturze 95°C i pod ciśnieniem 2200 at. Przez osłone obu części rury reakcyjnej przepływa gorąca woda o temperaturze 215°C. Przy długości rury wynoszącej powyżej 180 m następuje wzrost temperatury do 270°C. Bezpośrednio po drugim wprowadzeniu gazu reakcyjnego następuje spadek temperatury do 190°C, przy czym temperatura wzrasta do 280°C aż do końcowej części rury reakcyjnej. Sposób wytwarzania obu mieszanin reakcyjnych jest następujący. Po wzbogaceniu obiegu w 31% octanu winylu, wytwarza się w odstępach jednej godziny, w niskociśnieniowej części urządzenia do prowadzenia polimeryzacji, 1520 gazu składającego się z 1410 części czystego etylenu, 110 części etylenu odgazowanego oraz 0,14 części tlenu. Wytworzony gaz poddaje się następnie sprężeniu z ciśnienia 2 at do ciśnienia 240 at. Sposób doprowadzania mieszaniny jest analogiczny do sposobu opisanego w przykładzie I. Skład mieszaniny, przeznaczonej do pierwszej części rury reakcyjnej odpowiada 325 częściom świeżego etylenu, 2950 częściom resztkowego gazu reakcyjnego, 145 częściom octanu winylu oraz 0,5 częściom nadtlenu dwułauroilu, rozpuszczonego w 10 częściach oleju parafinowego. Sposób wprowadzania 145 części octanu winylu oraz roztworu nadtlenkowego opiera się na sposobie opisanym w przykładzie V. Mieszanina przeznaczona jako wsad do drugiej części reakcyjnej składa się z 1195 części świeżego etylenu, 1690 części resztkowego gazu reakcyjnego oraz 535 części octanu winylu. 535 części octanu winylu doprowadza się według sposobu, opisanego w przykładzie V.

Po rozprężeniu poprzez zawór ciśnieniowy do ciśnienia 240 at, otrzymany resztkowy gaz reakcyjny, w ilości 4640 części odprowadza się na powrót do mieszalników 15 i 16. Wytworzony polimer rozpręża się z pierwszego separatora 43 do drugiego 46, do ciśnienia 2 at, przy czym odgazowane 110 części etylenu doprowadza się z powrotem do mieszalnika 3. Usunięty z drugiego separatora polimer poddaje się bezpośrednio potem granulacji. Uzy-

kuje się w okresach co godzinę 2090 części polimeru o zawartości 31,5% octanu winylu, co odpowiada 29,8% przemiany w odniesieniu do ilości wprowadzonego octanu winylu.

Gęstość otrzymanego polimeru wynosi 0,953 g/cm³, współczynnik topnienia 510 g/10 min i wytrzymałość na rozciąganie 32 kG/cm². Uzyskany produkt jest przydatny jako środek kompowujący do parafin i jako środek klejący dający elastyczną spoinę.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania polimerów etylenu i kopolimerów etylenu z innymi, zdolnymi do polimeryzacji związkami, na drodze polimeryzacji lub kopolimeryzacji etylenu w reaktorze o kształcie rury, pod ciśnieniem powyżej 500 atmosfer i w temperaturze 100—350°C, w obecności tlenu jako rodnikotwórczego inicjatora, ewentualnie z dodatkiem współreagentów i dalszych rodnikotwórczych inicjatorów, przez doprowadzenie pierwszego strumienia reakcyjnego na początku reaktora a drugiego strumienia reakcyjnego w miejscu na 15—85% odległości między początkiem a końcem reaktora, **znamienny tym**, że w celu podwyższenia jakości otrzymywanego produktu świeży etylen, zawierający tlen i ewentualnie jeden lub więcej współreagentów, rozdziela się pod ciśnieniem 100—400 atmosfer na drodze regulowania stosunku ilościowego na dwa strumienie, z tych obu cząstkowych strumieni doprowadzając krążący w obiegu zamkniętym gaz reakcyjny wytwarza się dwa strumienie gazu reakcyjnego, do których dodaje się ewentualnie różne ilości współreagentów tak, by całkowite stężenie współreagentów w mieszaninie reakcyjnej w reaktorze wynosiło 0,1—60%, po czym strumienie gazu reakcyjnego oddzielnie spręża się do ciśnienia reakcji i wówczas je wprowadza się do reaktora w omówiony wyżej sposób, przy czym to rozdzielanie świeżego etylenu, zawierającego tlen i ewentualnie współreagenty, prowadzi się tak, aby w obu otrzymywanych strumieniach gazu reakcyjnego utrzymane były takie stężenia tlenu, które zabezpieczają na początku reaktora i bezpośrednio za drugim doprowadzeniem gazu reakcyjnego w reaktorze stężenie tlenu równe 0,0005—0,5%.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako współreagenty stosuje się komonomery, takie jak estry winylowe, estry akrylowe, kwasy akrylowe, i/lub rozpuszczalniki, takie jak benzen, i/lub regulatory, takie jak czynniki przenoszące łańcuch, i/lub czynniki linearyzujące łańcuch, i/lub czynniki przerywające łańcuch, takie jak wodór, olefiny, parafiny, chlorowane węglowodory, alkohole, aldehydy i ketony.

3. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że do strumieni gazu reakcyjnego przed ich wprowadzeniem do reaktora dodaje się dalsze inicjatory, takie jak związki nadtlenkowe lub azowe.

