



Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 5 Absatz 1 des Änderungsgesetzes zum Patentgesetz

ISSN 0433-6461

(11)

204 703

Int.Cl.³

3(51) C 08 F 10/02

AMT FUER ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) WP C 08 F/ 2342 168

(22) 20.10.81

(44) 07.12.83

- (71) VEB LEUNA-WERKE "WALTER ULBRICHT"; DD;
 (72) BUCKA, HARTMUT, DIPL.-ING.; MENDE, VOLKER, DIPL.-ING.; EBSTER, KLAUS, DIPL.-CHEM.;
 NITZSCHE, REINHARD, DR. DIPL.-CHEM.; DD;
 NOGLIK, HARRY, DR. DIPL.-CHEM.; GEHRMANN, KLAUS, DR. DIPL.-PHYS.; DD;
 (73) siehe (72)
 (74) VEB LEUNA-WERKE "WALTER ULBRICHT" FOIP 4220 LEUNA 3

(54) VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON HOMO- ODER COPOLYMERISATEN DES ETHYLENS

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Polymerisaten oder Copolymerisaten des Ethylens. Es wird in einen röhrenförmigen Reaktor mit mindestens zwei Reaktionszonen bei erhöhten Temperaturen und Drücken durchgeführt, wobei Kriterien für die Strömungsgeschwindigkeiten des Reaktionsmediums in jeder Zone so festgelegt werden, daß die Grenzschichtdicke in einen bestimmten vorgegebenen Bereich liegt. Es wird berücksichtigt, daß sich wegen der zonenabhängigen Monomerumsatzvergrößerung die Zähigkeit des Reaktionsgemisches vergrößert. Auf dieser Grundlage kann eine Gleichung zur Bestimmung der Strömungsgeschwindigkeiten abgeleitet werden, aus der die minimal erforderliche und maximal zulässige Strömungsgeschwindigkeit in jeder Reaktionszone errechnet werden können. Die Strömungskennzahl φ_n , die sich für die n. Reaktorzone aus der mittleren Strömungsgeschwindigkeit U_n und dem Innendurchmesser des Reaktorrohres D_n mit ergibt, soll der Beziehung $\log \varphi_n = A + 0,95 \cdot (1-2^{-n})$ entsprechen, wobei die Konstante A zwischen 0,347 und 0,772 liegt.

VEB Leuna-Werke
"Walter Ulbricht"

- 1 -

Leuna, 28.09.1981

LP 8166

234216 8

Titel der Erfindung

Verfahren zur Herstellung von Homo- oder Copolymerisaten des Ethylens

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Ethylenhomo- oder -copolymeren durch Polymerisation von Ethylen allein oder mit Copolymeren in roehrenfoermigen Reaktoren mit mindestens einer Zwischeneinspeisestelle laengs des Reaktors bei Temperaturen ueber 100 °C und Druecken ueber 50 MPa.

Charakterisitik der bekannten technischen Loesungen

Die Homo- und Copolymerisation von Ethylen unter hohem Druck wird in einem roehrenfoermigen, gewoehnlich in mehrere Abschnitte unterteilten, unmantelten Reaktor mit einem Innendurchmesser von etwa 12,5 bis 70 mm oder mehr durchgefuehrt. Das Verfahren ist kontinuierlich und arbeitet bei Druecken zwischen etwa 50 und 400 MPa, vorzugsweise zwischen 150 und 350 MPa, und bei Temperaturen zwischen 100 und 400 °C.

201081-0966411

vorzugsweise zwischen 140 und 320 °C. Als Initiatoren werden organische Peroxide, Azoverbindungen und Sauerstoff oder andere freie Radikale bildende Stoffe einzeln oder als Gemisch mehrerer von diesen verwendet. Zur Herstellung von Polyethylen oder Ethylencopolymeren wird das Einsatzgemisch, bestehend aus Ethylen und ggf. anderen Comonomeren und kettenregelnden Substanzen und ggf. weiteren Modifikatoren, auf solche Druck- und Temperaturbedingungen gebracht, dass durch Zugabe des Initiators die Polymerisation ausgelöst wird, und in den Eingang des rohrenfoermigen Reaktors gepumpt. Es ist bekannt, dass durch die Verwendung mehrerer Seitenstroeme beim Hochdruckverfahren zur Homopolymerisation oder Copolymerisation von Ethylen eine Erhoehung des Monomerumsatzes erreicht wird.

Weiterhin ist bekannt, Ethylen in Rohrreaktoren zu polymerisieren, in denen eine turbulente Stroemung herrscht. Insbesondere ist bekannt, die Polymerisation des Ethylens in Rohrreaktoren bei solchen Stroemungsgeschwindigkeiten durchzufuehren, dass in jeder Zone eine Fliesszahl groesser als $0,31 \text{ m}^2/\text{s}$ erreicht wird, wobher diese vorzugsweise in Stroemungsrichtung von Zone zu Zone erhoeht wird, bzw. dass jeder folgende Rohrabschnitt einen groesseren Innendruckmesser hat. (DE-OS 2124011, DE-OS 2151649).

Durch die Vorgabe einer Fliesszahl wird erreicht, dass ein konstantes Verhaeltnis von effektivem Reaktionsvolumen (Volumen der Kernstroemung) zum Volumen der Grenzschrift eingehalten wird.

Die Einhaltung einer minimal erforderlichen Fliesszahl soll damit bei verschiedenen Innendurchmessern der Rohrreaktoren eine gleichmaessige Qualitaet des Produktes und eine stabile Fahrweise des Polymerisationsreaktors garantieren.

Nachteilig bei den bekannten Verfahren ist, dass bei hohen Fliesszahlen, wie sie zur Erzielung einer hohen Produktqualitaet und zur Sicherung einer stabilen Fahrweise erforderlich sind, zwischen den einzelnen Zonen zwangslaeufig hohe Druckverluste auftreten.

Es ist bekannt, dass dieser Effekt dem Anliegen der o.g. erfindungsgemaessen Verfahren, eine hohe Produktqualitaet zu

erreichen, entgegensteht. Grosse Druckabfalle in Rohrreaktoren beeinträchtigen die Gleichmässigkeit des Produktes, seine optischen und die von der Dichte abhängenden Eigenschaften.

Weiterhin ist nachteilig, dass bei Vergrösserung der Reaktornennweite bei konstanter Fliesszahl eine Zunahme der Grenzschichtdicke erfolgt. Dadurch verschlechtert sich der Wärmetransport durch die Reaktorwand und der Umsatz. Der Anteil an sehr hochmolekularem Produkt nimmt zu. Die Reaktion wird instabil.

Es ist weiterhin nachteilig, dass bei der Erhöhung der Viskosität des Reaktionsgemisches, wie sie in jeder Zone im Vergleich zur vorhergehenden Zone auftritt, bei gleicher Stroemungsgeschwindigkeit die Grenzschichtdicke zunimmt. Die damit verbundenen Nachteile wurden oben bereits beschrieben.

Ziel der Erfindung

Das Ziel der Erfindung besteht in einem Verfahren zu Herstellung von Ethylenhomo- oder Copolymeren in roehrenfoermigen Reaktoren, das die Nachteile der bekannten Loesungen vermeidet. Diese Nachteile bestehen vor allem darin, dass bei hohen Fliesszahlen durch den hohen Druckverlust im Reaktor eine Verschlechterung der Produktivität und eine Erhöhung des Energiebedarfes hervorgerufen wird und eine Verschlechterung des Wärmetransportes durch die Wand und damit eine Umsatzverminderung bei grösseren Nennweiten zugelassen wird.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Aufgabe der Erfindung ist es, durch die Veraenderung einer Stroemungskennzahl in Abhängigkeit von der Reaktionszone die Nachteile der bekannten Verfahren zu vermeiden.

Diese Aufgabe wird durch ein Verfahren zur Polymerisation oder Copolymerisation von Ethylen in einem roehrenfoermigen Reaktor mit mindestens einer Zwischeneinspeisestelle mit einem

Reaktorinnendurchmesser groesser als 12,5 mm bei einem Druck zwischen 50 und 400 MPa und einer Temperatur von 100 °C bis 400 °C unter Anwendung freie Radikale erzeugender Initiatoren und gegebenenfalls in Anwesenheit von Modifikatoren geloest, wobei erfindungsgemaess in der jeweils n. Reaktorzone eine Stroemungskennzahl Ψ_n des Reaktionsgemisches, die sich aus der mittleren Stroemungsgeschwindigkeit U_n und dem Innendurchmesser des Reaktorrohres

$$D_n \text{ mit } \Psi_n = \frac{U_n}{D_n^{0,143}}$$

ergibt, eingehalten wird, die durch die Beziehung

$$\lg \Psi_n = A + 0,95 (1 - 2^{-n})$$

bestimmt wird, wobei die Konstante A im Bereich von

$$0,347 \leq A \leq 0,772,$$

vorzugsweise im Bereich von

$$0,374 \leq A \leq 0,738, \text{ liegt.}$$

Das Wesen des erfindungsgemaessen Verfahrens besteht in einer zonenabhaengigen Erhoehung der Stroemungsgeschwindigkeit in der Weise, dass eine etwa konstante Dicke der Grenzschicht ueber die Reaktorlaenge erhalten bleibt. Dadurch wird eine Verringerung des Druckverlustes und damit des Energieverbrauches erreicht. Durch den gleichmaessig hoeheren Druck koennen Produkte mit verbesserten optischen Eigenschaften und hoeherer Dichte hergestellt werden.

An den folgenden Beispielen soll das erfindungsgemaesse Verfahren naeher erlaeutert werden.

Ausfuehrungsbeispiele

Vergleichsbeispiel

Ein Gemisch aus 100 Teilen Ethylen und ca. 50 Mol-ppm eines Initiatorgemisches wird in bekannter Weise auf 230 MPa komprimiert und auf 145 °C erhitzt und in die erste Zone mit $L/D = 1,5 \cdot 10^4$ eines Dreizonenreaktors ($L/D = 2 \cdot 10^4$) eingespeist. Die Stroemungsgeschwindigkeit in der ersten Zone

beträgt 11,6 m/s. Nachdem die maximale Reaktionstemperatur von 300 °C erreicht ist, wird kaltes Ethylen im Verhältnis 1:4 eingespeist, wodurch das Reaktionsgemisch auf ca. 250 °C abgekühlt wird. Nach Zugabe des Initiators, so dass am Eingang in die 2. Reaktionszone 100 Teile Ethylen ca. 30 Mol-ppm Initiator enthalten, wird das Gemisch in die 2. Reaktionszone ($L/D = 0,30 \cdot 10^4$) geleitet. Die Strömungsgeschwindigkeit beträgt 9,3 m/s. Nachdem die maximale Reaktionstemperatur von 300 °C erreicht ist, wird in gleicher Weise wie am Ende der ersten Reaktionszone verfahren. Das Einspeiseverhältnis beträgt wieder 1:4. In der sich anschliessenden 3. Reaktionszone wird entsprechend den vorhergehenden Zonen verfahren. Die Strömungsgeschwindigkeit beträgt 7,4 m/s. Durch diese Verfahrensweise wurde in allen drei Reaktionszonen eine Fließzahl $U \cdot D$ von ca. $0,37 \text{ m}^2/\text{s}$ realisiert. Der Druckverlust über den Reaktor betrug 28,0 MPa. Der Endumsatz lag bei 21,3%. Die Dichte des Produktes war 921 kg/m^3 bei einem Schmelzindex von 0,52 g/10 min. Die Trübung betrug 1,1.

Beispiel 1

Gemäss Vergleichsversuch wird ein Gemisch aus Ethylen und mehreren Initiatoren in einen Rohrreaktor konstanter Nennweite (NW 32) eingespeist. Die Strömungsgeschwindigkeit beträgt 7,8 m/s. In der Nähe der maximalen Reaktionstemperatur von 300 °C wird ein kaltes Ethylen-Initiator-Gemisch im Verhältnis 1:4 eingespeist. Dadurch sinkt die Temperatur auf ca. 250 °C. Nach der 2. Einspeisestelle in den Reaktor beträgt die Strömungsgeschwindigkeit 9,8 m/s. Sobald die maximale Reaktionstemperatur wieder erreicht ist, wird erneut kaltes Ethylen-Initiator-Gemisch im Verhältnis 1:4 eingespeist. Die Temperatur sinkt auf ca. 250 °C und die Strömungsgeschwindigkeit nach der dritten Einspeisestelle beträgt 12,3 m/s.

Nach erneutem Erreichen der Maximaltemperatur wird die Reaktion abgebrochen. Saemtliche entlang des Reaktors errechneten Strömungskennzahlen erfüllen die Bedingung

$$0,347 + 0,95(1-2^{-n}) \leq \log \varphi \leq 0,738 + 0,95 (1-2^{-n}).$$

Der Druckverlust ueber den Reaktor betraegt 21,5 MPa. Es wurde ein Endumsatz von 22,9 % erzielt. Die Dichte des Produktes lag bei 922 kg/m^3 bei einem Schmelzindex von 0,52 g/10 min. Die Truebungswerte des hergestellten Produktes lagen bei 0,8.

Erfindungsanspruch

1. Verfahren zur Herstellung von Polymerisaten oder Copolymerisaten des Ethylens in einem roehrenfoermigen Reaktor mit mindestens einer Zwischeneinspeisestelle mit einem Reaktorinnendurchmesser groesser als 12,5 mm bei einem Druck zwischen 50 und 400 MPa und einer Temperatur von 100 bis 400 °C unter Anwendung freie Radikale erzeugender Initiatoren und gegebenenfalls in Anwesenheit von Modifikatoren, dadurch gekennzeichnet, dass in der jeweils n. Reaktorzone eine Stroemungskennzahl φ_n des Reaktionsgemisches, die sich aus der mittleren Stroemungsgeschwindigkeit U_n und dem Innendurchmesser des Reaktorrohres D_n mit

$$\varphi_n = \frac{U_n}{D_n} 0,143$$

ergibt, eingehalten wird, die durch die Beziehung

$$\lg \varphi_n = A + 0,95 (1-2^{-n})$$

bestimmt wird, wobei die Konstante A im Bereich von

$$0,347 \leq A \leq 0,772,$$

vorzugsweise im Bereich von

$$0,374 \leq A \leq 0,738 \text{ liegt.}$$