

Die Hochdruckpolymerisation des Äthylens*

Von H. HOPFF

Technisch-Chemisches Laboratorium der ETH, Zürich

Die Weltproduktion an Polyäthylen hat im Jahre 1962 1,7 Millionen Tonnen erreicht, und man schätzt, daß sie bis zum Jahre 1970 auf 4,5 Millionen Tonnen steigen wird. Damit erscheint Polyäthylen als der größte aller bisher fabrizierten Kunststoffe.

Die Polymerisation des Äthylens wurde lange Zeit für unmöglich gehalten, da symmetrisch gebaute Vinylverbindungen sehr schwer polymerisierbar sind. Es war aber bekannt, daß Lewis-Säuren wie wasserfreies Aluminiumchlorid Äthylen zu öligen Oligomeren polymerisieren. Daher versuchte man zuerst, durch Copolymerisation mit aktiven Vinylverbindungen feste Copolymere des Äthylens herzustellen. Im Jahre 1930 haben H. MARK und W. RUPPEL in der IG-Farbenindustrie die ersten Copolymerisate mit Vinylacetat, Styrol oder Acrylsäure und peroxidischen Katalysatoren beschrieben¹. In den darauffolgenden Jahren wurde die Polymerisation von Äthylen unter höheren Drucken in der Badischen Anilin- & Sodafabrik von H. HOPFF und S. GÖBEL untersucht, wobei Benzoylperoxid als Katalysator benutzt wurde. Diese Versuche wurden unter sehr primitiven Bedingungen durchgeführt: Ein Autoklav wurde mit flüssigem Äthylen und 1% Benzoylperoxid beschickt und mit Gas auf die Reaktionstemperatur von etwa 200°C aufgeheizt. Der Autoklav befand sich in einer abgelegenen Baugrube und war ringsherum durch Sandsäcke abgedeckt. Der Druckanstieg wurde mit einem

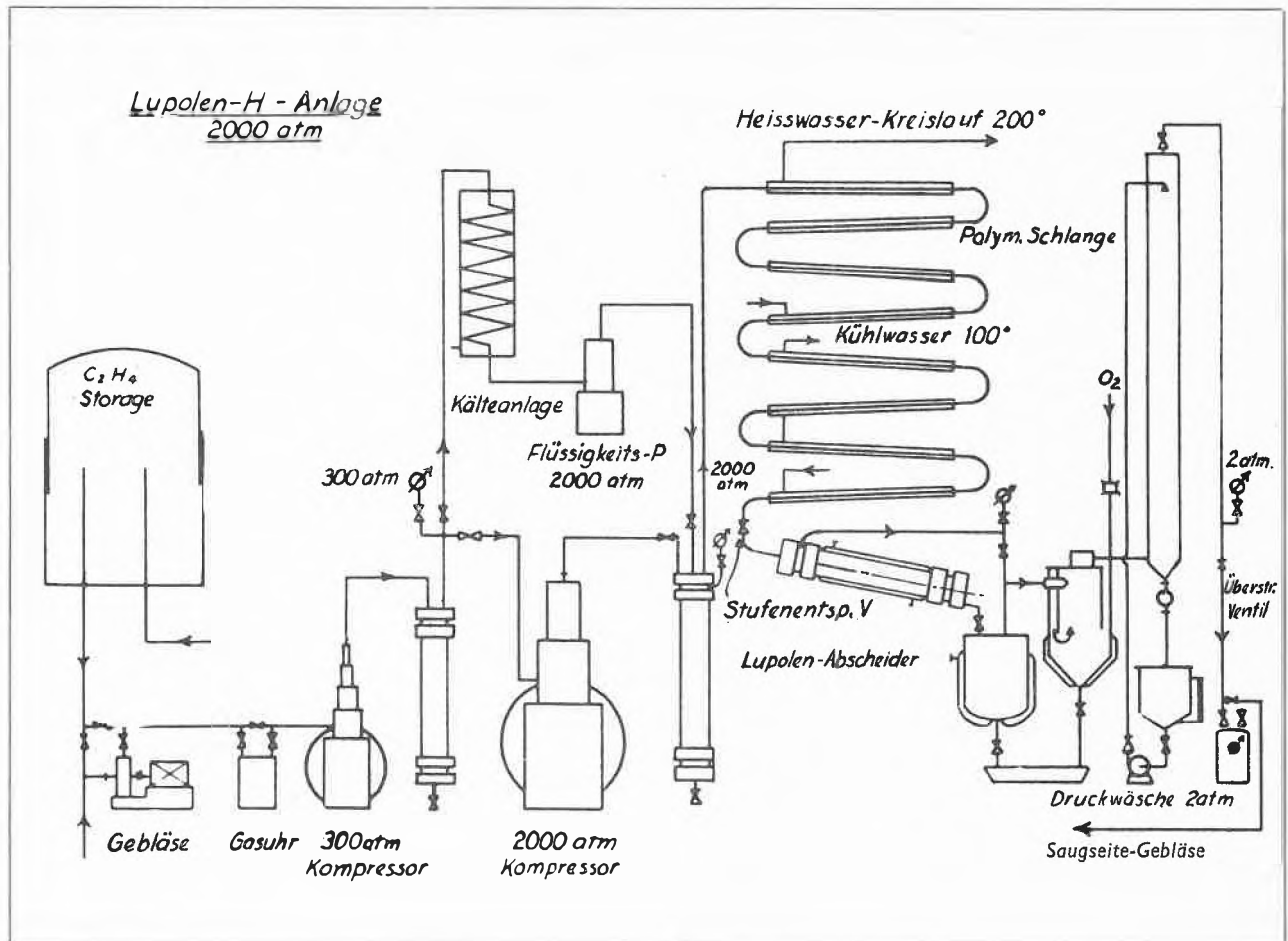
durch einen Automobilscheinwerfer angestrahlten Manometer aus einer Entfernung von etwa 20 m mit dem Fernrohr kontrolliert. Die plötzlich anspringende Reaktion wurde durch Abstellen der Gasheizung zu stoppen versucht. Meistens war der Autoklav mit Ruß gefüllt. Zeitweise wurde aber ein weißes festes Polymerisat beobachtet, dessen Analyse auf Polyäthylen stimmte. Da für die Äthylenpolymerisation nur eine kontinuierliche Arbeitsweise in Betracht kam, schien der Autoklav als Reaktor wenig geeignet.

Im Jahre 1936 wurde von der ICI ein Verfahren zum Patent angemeldet², bei dem als Katalysator Sauerstoff in kleinen Mengen zur Äthylenpolymerisation vorgeschlagen wurde. Damit waren die Bedingungen für die Entwicklung einer kontinuierlichen Apparatur gegeben. Die ICI hielt an dem Autoklaven als Reaktor fest und hat ihn in den folgenden Jahren zu einem technisch brauchbaren Aggregat entwickelt. Man kann die hohe Polymerisationswärme dabei durch Wassereinspritzung oder hintereinandergeschaltete Autoklaven beherrschen. H. HOPFF und S. GOEBEL entwickelten einen Röhrenreaktor, bei dem die Abführung der hohen Polymerisationswärme von etwa 1000 cal/g infolge des günstigen Verhältnisses von Volumen zu Oberfläche sehr einfach ist. Diese Apparatur hat sich beim Einsatz im großen Maßstab bewährt und ist sowohl bei den Großanlagen der Rheinischen Olefinwerke in Wesseling wie bei mehreren Lizenznehmern der BASF in den USA und in

* Nach einem am «Symposium über Hochdrucktechnik in der Chemie», 26. Oktober 1963, in Zürich gehaltenen Vortrag.

¹ DRPat. 650 038 (1930).

² Brit. Pat. 471 590 (4. Februar 1936).



Italien im Einsatz. Sie hat zur raschen Entwicklung des Hochdruckäthylens wesentlich beigetragen. Die Arbeitsweise ergibt sich aus dem nachfolgenden Schema:

Das aus dem Gasometer angesaugte Äthylen passiert nach der Vorkompression auf 300 atü einen Ölabscheider und wird anschließend in einer Stufe auf 1500 bis 2000 atü komprimiert. Das Gas tritt mit diesem Druck in den 100 bis 400 m langen Röhrenreaktor ein, der in eine Vorheizzone mit Warmwasserzirkulation von 220 °C und eine Kühlzone mit 120 °C unterteilt ist. Durch Entspannung auf 300 atü wird das Polyäthylen abgeschieden und das unveränderte Äthylen in den Kreislauf zurückgeführt. Das Polymerisat verläßt den Abscheider in Form eines Bandes, das mit Wasser abgeschreckt und anschließend zerkleinert wird. Das Produkt wird hauptsächlich für die Herstellung von Rohren, Filmen, elektrischen Kabeln und unzerbrechlichen Flaschen verwendet.

Bei den ersten Anlagen erfolgte die Entspannung des Polymeren diskontinuierlich. Sobald die Reaktion einsetzte, wurde durch ein kurzzeitiges Öffnen des Reaktorventils eine Druck- und damit gleichzeitig eine Temperatursenkung bewirkt. Bei den modernen Anlagen erfolgt das Öffnen und Schließen des Austrittsventils kontinuierlich. Die Länge des Röhrenreaktors wurde fortlaufend

vergrößert und damit der ursprünglich nur 8 bis 10 prozentige Umsatz auf 15 bis 20 % gesteigert. Ebenso ist der Rohrdurchmesser von ursprünglich 8 mm allmählich auf 24 bis 36 mm und mehr heraufgesetzt worden. Die Leistungsfähigkeit der Apparatur ist dadurch erheblich gestiegen. Zusätze von Wasserstoff oder gasförmigen Kohlenwasserstoffen gestatten es, die Eigenschaften des Polyäthylens in gewissen Grenzen zu variieren.

Da die kritische Temperatur von Äthylen bei +10 °C liegt, wurde auch versucht, anstelle der Gaskompression das verflüssigte Äthylen mittels Flüssigkeitspumpen in den Reaktor kontinuierlich einzuspritzen. Diese Apparatur arbeitete einwandfrei, wurde aber aus Gründen der Wirtschaftlichkeit wieder verlassen. Von den zahlreichen Modifikationen des Hochdruckreaktors, die in der Patentliteratur für die Äthylenpolymerisation vorgeschlagen worden sind, haben nur wenige praktisches Interesse gefunden.

Selbstverständlich ergaben sich bei dem Hochdruckverfahren eine ganze Reihe von technischen Problemen. Hochdruckapparaturen für Drücke über 1000 atü waren vorher nicht bekannt und mußten daher neu entwickelt werden. Außerdem gelten die Gasgesetze bei diesen hohen Drücken nicht, so daß alle Versuchsbedingungen erst neu berechnet werden mußten. Nachdem einige

Großanlagen seit zehn Jahren einwandfrei gearbeitet haben, hat K. SCHOENEMANN neuerdings in einer Veröffentlichung³ nachträglich die im praktischen Betrieb erzielten Ergebnisse bestätigt.

Das Hochdruckverfahren verlangt ein hoch gereinigtes Äthylen, da Fremdgase, besonders Acetylen, die Reaktion stören können.

Außer dem Hochdruckverfahren wurde von H. HOPFF und S. GOEBEL auch ein Niederdruckverfahren für die Äthylenpolymerisation entwickelt⁴, bei dem das Äthylen mit einer methanolischen Lösung von Benzoylperoxid in einem ähnlichen Röhrenreaktor wie beim Hochdruckverfahren polymerisiert wurde. Dabei entsteht ein wachsartiges, sehr hartes Polyäthylen, das als Austauschprodukt für Karnauba-Wachs für die Herstellung von Boden- und Möbelpolituren unter dem Namen «Lupolen N» Verwendung gefunden hat. Die Polymerisation muß in diesem Fall in Röhren aus rostfreiem Stahl durchgeführt werden, um den Angriff durch die freiwerdende Benzoesäure zu verhindern. Man kann dabei allerdings zu wesentlich größeren Rohrweiten (70 bis 100 mm Durchmesser) übergehen, da die Hauptmenge der Polymerisationswärme durch das Methanol absorbiert wird. Die Drucke bei dem Niederdruckverfahren liegen zwischen 50 und 300 atü.

Neben der Lösungspolymerisation wurde von H. HOPFF, S. GÖBEL, R. KERN und C. RAUTENSTRAUCH

auch die Emulsionspolymerisation entwickelt⁵, die für die Startreaktion ein hohes pH (etwa 10) verlangt. Sie verläuft glatt bei Drucken zwischen 100 und 200 atü und führt zu einem Produkt mit einer sehr breiten Verteilungskurve des Molekulargewichts. Das Polymerisat, das unter Verwendung von Persulfaten als Katalysator hergestellt wird, stellt ein Gemisch der Schwefelsäureester von langkettigen Paraffinalkoholen dar. Es ist daher in Wasser leicht dispergierbar. Die Schwefelsäureestergruppen lassen sich durch Salzsäure abspalten, und man erhält dabei ein Gemisch höherer Paraffinalkohole. Daneben lassen sich auch die normalen Alkohole mit 6 bis 26 C-Atomen isolieren, deren Bildung durch Anlagerung der Ionen des Wassers an die wachsende Äthylenkette erklärt werden kann. Es ist dies der erste bekannte Fall der sogenannten Telomerisation.

Die Druckpolymerisation des Äthylens ist in neuerer Zeit durch zwei weitere Verfahren, die als Katalysatoren Chromoxid auf Aluminiumoxid (Phillips Petroleum Co.) oder Molybdänoxid (Standard Oil Co.) verwenden, erweitert worden, wobei schon mittlere Drucke von 50 bis 100 atü genügen.

³ *Kunststoffe - Plastics* 3 (1962) 349.

⁴ DRPat. 745 425 (15. März 1939).

⁵ DRPat. 737 960 (24. Dezember 1938) und 870 332 (10. Januar 1940).