



(12) Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 18 Absatz 2 Patentgesetz

PATENTSCHRIFT

(19) **DD** (11) **262 547 A3**

4(51) C 08 F 2/02
C 08 F 212/10
C 08 F 12/08
C 08 F 220/44

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

(21)	WP C 08 F / 300 629 8	(22)	31.05.83	(45)	07.12.88
------	-----------------------	------	----------	------	----------

(71)	Ingenieurhochschule Köthen, Bernburger Straße 52-57, Köthen, 4370, DD
(72)	Thiele, Reiner, Prof. Dr. rer. nat. habil.; Weickert, Günter, Doz. Dr. sc. techn.; Hänisch, Wilfried, Dr.-Ing.; Polte, Reinhard, Dr.-Ing.; Kraft, Hartmut, Dipl.-Ing., DD

(54)	Verfahren zum Anfahren von Massepolymerisationsreaktoren
------	--

(55) Massepolymerisationsreaktoren, Anfahren, Reaktionswärme

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Anfahren kontinuierlich betriebener Massepolymerisationsreaktoren zur Herstellung von Polymerisaten aus ungesättigten Monomeren oder deren Gemischen, gegebenenfalls in Gegenwart von Elasten und/oder wenig Lösungsmittel. Durch die Anwendung der Erfindung werden wesentlich niedrigere Polymerisationsgeschwindigkeiten und damit Reaktionswärme erzielt, als das beim üblichen Anfahren der Fall ist. Dies wird dadurch erreicht, daß im Reaktor vor Einschalten des stationären Zulaufstromes des Reaktionsgemisches Lösungsmittel mit der erforderlichen Reaktionstemperatur und einem Monomergehalt von 0 bis 60% vorgelegt wird.

Patentanspruch:

Verfahren zum Anfahren von Massepolymerisationsreaktoren zur Herstellung von Polymerisaten aus ungesättigten Monomeren oder deren Gemischen, gegebenenfalls in Gegenwart von Elasten und/oder wenig Lösungsmittel (bis 25%), dadurch gekennzeichnet, daß im Reaktor vor Einschalten des stationären Zulaufstromes des Reaktionsgemisches Lösungsmittel mit einem Monomergehalt von 0 bis 60% und in bekannter Weise mit Reaktionstemperatur vorgelegt werden.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Anfahren kontinuierlich betriebener Massepolymerisationsreaktoren zur Herstellung von Polymerisaten aus ungesättigten Monomeren oder deren Gemischen, gegebenenfalls in Gegenwart von Elasten und/oder wenig Lösungsmittel.

Charakteristik des bekannten Standes der Technik

Bei der Herstellung von Massepolymerisaten, gegebenenfalls unter Zusatz von wenig Lösungsmittel und/oder Elasten, sind verschiedene Verfahren der Wärmeabführung bekannt. Es ist bekannt, daß durch Siedekühlung die Abführung der Reaktionswärme gut beherrscht wird. Dieses Verfahren ist aufwendig und störanfällig, da der Reaktorinnendruck variiert werden muß. Außerdem bereitet das Vermischen des Kondensats mit der hochviskosen Reaktionsmasse erhebliche Probleme, so daß im Reaktor Temperaturgradienten und Konzentrationsgradienten auftreten und die Produkteigenschaften verschlechtert werden.

Es sind auch Verfahren bekannt, bei denen ein beträchtlicher Anteil der Reaktionswärme durch Konvektion mit dem heißen Ablaufstrom abgeführt wird. Auch Verfahren mit gekühltem Zulauf des Reaktionsgemisches (Halbkontinuierlich oder vollkontinuierlich) sind bekannt. Mit diesem Verfahren kann meist nur ein Teil der Reaktionswärme abgeführt werden. Es sind auch apparative Lösungen bekannt, bei denen große Kühlflächen im Reaktor installiert wurden. Solche Konstruktionen sind aufwendig. Außerdem kann es leicht zu Toträumen im Reaktor kommen.

Es ist auch bekannt, daß die Reaktionsmasse über außerhalb des Reaktors zusätzlich angeordnete Wärmetauscher gepumpt wird. Auch solche Verfahren sind aufwendig.

Zur Untersetzung der angeführten technischen Lösungen seien folgende Patente genannt:

1. das Patent DE-OS 2117364. Hier wird ein Verfahren beschrieben, bei dem mittels Siedekühlung die Polymerisationstemperatur geregelt werden kann. Dabei wird die pro Zeiteinheit abgeführte Wärmemenge durch eine Änderung der Wärmeaustauscherfläche geregelt. Die Wärmeabfuhr geschieht durch Kondensation der verdampften Monomeren außerhalb des Reaktionsraumes. Die Kondensationszone enthält Inertgas. Die Regelung der abgeführten Wärmemenge erfolgt durch die Änderung der Inertgasmenge.
2. das Patent DE-OS 2240294. Hier wird aus dem Reaktor die Reaktionswärme kontinuierlich durch Verdampfung in einer ausreichenden Geschwindigkeit oder ein Teil der Reaktionswärme durch Dosierung eines unterkühlten Zulaufgemisches entfernt.
3. das Patent US-PS 3679651. Es wird ein Verfahren zur Massepolymerisation für Styren und Comonomere mit wenig Lösungsmittel in vier Reaktorstufen bei gleicher Temperatur beschrieben. Dabei werden Reaktoren verwendet, die ein kühlabares Einsteckrohr besitzen. Im äußeren Ringraum sind Rohrbündelwärmeaustauscher untergebracht. Die Bildung von stagnierenden Strömungszonen, insbesondere im Rückförderungsraum zwischen Reaktormantel und Leitrohr, kann in diesem Reaktortyp nicht völlig vermieden werden.
4. das Patent DD-PS 205171. Es wird ein Verfahren zum Anfahren und Umfahren kontinuierlicher Polymerisationsprozesse zur Herstellung von Polymerisaten in Masse oder in Gegenwart von Lösungsmitteln in einzelnen oder in mehreren verschalteten Polymerisationsreaktoren beschrieben. Dabei werden die Reaktoren einer kontinuierlich betriebenen Polymerisationsanlage schnell entleert und die Polymerisation in den voneinander getrennten und entleerten Reaktoren unter veränderten und für jeden Reaktor verschiedenen Reaktionsbedingungen halbkontinuierlich oder diskontinuierlich so geführt, daß die für den jeweiligen neuen stationären Zustand charakteristischen Reaktionsbedingungen, molekularen Strukturen und Qualitäten der Polymeren sowie die für eine dazugehörige kontinuierliche Betriebsweise notwendige Füllhöhe in jedem einzelnen Reaktor zeitgleich erreicht werden. Sodann werden die Reaktoren zusammengeschaltet und die Polymerisation kontinuierlich fortgesetzt. Bei dieser Variante des Anfahrens von Polymerisationsreaktoren kann nicht ausgeschlossen werden, daß während der Anfahrperiode Zustände in den Reaktoren entstehen, bei denen aufgrund hoher Monomerkonzentrationen und daraus resultierender hoher Reaktionsgeschwindigkeiten eine sichere wärmetechnische Beherrschung des Polymerisationsprozesses nicht gegeben ist.

Spezielle Lösungen zur Beherrschung der Wärmeabfuhr im Anfahrzustand bei Polymerisationsreaktoren, die über die beschriebenen Verfahren im stationären Zustand hinausgehen, sind in der Fachliteratur nicht beschrieben.

Ziel der Erfindung

Das Ziel der Erfindung besteht darin, das Anfahren von Massepolymerisationsreaktoren zur Herstellung von Polymerisaten aus ungesättigten Monomeren oder deren Gemischen, gegebenenfalls in Gegenwart von Elasten und/oder wenig Lösungsmittel so zu gestalten, daß die wärmetechnische Beherrschbarkeit des Polymerisationsprozesses gewährleistet ist.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, die Polymerisationstechnologie für die Polymerisation von ungesättigten Monomeren oder deren Gemischen, gegebenenfalls in Gegenwart von Elasten und/oder wenig Lösungsmittel, dahingehend zu verbessern, daß die beim Anfahren auftretende kritische Phase durch geeignete Maßnahmen und Anfahrstrategien abgebaut wird. Diese kritische Phase ist dadurch bedingt, daß beim Füllen des Reaktors mit dem zu dosierenden Reaktionsgemisch, Einschalten des Dosierstromes und Aufheizen der Reaktionsmasse über das Temperiersystem Betriebszustände mit gleichzeitig hohen Monomerkonzentrationen und Temperaturen auftreten. Die dadurch bedingte hohe Reaktionsgeschwindigkeit führt leicht zum Durchgehen der Reaktion, da die freiwerdende Reaktionswärme nicht abgeführt werden kann.

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß im Reaktor vor Einschalten des stationären Zulaufstromes des Reaktionsgemisches Lösungsmittel mit der erforderlichen Reaktionstemperatur und einem Monomergehalt von 0 bis 60% vorgelegt wird.

Durch die erfindungsgemäßen Maßnahmen werden wesentlich niedrigere Polymerisationsgeschwindigkeiten und damit Reaktionswärmen erzielt als das beim üblichen Anfahren der Fall ist. Dadurch ist die wärmetechnische Beherrschbarkeit des Polymerisationsprozesses auch in der Anfahrphase vollständig gewährleistet.

Ausführungsbeispiele

Die Erfindung soll nachstehend an zwei Beispielen näher erläutert werden.

Als Reaktor wurde der im Patent DD-WP 144064 beschriebene Schneckenreaktor eingesetzt.

Beispiel 1

Der Reaktor wird mit azeotropem Gemisch aus Styren und Acrylnitril gefüllt. Durch das Temperiersystem wird der Reaktor auf etwa 130°C aufgeheizt. Nun wird ein azeotropes Acrylnitril/Styren-Gemisch kontinuierlich so zudosiert, daß die mittlere Verweilzeit 0,4 h beträgt. Es wird dabei weiter geheizt, bis die geforderte Reaktionstemperatur von 170°C etwa erreicht ist. Bereits bei einer Temperatur von 150°C beginnt das Durchgehen der Reaktion, obwohl der Reaktor nun stark gekühlt wird.

Beispiel 2

Hier werden die gleichen Versuchparameter des 1. Beispiels angestrebt.

In den Polymerisationsreaktor wird Toluol als Lösungsmittel vorgelegt und unter Rühren auf 170°C durch das Temperiersystem aufgeheizt. Sobald diese Temperatur erreicht ist, wird ein azeotropes Acrylnitril/Styren-Gemisch kontinuierlich zudosiert. Das Lösungsmittel wird aus dem Reaktor gespült und es stellt sich nach einer gewissen Zeit der stationäre Zustand ein. Es konnte ein Polymermassenbruch von 47% gemessen werden. Über das Heiz-Kühl-System ließ sich die Temperatur von 170°C leicht halten.