



(12) Ausschließungspatent

(11) DD 290 991 A7

Erteilt gemäß § 18 Absatz 2
Patentgesetz der DDR
vom 27. 10. 1983
in Übereinstimmung mit den entsprechenden
Festlegungen im Einigungsvertrag

5(51) C 08 F 2/02

DEUTSCHES PATENTAMT

(21) DD C 08 F / 293 033 8 (22) 29.07.86 (45) 20.06.91

(71) siehe (73)

(72) Lazer, Ingolf, Dr. Dipl.-Ing.; Hamann, Bernd, Dr. Dipl.-Chem.; Jantzen, Herbert, Dipl.-Chem.; Kaltwasser, Hans, Dr. Dipl.-Chem.; Walther, Wolfgang, Dipl.-Ing.; Rauchstein, Klaus-Dieter, Dr. Dipl.-Ing.; Kamenz, Gerhard, Dipl.-Ing.; Leder, Hansjoachim, Dipl.-Ing.; Weickert, Günter, Dr. Dipl.-Ing., DE

(73) Buna AG, O - 4212 Schkopau, DE

(74) siehe (73)

(54) **Verfahren zum Betreiben von Polymerisationsreaktoren**

(57) Es wird ein Verfahren zum Betreiben von Hochleistungsreaktoren nach der kontinuierlichen Massepolymerisations-Technologie zur Herstellung von Styren-Polymerisaten mit erhöhten Raum-Zeit-Ausbeuten, verbesserten Produktqualitäten und erhöhter Betriebssicherheit beansprucht, bei dem dem monomerhaltigen Einsatzgemisch 0,1 bis 2,0 Ma-% Wasser, bezogen auf das Einsatzgemisch bei definierten Druckverhältnissen kontinuierlich oder in gesteuerten Intervallen zudosiert werden.

Patentanspruch:

Verfahren zum Betreiben von Polymerisationsreaktoren zur Herstellung von Polystyren oder Co- und Pfpfropfpolymerisaten des Styrens nach der Massepolymerisations-Technologie unter Verwendung intensiv durchmischter, gefluteter Polymerisationsreaktoren, **gekennzeichnet dadurch**, daß in das monomerenhaltige Einsatzgemisch 0,1 bis 2,0 Gew.-% Wasser, bezogen auf Einsatzgemisch bei einem Druck, der unter Reaktionsbedingungen oberhalb des Dampfdruckes des wasserfreien aber unterhalb des Dampfdruckes des wasserbeladenen Reaktionsgemisches liegt, kontinuierlich oder in gesteuerten Intervallen eindosiert wird.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Betreiben von Polymerisationsreaktoren zur Herstellung von hochviskosen Polymerisaten, wie das z. B. bei der Masse- bzw. Lösungspolymerisation von Polystyren und styrenhaltigen Co- und Pfpfropfpolymerisaten der Fall ist.

Charakteristik der bekannten Lösungen

Es ist bekannt, daß beim Betreiben von Polymerisationsreaktoren mit hochviskosen Reaktionsmedien die Beherrschung der Wärmeabfuhr aufgrund der produktbedingten schlechten Wärmeübertragungsverhältnisse besonders schwierig ist. Zur Lösung dieses Problems sind eine Reihe von Verfahren bekannt. So ist es bekannt, den Reaktor über den Reaktormantel einschließlich spezieller Einbauten mit und ohne Schabern der Kühlflächen zu kühlen (DE-OS 1 155 246, US-PS 3 513 145, US-PS 4 007 016). Die Grenzen dieser Methoden liegen jedoch selbst bei Einsatz extrem wandgängiger Rührer dort, wo produktbedingt aufgrund der Viskosität und/oder der Wandbelagbildung der Wärmeübergang an die Kühlflächen so schlecht ist, daß die durch den Rührer eingetragene Leistung in der Größenordnung der pro Zeiteinheit abführbaren Wärmemenge liegt.

Weiterhin wurde beschrieben, den Reaktorzulauf zu kühlen (DE-OS 3 027 607). Diese Lösung ist jedoch uneffektiv, da die dadurch zusätzlich abführbare Wärmemenge nur der entspricht, die bei der Kühlung dem Zulauf entzogen wird. Diese ist aber im Vergleich mit der Reaktionswärme sehr gering. Der Einsatz von Außenkühlern, die von der Reaktionsmasse im Kreislauf durchströmt werden, hat den Nachteil, daß wegen der Viskosität der Reaktionsmasse laminare Strömungsverhältnisse vorliegen, die bei der schlechten Wärmeleitung im Produkt sehr große Kühler erfordern. Bei großen Kühlern ist aber das Volumen in den Kühlern nicht mehr klein gegen das Reaktorvolumen, so daß es zu Inhomogenitäten im Produkt kommt, was sich nachteilig auf die Produktqualität auswirkt. Ein weiteres Verfahren, die Wärmeabfuhr zu verbessern, stellt die Verdampfungskühlung dar. Sie hat jedoch eine Reihe wesentlicher Nachteile. So ist eine Polymerisation der kondensierten Monomeren im Kondensator nicht mit Sicherheit auszuschließen. Dies führt jedoch zu Produkt- und Produktionsbeeinträchtigungen. Das größte Problem stellt jedoch das Einmischen der in den Reaktor zurücklaufenden Monomeren in die hochviskose Reaktionsmasse dar. Die dabei auftretenden Konzentrations- und Temperaturgradienten beeinflussen die Produktqualität in starkem Maße. Noch größer sind die Nachteile bei Monomergemischen, da es dabei aufgrund der Dampfdruckunterschiede der Monomeren zu Konzentrationsdifferenzen zwischen Reaktionsmasse, Dampfphase und kondensierten Monomeren kommt, was neben den Auswirkungen auf Molekulargewicht und Molekulargewichtsverteilung auch die chemische Uneinheitlichkeit negativ beeinflusst.

Es ist außerdem bekannt, zur Temperaturregelung exothermer Rührkesselreaktoren zeitweise kalte chemisch inerte Stoffe, wie Lösungsmittel und/oder Wasser in Mengen von 2–30% des Einsatzgemisches einzuspeisen. Der Reaktor wird dabei mit einem Druck betrieben, der immer oberhalb des Dampfdruckes der im Reaktor vorliegenden Reaktionsmasse liegt. Der Nachteil dieser Verfahrensweise besteht darin, daß die zur Kühlung zugeführten Substanzen in einer getrennten Verfahrensstufe abgetrennt werden müssen, was mit einem zusätzlichen Aufwand verbunden ist.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist es, das Betreiben von Hochleistungsreaktoren zur Herstellung von Polystyren oder Co- und Pfpfropfpolymeren des Styrens mit erhöhter Raum-Zeit-Ausbeute und verbesserten Produktqualitäten bei Anwendung der Massepolymerisations-Technologie zu ermöglichen.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Die technische Aufgabe

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zum Betreiben von Polymerisationsreaktoren zu entwickeln, welches es gestattet, Massepolymerisationsreaktoren in bezug auf Wärmeabfuhr bei erhöhten Reaktionsgeschwindigkeiten und Durchsatz, verbesserter Produktqualität und verringerter Viskosität der Reaktionsmasse sicher zu betreiben.

Merkmale der Erfindung

Die Aufgabe wird erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß in das monomerenhaltige Einsatzgemisch 0,1–2,0 Ma.-% Wasser, bezogen auf Einsatzgemisch, bei einem Druck, der unter Reaktionsbedingungen oberhalb des Dampfdruckes des wasserfreien aber unterhalb des Dampfdruckes des wasserbeladenen Reaktionsgemisches liegt, kontinuierlich oder in gesteuerten Intervallen eindosiert wird.

Dadurch kommt es zu einer partiellen Verdampfung des Wassers und der Monomeren, wobei der Reaktionsmasse die entsprechende Verdampfungswärme entzogen wird. Dabei kommt es nicht wie bei der Verdampfungskühlung zu einer Phasentrennung, sondern es bildet sich ein sehr feinporiger, stabiler Schaum. Dies führt wiederum zu einer drastischen Senkung der Viskosität der Reaktionsmasse und damit der eingetragenen Rührleistung, was sich günstig auf die Durchmischungs- und Wärmeübertragungsverhältnisse im Reaktor auswirkt.

Das erfindungsgemäße Verfahren gestattet eine genaue Einhaltung der Reaktionsbedingungen und eine besonders einheitliche Temperatur der Reaktionsmasse auch bei hohen Reaktionsgeschwindigkeiten und hohen Polymermassenbrüchen der Reaktionsmasse. Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren herstellbaren Polymeren besitzen eine hohe strukturelle Einheitlichkeit bezüglich der chemischen Verteilung und der Molmassen-Verteilung.

Ausführungsbeispiele**Beispiel 1**

In einem geflutet betriebenen Reaktor, der mit einem gut mischenden Wendelrührer ausgerüstet ist, wurde ein Gemisch aus 27% Acrylnitril und 73% Styren ohne Zusatz von Initiatoren, Kettenlängenreglern, Lösungsmittel und anderer Zusatzstoffe kontinuierlich unter folgenden Bedingungen polymerisiert:

Reaktionstemperatur:	178 °C
Reaktordruck:	1,2 MPa
Monomermassenstrom/Reaktorvolumen:	$2,2 \text{ kg h}^{-1} \text{ l}^{-1}$

Dabei wurden folgende Größen gemessen:

Polymermassenbruch:	0,66
Verhältnis Acrylnitril/Styren im Polymeren	27/73
Schmelzindex:	$20 \text{ gmin}^{-1} (200 \text{ °C})$
dissipierte Rührleistung:	55 WI^{-1}
notwendige Kühlmediumtemperatur:	40 °C
Schlagbiegefestigkeit:	26 kJ/m^2

Beispiel 2

Unter den gleichen Bedingungen wie im Beispiel 1 wird dem Einsatzgemisch erfindungsgemäß Wasser im Verhältnis Massenstrom Wasser zu Monomermassenstrom von 0,02 zugesetzt.

Dabei wurden folgende Größen gemessen:

Polymermassenbruch:	0,6
Verhältnis Acrylnitril/Styren im Polymeren:	27/73
Schmelzindex:	$22 \text{ gmin}^{-1} (200 \text{ °C})$
Schlagbiegefestigkeit:	$29,6 \text{ kJ/m}^2$
dissipierte Rührleistung:	10 WI^{-1}
notwendige Kühlmediumtemperatur:	150 °C

Das Beispiel zeigt bei nicht signifikant veränderten mechanischen Eigenschaften und gleicher chemischer Zusammensetzung des Polymeren neben einer beträchtlichen Verringerung der dissipierten Rührleistung eine wesentliche Vergrößerung der Kühlreserve des Reaktors, was für das sichere Betreiben des Reaktors von ausschlaggebender Bedeutung ist.

Beispiel 3

Im gleichen Reaktor wie in Beispiel 1 wird bei einer Temperatur von 180 °C, einem Polymermassenbruch von 0,75, einem Reaktordruck von 1,2 MPa und einem Acrylnitril-Styren-Verhältnis von 27/73 kontinuierlich polymerisiert. Dabei wird im ersten Versuch dem Monomergemisch 10% Ethylbenzen und im zweiten Versuch 1%-Wasser jeweils bezogen auf die Einsatzmenge zugegeben. Im stationären Betrieb wurden folgende Größen gemessen bzw. ermittelt.

		10% Lösungsmittel	1% Wasser
Raum-Zeit-Ausbeute	kg/h l	0,31	1,23
K-Wert		44,2	60,4
Schmelzindex	g/10 min	117	22
Schlagbiegefestigkeit	kJ/m^2	11,8	29,0
Kerbschlagbiegefestigkeit	kJ/m^2	0,76	1,51
Uneinheitlichkeit		1,55	1,43
Acrylnitril-Styren-Verhältnis im Polymeren		27/73	27/73