

(19) BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

# PATENTCHRIFT



(12) Ausschließungspatent

(11) **DD 292 655 A5**

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1  
Patentgesetz der DDR  
vom 27. 10. 1983  
in Übereinstimmung mit den entsprechenden  
Festlegungen im Einigungsvertrag

5(51) C 08 F 2/02  
C 08 F 2/04

**DEUTSCHES PATENTAMT**

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

---

(21) DD C 08 F / 293 039 5                      (22) 29.07.86 \                      (44) 08.08.91

---

(71) BUNA AG, O - 4212 Schkopau, DE

(72) Weickert, Günter, Dr. Dipl.-Ing.; Hänisch, Wilfried, Dr. Dipl.-Ing.; Rauchstein, Klaus-Dieter, Dr. Dipl.-Ing.; Hamann, Bernd, Dr. Dipl.-Chem.; Damert, Klaus, Dr. Dipl.-Ing.; Henke, Gerhard; Lazer, Ingolf, Dr. Dipl.-Ing.; Rick, Ute, Dr. Dipl. Chem., DE

(73) BUNA AG, O - 4212 Schkopau; IHS Köthen, O - 4370 Köthen, DE

---

**(54) Verfahren zum Einmischen von flüssigen Monomeren**

---

(57) Es wird ein Verfahren zum Betreiben von Hochleistungsreaktoren nach der kontinuierlichen Massepolymerisationstechnologie zur Herstellung von Styrenpolymerisaten mit erhöhter Raum-Zeit-Ausbeute, verbesserten Produkteigenschaften und erhöhter Betriebssicherheit beschrieben, bei dem die Zumischung des Zulaufgemisches in Form dünner Schlieren in axialer Richtung eines Rückstromkanales, der Bestandteil des inneren Kreislaufes der Reaktionsmasse ist, verteilt über dem Querschnitt des Rückstromkanals erfolgt.

ISSN 0433-6461

4 Seiten

**Erfindungsanspruch:**

1. Verfahren zum Einmischen von flüssigen Monomeren in geflutete Polymerisationsreaktoren, die mit einem Rückstromkanal ausgerüstet sind und zur kontinuierlichen Masse- oder Lösungspolymerisation von ungesättigten Monomeren, gegebenenfalls in Gegenwart von Elasten, eingesetzt werden, **dadurch gekennzeichnet**, daß der die Monomeren enthaltende niedrigviskose Zulauf durch eine oder mehrere Einspeisungsöffnungen so in die Anfangszone des Rückstromkanales gefördert wird, daß der äquivalente Durchmesser  $d_1$  gemäß

$$d_1 = \frac{F_{RS}}{\varphi \sum_i U_i}$$

- ( $\sum_i U_i$ ): Umfang aller Einspeisungsöffnungen an der Zulaufstelle in die Reaktionsmasse  
 $\varphi$ : Volumenstrom im Rückstromkanal dividiert durch den zulaufenden Volumenstrom [Kreislaufverhältnis]  
 $F_{RS}$ : Querschnittsfläche des Rückstromkanales)

einen Wert von 2 cm nicht überschreitet und der äquivalente Durchmesser  $d_2$  gemäß

$$d_2 = \sqrt{\frac{4F_{RS}}{\pi \varphi}}$$

einen Wert von 10 cm nicht übersteigt und der von den Einspeisungsöffnungen beanspruchte Strömungsquerschnitt im Rückstromkanal weniger als  $20\varphi$  (in %) (aber maximal 95%) der gesamten Querschnittsfläche des Rückstromkanales beträgt.

Hierzu 1 Seite Zeichnungen

**Anwendungsgebiet der Erfindung**

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Einmischen von flüssigen Monomeren in geflutete Polymerisationsreaktoren, die mit einem Rückstromkanal ausgerüstet sind und zur kontinuierlichen Masse- oder Lösungspolymerisation von ungesättigten Monomeren, gegebenenfalls in Gegenwart von Elasten, eingesetzt werden.

**Charakteristik des bekannten Standes der Technik**

Bei der kontinuierlichen Masse- oder Lösungspolymerisation ungesättigter Monomere wie Styren,  $\alpha$ -Methylstyren, Acrylaten usw. ist es erforderlich, laufend niedrigviskose Monomere in die hochviskose Reaktionsmasse einzuspeisen und einzumischen. Dabei ist wesentlich, daß neben einer verbesserten Abfuhr der Reaktionswärme (durch den im allgemeinen kälteren Zulauf) eine Erhöhung der Homogenität der Reaktionsmasse erreicht wird, um die Qualität der polymeren Produkte, charakterisiert durch ihre Molmassenverteilung, ihre chemische Verteilung usw., zu verbessern.

Es ist bekannt, zu diesem Zweck Rührkesselreaktoren mit Schneckenrührern und Leitrohr bzw. mit Wendelrührer und Hohlwelle einzusetzen (GB-PS 1239943, 146 163; DD-PS 144064 und US 4007016).

Die Zufuhr des Monomeren erfolgt dabei direkt in die Reaktionsmasse innerhalb oder außerhalb des Rückstromkanales. Der Nachteil dieser Verfahrensweise besteht darin, daß das Einmischen des oder der niedrigviskosen Monomeren in die hochviskose Reaktionsmischung nicht schnell genug erfolgt und/oder darin, daß sich an den Wärmeübergangsflächen ein relativ kalter Monomerfilm bildet. Da die Kühlmitteltemperatur im allgemeinen oberhalb der Temperatur liegt, mit der die Monomeren eingespeist werden, erfolgt eine teilweise Aufheizung des Monomerfilms durch das Kühlmedium. Das führt dazu, daß die mögliche Reaktorleistung nicht ausgenutzt werden kann, weil die Abführung der anfallenden Reaktionswärme beeinträchtigt wird. Gleichzeitig wird die Homogenität der Reaktionsmasse verringert.

Es ist auch bekannt, Reaktoren mit Rückstromkanälen einzusetzen, in denen statische Mischer angebracht sind. Der Monomereintrag erfolgt dabei in einen Rückstromkanal, so daß die Filmbildung auf den Wärmeaustauschflächen vermieden wird (DD-PS 211 791).

Der Nachteil dieser Verfahrensweise besteht darin, daß durch die statischen Mischer der Druckverlust im inneren Kreislauf des Reaktors erhöht und die Beseitigung von eventuellen Wandansätzen erschwert werden. Infolge des größeren Druckverlustes verringert sich Durchmischung und Wärmeabführung mit allen nachteiligen Folgen für die Produktqualität, wenn die Rührerleistung nicht wesentlich erhöht wird. Eine Erhöhung der Rührerleistung bedeutet aber zusätzlichen Eintrag von Energie, die über die Wärmeaustauschflächen wieder abgeführt werden muß.

**Ziel der Erfindung**

Es ist das Ziel der Erfindung, die Leistungsfähigkeit von mit Rückstromkanälen versehenen Reaktoren zur kontinuierlichen Masse- oder Lösungspolymerisation von ungesättigten Monomeren, gegebenenfalls in Gegenwart von Elasten, zu verbessern.

**Darlegung des Wesens der Erfindung**

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zum Einmischen von niedrigviskosen Monomeren in die hochviskose Reaktionsmasse bei der Masse oder Lösungspolymerisation ungesättigter Monomere, gegebenenfalls in Gegenwart von Elasten, zu entwickeln, das es unter Verwendung bekannter, mit Rückstromkanälen versehener Rührkesselreaktoren gestattet, bei Erhöhung der Reaktorleistung die Wärmeabfuhr zu gewährleisten und bei gleichzeitiger Erhöhung der Homogenität der Reaktionsmasse zu qualitativ verbesserten Polymerisaten zu gelangen.

Die Aufgabe wird erfindungsgemäß gelöst, indem der die Monomeren enthaltende niedrigviskose Zulauf durch eine oder mehrere Einspeisungsöffnungen so in die Anfangszone des Rückstromkanals gefördert wird, daß der äquivalente Durchmesser  $d_1$  gemäß

$$d_1 = \frac{F_{RS}}{\varphi \sum_i U_i}$$

$(\sum_i U_i)$ : Umfang aller Einspeisungsflächen an der Zulaufstelle in der Reaktionsmasse

$\varphi$ : Volumenstrom im Rückstromkanal dividiert durch den zulaufenden Volumenstrom [Kreislaufverhältnis]

$F_{RS}$ : Querschnittsfläche des Rückstromkanals)

einen Wert von 2 cm nicht überschreitet und der äquivalente Durchmesser  $d_2$  gemäß

$$D_2 = \sqrt{\frac{4F_{RS}}{\pi \varphi}}$$

einen Wert von 10 cm nicht übersteigt und der von den Einspeisungsöffnungen beanspruchte Strömungsquerschnitt im Rückstromkanal weniger als 20% (in %) aber maximal 95% der gesamten Querschnittsfläche des Rückstromkanals beträgt. Dadurch werden insbesondere folgende Vorteile erreicht: Das Volumen der monomerreichen eingespeisten Mischung im Reaktor (Schlieren) bleibt klein gegen das Volumen der gesamten Reaktionsmasse, d. h., der Anteil des Polymeren, der in diesem Bereich des Reaktors mit vergleichsweise hoher Polymerisationsgeschwindigkeit erzeugt wird und zu vom Mittelwert abweichenden Eigenschaften (Molmassenverteilung usw.) führt, ist gering. Des Weiteren wird die Reaktionsmasse maximal mit dem kalten Monomerstrom gekühlt und hierdurch die Reaktorleistung erhöht. Hinzu kommt, daß keine großen Volumenelemente zugelassen werden, die durch hohe Monomerkonzentrationen und hohe Temperaturen, d. h. durch extrem hohe Polymerisationsgeschwindigkeiten, charakterisiert sind und als „Glühnester“ Ausgangspunkte für das „Durchgehen“ der Reaktoren darstellen könnten.

**Ausführungsbeispiel**

Die Erfindung soll nachstehend in einem Ausführungsbeispiel näher erläutert werden. Fig. 1 zeigt einen gefluteten kontinuierlich betriebenen Rührkesselreaktor 1 mit Hohlwellen-Wendel-Rührer 2 mit außenliegender Wendel 3 und der erfindungsgemäßen Zuführung der Monomeren über den Stutzen 4 und die Schlitzdüse 5, die den Monomerzustrom über den Querschnitt des Rückstromkanals 6 verteilt. Die Reaktionsmasse verläßt den Reaktor durch den Stutzen 7. Der Hohlwellen-Wendelrührer fördert die Reaktionsmasse aufwärts, so daß der Rückstromkanal abwärts durchströmt wird.

Mit der dargestellten Anordnung werden die Monomeren in axialer Richtung des Rückstromkanals 6 als Doppelwendel-Film verteilt, mit der Reaktionsmasse nach unten gefördert und an den Umlenkstellen, d. h. an den Übergängen Rückstromkanal-Außenraum und Außenraum-Rückstromkanal, intensiv mit der Reaktionsmasse vermischt, sofern nicht bereits beim einmaligen Durchströmen des Rückstromkanals infolge von Diffusionsprozessen eine Auflösung der Monomerschlieren erfolgt.

Bei einem Rückstromkanalquerschnitt von  $F_{RS} = 80 \text{ cm}^2$  und einem Schlitzdüsenumfang von  $U = 4,5 \text{ cm}$  wurden unter den Bedingungen

- Reaktionstemperatur: 180°C
- Rührleistungseintrag: 55 kW m<sup>-3</sup>
- Rührerdrehzahl: 90 min<sup>-1</sup>
- Polymermassenbruch: 0,58,

bei denen ein Kreislaufverhältnis von ca.  $\varphi = 80$  erreicht werden konnte, die äquivalenten Durchmesser  $d_1 = 0,2 \text{ cm}$ ;  $d_2 = 1,1 \text{ cm}$  und ein Flächenanteil der Zulauföffnung von ca. 6,3% erfindungsgemäß erhalten. Die Temperaturunterschiede zwischen Reaktorboden und Reaktordeckel (in der Reaktionsmasse) betragen weniger als 0,5 K bei einer Raum-Zeit-Ausbeute von 2900 kg Polymeres je Stunde und Kubikmeter Reaktionsvolumen. Die Uneinheitlichkeit der Molmassenverteilung wurde zu 2,05 bestimmt, d. h., die Molmassenverteilung des Produktes war eng.

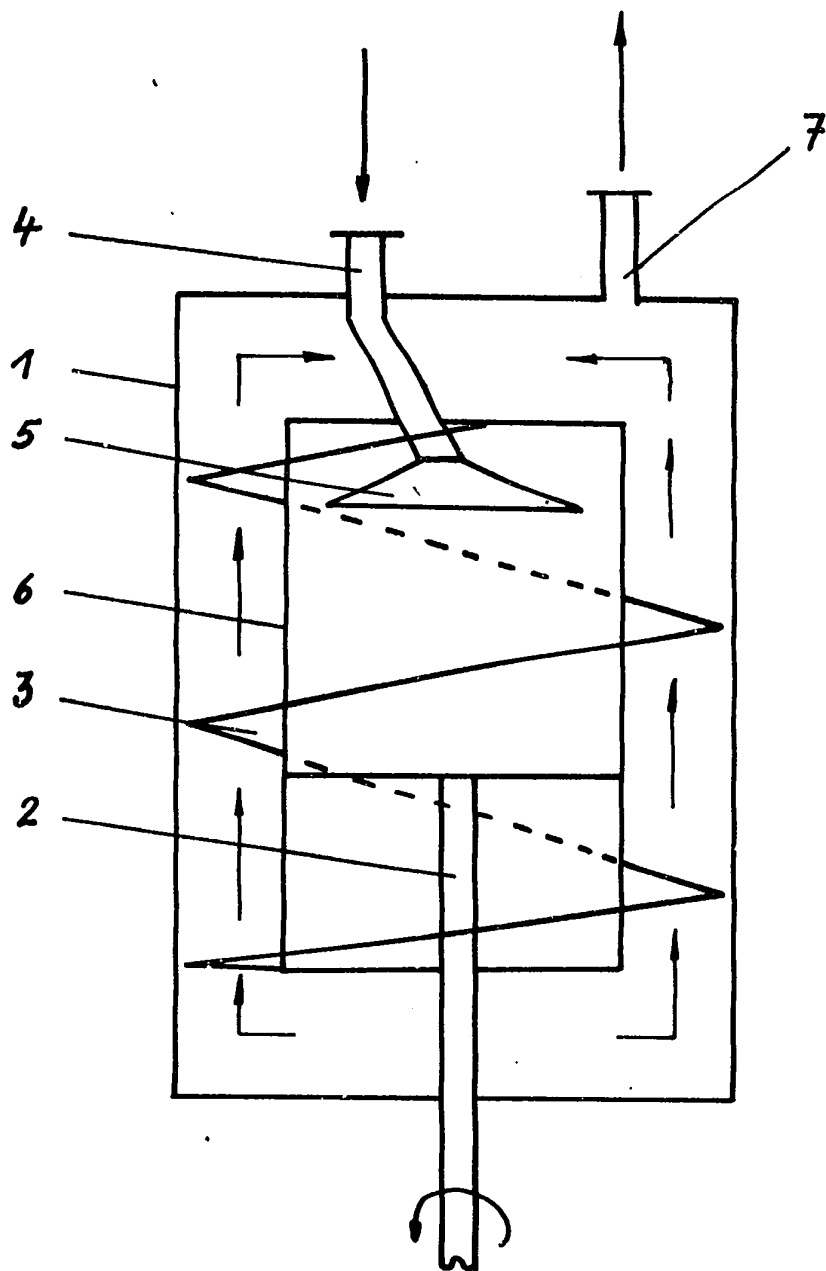


Fig. 1