



(12) Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

(19) **DD** (11) **215 789 A1**

3(51) C 08 F 2/02

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) WP C 08 F / 251 461 2

(22) 31.05.83

(44) 21.11.84

(71) Ingenieurhochschule Köthen, 4370 Köthen, Bernburger Straße 52–57, DD

(72) Thiele, Reiner, Prof. Dr. rer. nat. habil.; Weickert, Günter, Doz. Dr. sc. techn.; Hänisch, Wilfried, Dipl.-Ing.; Polte, Reinhard, Dipl.-Ing.; Kraft, Hartmut; Gora, Georg, DD

(54) Verfahren zum Anfahren von Massepolymerisationsreaktoren

(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 Anwendung der Erfindung werden wesentlich niedrigere Polymerisationsgeschwindigkeiten und damit Reaktionswärmen 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. Alternativ kann auch ein Monomer/Lösungsmittel-Gemisch mit einem Lösungsmittelanteil von 5 bis 90 % diskontinuierlich an- oder durchpolymerisiert werden.

Titel der Erfindung

Verfahren zum Anfahren von Massepolymerisationsreaktoren

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 der bekannten technischen Lösungen

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 genannten technischen Lösungen seien genannt:

1. das Patent OS 2117364 BRD. Hier wird ein Verfahren beschrieben, indem mittels Siedekühlung die Polymerisationstemperatur abgeführt werden kann. Dabei wird die pro Zeiteinheit abgeführte Wärmemenge durch eine Änderung der Wärmetauscherfläche geregelt, wobei diese Regelung über den Druck durch die Polymerisationstemperatur erfolgt. 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 OS 2240294. Hier wird aus dem Reaktor die Reaktionswärme durch Verdampfung kontinuierlich in einer ausreichenden Geschwindigkeit oder ein Teil der Reaktionswärme durch Dosierung eines unterkühlten Zulaufgemisches entfernt.
3. das Patent US 3679651: Es wird ein Verfahren zur Massepolymerisation für Styren und Comonomere mit wenig Lösungsmittel in 4 Reaktorstufen mit gleicher Temperatur beschrieben. Dabei werden Reaktoren verwendet, die ein kühlbares Einsteckrohr besitzen sowie die Förderung mit einer inneren Schnecke realisiert wird. Im äußeren Ringraum sind Rohrbündelwärmetauscher untergebracht. In diesem Reaktortyp werden hohe Umsätze erreicht, ohne daß die Bildung stagnierender Strömungszonen, insbesondere im Rückförderungsraum zwischen Reaktormantel und Leitrohr, völlig vermieden werden kann.

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

Ziel der Erfindung

Das Ziel der Erfindung besteht darin, 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.

Darlegung des Wesens der Erfindung

- Die technische Aufgabe

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zum 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.

-Merkmale der Erfindung

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß im Reaktor vor Einschalten des stationären Zulaufstromes des Reaktionsgemisches entweder Lösungsmittel mit der erforderlichen Reaktionstemperatur und einem Monomergehalt von 0 bis 60 % vorgelegt oder ein Monomer/Lösungsmittel-Gemisch mit einem Lösungsmittelanteil von 5 bis 90 % diskontinuierlich an- oder durchpolymerisiert wird. Zur Gewährleistung einer möglichst kurzen Anfahrperiode ist es zweckmäßig, den Massenanteil der Monomeren und gegebenenfalls des Elasts im diskontinuierlich polymerisierten Monomer/Lösungsmittel-Gemisch so zu wählen, daß er dem Massenanteil des Polymeren im stationären Betriebszustand entspricht.

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 voll gewährleistet.

Ausführungsbeispiele

Die Erfindung soll nachstehend an drei Ausführungsbeispielen näher erläutert werden.

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

Beispiel 1

Der Reaktor wird mit azeotropem Gemisch aus Styren-Acrylnitril gefüllt. Durch das Temperiersystem wird der Reaktor auf ca. 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 zur geforderten Reaktions-temperatur von 170°C. Bei einer Temperatur von 150°C beginnt das Durchgehen der Reaktion, obwohl der Reaktor nun stark gekühlt wird.

Beispiel 2

Hier werden die gleichen Versuchsparameter des 1. Beispiels angestrebt.

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

Beispiel 3

In den Reaktor wurden vorgelegt:

3,80 l azeotropes Acrylnitril/Styren-Gemisch

1,64 l Toluol.

Das Gemisch wurde unter Rühren aufgeheizt und bei 150°C diskontinuierlich in einer Zeit von 3 h durchpolymerisiert.

Dann wurde dieses ausreagierte Polymerisat auf die erforderliche Reaktionstemperatur von 185°C erwärmt. Nun erfolgte die Zudosierung des azeotropen Acrylnitril/Styren-Gemisches, so daß die mittlere Verweilzeit 0,58 h beträgt.

Nach Erreichen des stationären Zustandes wurde ein Polymermassenbruch von 77 % gemessen.

Erfindungsanspruch

1. 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 %), gekennzeichnet dadurch, daß im Reaktor vor Einschalten des stationären Zulaufstromes des Reaktionsgemisches Lösungsmittel mit der erforderlichen Reaktionstemperatur und einem Monomergehalt von 0 bis 60 % vorgelegt oder ein Monomer/Lösungsmittel-Gemisch mit einem Lösungsmittelanteil von 5 bis 90 % diskontinuierlich an- oder durchpolymerisiert wird.
2. Verfahren nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß der Massenanteil des Monomeren und gegebenenfalls des Elasts im diskontinuierlich polymerisierten Monomer/Lösungsmittel-Gemisch etwa gleich dem Massenanteil des Polymeren im stationären Betriebszustand ist.