



(12) Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

(19) DD (11) 240 379 A1

4(51) C 08 F 2/22  
B 01 J 19/18

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) WP C 08 F / 279 911 6

(22) 23.08.85

(44) 29.10.86

(71) Technische Hochschule „Carl Schorlemmer“ Leuna-Merseburg, 4200 Merseburg, Otto-Nuschke-Straße, DD  
(72) Weickert, Günter, Dr. sc. techn.; Rauchstein, Klaus-Dieter, Dr.-Ing.; Häußler, Gerhard, Dipl.-Chem.; Vahldieck, Jürgen, Dr. rer. nat.; Wille, Uwe, Dr.-Ing.; Walther, Wolfgang, Dipl.-Ing., DD

(54) Verfahren und Vorrichtung zur kontinuierlichen Herstellung von Polymerisaten

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren und eine Vorrichtung zur Herstellung von Polymerisaten aus ungesättigten Monomeren durch Emulsionspolymerisation, anwendbar insbesondere in der chemischen Industrie im Labor- und Produktionsbereich. Ziel der Erfindung ist die Gewährleistung und Beeinflussung von genau definierten Verweilzeitspektren bei optimalen Reaktions-, Wartungs- und Instandhaltungsbedingungen. Die diesbezügliche Aufgabe wird erfindungsgemäß dahingehend gelöst, daß das Reaktionsmedium in die unterste Kammer eines Mehrkammerreaktors mit Zentralwelle eingebracht und durch einen durch die variierbare erfindungsgemäße Vorrichtung um die Welle angeordneten Ringspalt von Kammer zu Kammer rückwirkungsfrei nach oben geführt wird, bei intensiver Durchmischung und Kühlung in jeder Kammer. Die Anzahl der Kammern variiert zwischen 2 und 100, wobei die Mediumführung von Kammer zu Kammer auch außerhalb oder zum Teil außerhalb des Ringspaltes erfolgen kann. Fig. 1

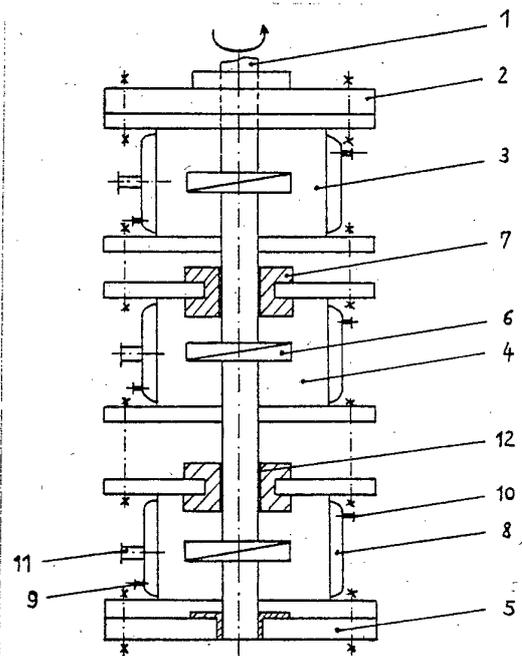


Fig. 1

#### Patentansprüche:

1. Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung von Polymerisaten aus ungesättigten Monomeren, gegebenenfalls in Gegenwart von Elasten und/oder Lösungsmitteln und/oder anderen Zusätzen, welche die mittlere Molmasse des entstehenden Polymeren regeln, durch Emulsionspolymerisation in einem Mehrkammerreaktor mit Rühr- und Kühleinrichtung, **gekennzeichnet dadurch**, daß das Reaktionsmedium in die unterste Reaktorkammer eingebracht und von Kammer zu Kammer durch einen ringförmigen Spalt zwischen den Kammern mit einer mittleren Strömungsgeschwindigkeit im Ringraum von mindestens 10 m/h von unten nach oben geführt wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, **gekennzeichnet dadurch**, daß das Reaktionsmedium in jeder Kammer intensiv durchmischt und entsprechend den Polymerisationsbedingungen variierbar gekühlt wird und daß die Produktströme außerhalb oder zum Teil außerhalb der Ringspaltöffnungen in den Anschlußdeckel/-böden zwischen den Kammern aus beliebigen Kammern in beliebige andere Kammern des Reaktors geführt werden.
3. Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens nach Anspruch 1 bis 2, bestehend aus einem geflanschten Mehrkammerreaktor mit durchgehender, gemeinsamer, zentral angetriebener und gelagerter Rührerwelle und Rührerwendeln sowie einem Kühlmantel mit Zu- und Abflußstutzen für das Kühlmedium und Medienein- und -austrittsöffnungen in jeder Kammer, **gekennzeichnet dadurch**, daß im Anschlußdeckel/-boden zwischen den Kammern (4) ringförmige Paßelemente (7) zentral um die Rührerwelle (1) angeordnet sind.
4. Vorrichtung nach Anspruch 3, **gekennzeichnet dadurch**, daß die ringförmigen Paßelemente (7) aus Teflon oder einem anderen Material, vorzugsweise dem von Reaktor oder Welle (1) gefertigt und austauschbar im Anschlußdeckel/-boden angeordnet sind und daß sie in ihrer Dimension so an die Prozeßbedingungen angepaßt sind, daß im Ringspalt (12) zwischen den Kammern (4) eine mittlere Strömungsgeschwindigkeit von mindestens 10 m/h realisiert ist.
5. Vorrichtung nach Anspruch 3 und 4, **gekennzeichnet dadurch**, daß die Anzahl der Kammern zwischen 2 und 100 variiert.

Hierzu 1 Seite Zeichnung

#### Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren und eine Vorrichtung zur kontinuierlichen Herstellung von Polymerisaten aus ungesättigten Monomeren, gegebenenfalls in Gegenwart von Elasten und/oder Lösungsmitteln und/oder anderen Zusätzen, welche die mittlere Molmasse der entstehenden Polymere beeinflussen, durch Emulsionspolymerisation, anwendbar in der chemischen sowie der Plaste und Elaste verarbeitenden Industrie sowohl im Labor- als auch im Produktionsbetrieb.

#### Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Bei der kontinuierlichen Herstellung von Emulsionspolymerisaten hat die Verweilzeitverteilung des Reaktors einen wesentlichen Einfluß auf die Produktqualität, die Reaktorleistung und auf die Stabilität des Betriebes (Gerrens: „Polymerisationstechnik“, Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie, Bd. 19, Weinheim 1981). Oft ist die Erzielung eines engen Verweilzeitspektrums, nahezu immer aber die Erzielung eines möglichst genau definierten und reproduzierbar einzustellenden Verweilzeitspektrums von besonderem Interesse, und zwar insbesondere dann, wenn große mittlere Verweilzeiten (größer 1 Stunde) und große Volumenströme aus Gründen der Ökonomie des Prozesses und wegen der Produktqualität gleichzeitig realisiert werden sollen.

Es ist bekannt, daß in Strömungsrohren ohne Einbauten enge Verweilzeitspektren erreicht werden, wenn Reynoldszahlen größer als 2 100 bzw. im vollturbulenten Bereich größer als 10 000 vorliegen. Nachteilig ist, daß hierzu kleine Strömungsquerschnitte und somit große Reaktorlängen erforderlich sind, wodurch ein hoher Druckverlust, konstruktive Probleme und Probleme bei der Reinigung des Reaktors entstehen. Hinzu kommt, daß der Stofftransport in radialer Richtung in der Regel nicht genügend intensiv ist (Higby: Verfahrenstechnik 4 (1970), 538).

Es ist weiterhin bekannt, daß bei kurzen Strömungsrohren mit großem Strömungsquerschnitt und laminarer Strömung das Verweilzeitspektrum für viele Reaktionsprozesse, insbesondere für Emulsionspolymerisationen zu breit ist (Taylor: Proc. Roy. Soc. London, 219 [1953] und 223 [1954]). Hinzu kommen vielfältige Probleme der Rückvermischung, z. B. infolge von Dichteunterschieden, Bachbildung, Wandgängigkeit, Kurzschlußströmung u. a., die zu einer weiteren Verbreiterung der Verweilzeitverteilung führen. Desgleichen haben einzelne kontinuierlich betriebene Rührkesselreaktoren (DRP 750 608, JA 7 207 451) eine sehr breite Verweilzeitverteilung.

Nachteilig ist, daß ihre Anwendung zur Emulsionspolymerisation im allgemeinen zu einer erheblichen Verschlechterung der Produktqualität infolge des Aufwachsens von zulaufenden Monomeren und infolge verstärkter Agglomerationsvorgänge führt. Dies trifft auch auf Kreislauf- bzw. Schlaufenreaktoren zu, wie sie in den Patenten CA 907 795, US 3 551 396, NL 6 900 193 beschrieben sind. Die Ausnutzung der freien Konvektion zur Gewinnung einheitlicher Partikelgrößen in Wechselwirkung von Auftrieb und Sedimentation, wie bei Suspensionspolymerisationsprozessen bekannt (DD 99 386 und NL 6 510 268) läßt sich bei

den viel kleineren Emulsionsteilchen nicht realisieren. Eine Vorpolymerisation im Masseverfahren mit anschließendem Suspendieren, mit dem Effekt der Unterdrückung von Koaleszenzprozessen, wie in US 2 694 700 und US 2 566 567 vorgeschlagen, läßt sich bei der Emulsionspolymerisation nicht realisieren, da die Zerteilung der zähen Reaktionsmassen bis zu Partikeldurchmessern kleiner 0,1 µm nur mit unvertretbarem Aufwand möglich wäre.

Es sind zahlreiche Untersuchungen bekannt, das Verweilzeitspektrum kontinuierlich durchströmter Rohrreaktoren enger zu machen

- durch Einführen einer axialen Rührerwelle mit einem oder mehreren Rührelementen mit oder ohne Einbauten — Zellar-, Mehrkammerreaktoren (Pawlowski: Chemie-Ingenieur-Technik 32 [1960] 12 und 34 [1962] 9; DE 1 116 410; DE 880 938; DD 157 954; DE 2 520 891; GB 1 064 164; NL 6510 268; DE 2 625 149; DE 1 125 175),
- Rohre mit periodischer Querschnittsverengung (Wörz: Chemie-Ingenieur-Technik 47 [1975] 24),
- Lochplatten- und Gittereinbauten in Strömungsrohren US 2 727 884; Naue u. a.: Chemische Technik 29 [1977] 9,
- Statische Mischer (DE 2 839 563; Pahl u. a. Chemie-Ingenieur-Technik 52 [1980] 4.)

Nachteilig bei allen Verfahren ist, daß sich das Verweilzeitspektrum bereits bei kleinen Störungen (z. B. Dichte- oder Qualitätsschwankungen) verändert und bei variierenden Betriebsbedingungen nicht vorausberechenbar und definiert reproduzierbar eingestellt werden kann.

Mehrstufige Schaltungen von Rührreaktoren (Reaktorkaskaden) sind prinzipiell zur Durchführung kontinuierlicher Polymerisationsprozesse geeignet (NL 6510 268; US 3 007 903; JP 115 150; JP 97 51; JP 7 018 465), sie erfordern aber einen hohen Investitions- und Betriebsaufwand. Bei ungünstigen Rezepturen kann das Problem der Wandansätze in den Verbindungsleitungen nur mit zusätzlichem Aufwand zufriedenstellend gelöst werden, z. B. mittels Inertgas (US 3 007 903), durch Kühlung auf sehr niedrige Temperaturen (JP 115 150), durch Injektion von Wasser und Reglern in die Leitungen (JP 7 018 465). Bei guter Durchmischung in jedem einzelnen Kessel derartiger Kaskaden ist das Verweilzeitspektrum zwar genau definiert und reproduzierbar einzustellen, aber der nachteilige hohe Aufwand kann zu einer verringerten ökonomischen Effektivität des Gesamtverfahrens führen.

Die Prüfung von Mehrkammerreaktoren zeigt im wesentlichen zwei Nachteile. In rührerfernen Bereichen bilden sich bei niedrigen Drehzahlen Totzonen aus, während bei hohen Drehzahlen eine starke axiale Rückvermischung und damit eine Verbreiterung der Verweilzeitverteilung festgestellt wird, Wolf: Chemische Technik 31 (1979) 11 und Prenosil: Verfahrenstechnik (Mainz), 11 (1977) 8. So haben kleine Änderungen in den Betriebsbedingungen relativ große Veränderungen der Verweilzeitverteilung zur Folge.

Eine modifizierte konstruktive Variante des Mehrkammerapparates ist ein rührerloser taktweise betriebener Mehrkammerreaktor (Rautenbach u. a. Chemie-Ingenieur-Technik 49 [1977] 2) mit Rückschlagklappen zwischen den Kammern, der sich für hohe Verweilzeiten eignet und die axiale Rückvermischung zwischen aufeinanderfolgenden Kammern praktisch völlig unterbindet. Nachteilig ist, daß ohne erzwungene konvektive Strömung der Zellen bei exothermen Prozessen nur geringe Energiemengen je Zeit- und Volumeneinheit abgeführt werden können und daß die Rückschlagklappen als bewegte Elemente im Langzeitbetrieb sehr störanfällig sind.

### Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist die Schaffung eines Verfahrens und einer Vorrichtung, die es gestatten, Emulsionspolymerisationen von ungesättigten Monomeren, gegebenenfalls in Gegenwart von Elasten und/oder Lösungsmitteln und/oder Zusätzen, die die mittlere Molmasse der entstehenden Polymere regeln, auf einfache Weise in einem genau definierten, vorgegebenen Verweilzeitspektrum bei optimalen Reaktions- und Wartungs-/Instandhaltungsbedingungen zu realisieren.

### Wesen der Erfindung

Der Erfindung liegt die technische Aufgabe zugrunde, ein Verfahren und eine Vorrichtung zu schaffen, welche die kontinuierliche Herstellung von Polymerisaten, insbesondere Emulsionspolymerisate von ungesättigten Monomeren, gegebenenfalls in Gegenwart von Elasten und/oder Lösungsmitteln und/oder anderen Zusätzen zur Regelung der mittleren Molmasse der entstehenden Polymere in einem vorgegebenen genau definierten Verweilzeitspektrum reproduzierbar für variable Betriebsbedingungen, insbesondere für große mittlere Verweilzeiten der Reaktionsmasse sowie einen guten Wärmeaustausch zwischen Reaktionsmasse und Kühlmedium, Vermeidung von Wandansätzen und einfache Möglichkeiten der Reaktorreinigung garantieren. Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß das Reaktionsmedium in die unterste Reaktorkammer eines Mehrkammerreaktors mit durchgehender und zentral bewegter Rührerwelle eingebracht und durch einen Ringspalt um die Rührerwelle im Anschlußdeckel/-boden von Kammer zu Kammer mit einer mittleren Strömungsgeschwindigkeit von mindestens 10 m/h im Ringspalt geführt wird, wobei das Medium in jeder Kammer intensiv durchmischt und variierbar gekühlt wird. Ein weiteres Kennzeichen des erfindungsgemäßen Verfahrens besteht darin, daß die Produktströme auch außerhalb oder nur zum Teil außerhalb der Ringspaltöffnungen aus beliebigen Kammern in beliebige andere Kammern entsprechend den Polymerisationsbedingungen geführt werden. Die erfindungsgemäße Vorrichtung ordnet hierzu im Anschlußdeckel/-boden zwischen den Kammern austauschbare, zentrische, ringförmige Paßelemente um die Rührerwelle an, die in ihrer Dimension so an die Prozeßbedingungen anpaßbar sind, daß die bevorzugte mittlere Strömungsgeschwindigkeit im Ringspalt von mindestens 10 m/h realisiert ist und daß größere Änderungen der Prozeßvariablen und Stoffeigenschaften zu keiner Änderung der Verweilzeitverteilung führen. Die Paßstücke können dazu entweder aus Teflon oder aus einem anderen Material, z. B. dem von Reaktor oder Welle bestehen. Die Materialauswahl und die Strömungsgeschwindigkeit im Ringraum beeinflussen dabei wesentlich das Verstopfungsverhalten durch Wandansetzungen.

### Ausführungsbeispiel

Die Erfindung soll nachstehend an einem Beispiel erläutert werden. Fig. 1 zeigt einen Mehrkammerreaktor, der erfindungsgemäß betrieben wird. Die Antriebswelle 1 wird durch die Deckelplatte 2 geführt, in der sie ebenso wie in der Bodenplatte 5 gelagert ist. Auf die Rührerwelle 1 wird das oberste der Rührelemente 6 aufgesetzt und befestigt. Die oberste Zelle 3, die wie alle anderen Zellen mit Kühlmantel 8, dem Kühlmedieeintrittsstutzen 9 und -austrittsstutzen 10 sowie einer Zwischeneinspeisungsmöglichkeit 11 ausgerüstet ist, wird über die Rührerwelle geschoben und an den Deckel 2 angeflanscht. Danach werden uniform aufgebaute Zellen 4, die im Unterschied zur oberen Zelle 3 je ein Paßelement 7 besitzen, auf gleiche Weise von oben nach unten befestigt. Das Medium strömt von unten in den Apparat hinein und von Zelle zu Zelle durch den Ringspalt 12 zwischen Paßelement und Rührerwelle. Die Paßelemente sind auswechselbar aus Teflon gefertigt und verhindern durch Gewährleistung einer genügend hohen Strömungsgeschwindigkeit im Ringspalt 12 den praktisch rückmischungsfreien Transport des Mediums von Zelle zu Zelle bis zum Reaktoraustritt. Über die Stutzen 11 können Komponenten eingespeist oder bestimmte Mengen des Mediums abgezogen werden. Jede einzelne Zelle wird durch die gemeinsam über die Welle 1 angetriebenen Rührelemente 6 gut durchmischt, so daß auch ein guter Wärmetransport zu dem sich im Kühlmantel 8 befindenden Kühlmedium realisiert werden kann. Jede Zelle kann bei Bedarf bei einer anderen Temperatur betrieben werden. Die Zahl der Zellen ist beliebig erweiterbar, vorzugsweise zwischen 2 und 100, wobei bei sehr langen Rührerwellen eine stabilisierende Zwischenlagerung der Welle erfolgen muß.

---

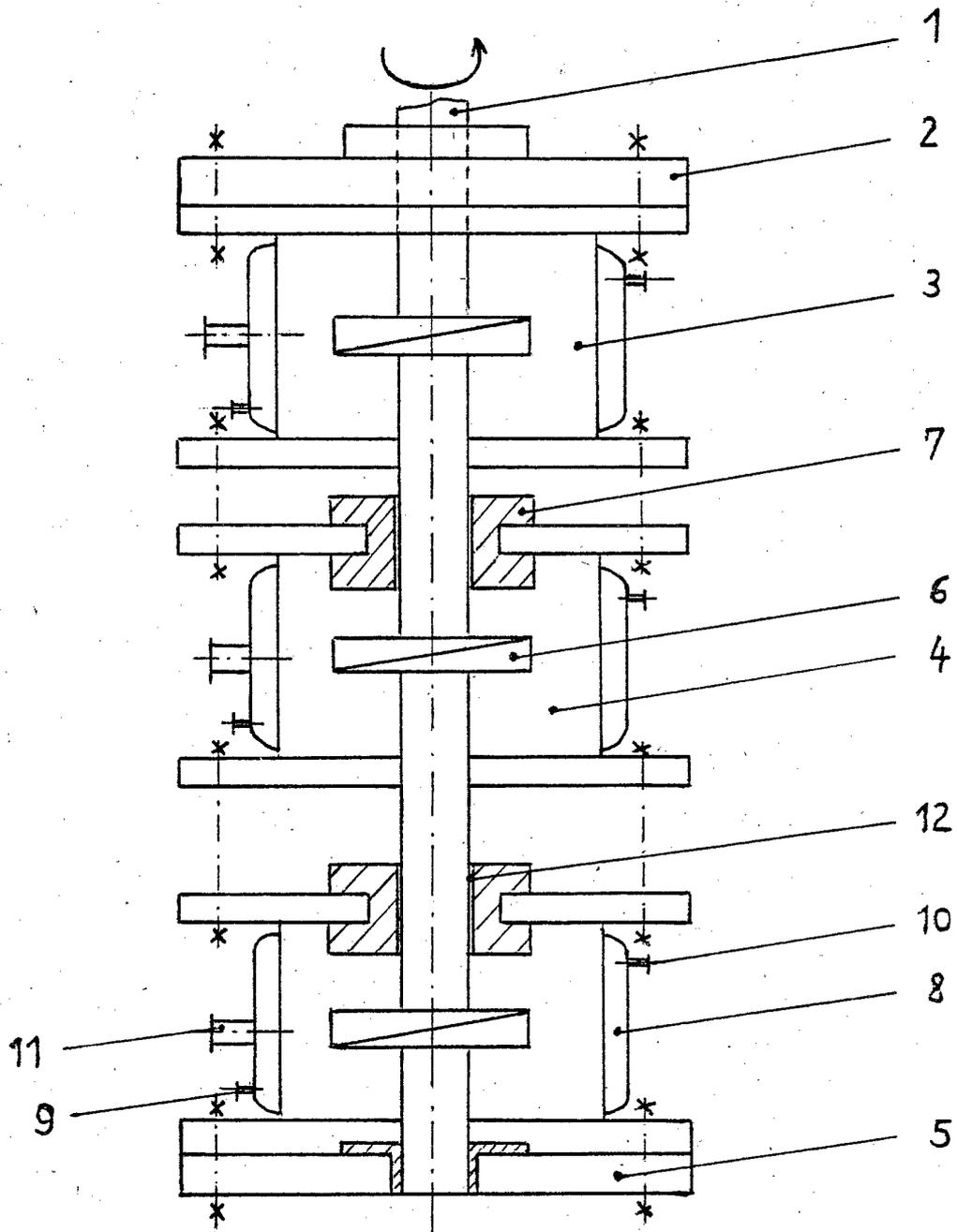


Fig. 1