





EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

 Anmeldenummer: 84108039.3

 Int. Cl.⁴: B 01 F 7/18


 Anmeldetag: 10.07.84


 Priorität: 12.07.83 DE 3325095


 Veröffentlichungstag der Anmeldung:
23.01.85 Patentblatt 85/4

 Benannte Vertragsstaaten:
BE DE FR GB NL


 Anmelder: **WACKER-CHEMIE GMBH**
Prinzregentenstrasse 22
D-8000 München 22(DE)

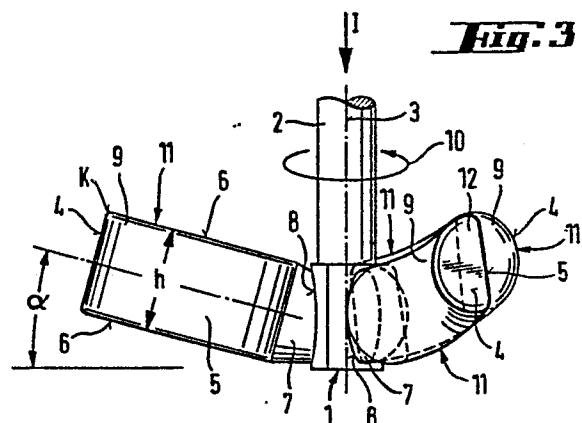
 Erfinder: **Klapp, Helmut**
Heine Ring 25
D-5000 Köln 71(DE)

 Erfinder: **Wolf, Axel, Dr. Dipl.-Ing.**
Kettelerstrasse 17
D-8263 Burghausen(DE)

 Erfinder: **Zajicek, Otmar**
Buchenweg 14
D-5000 Köln 71(DE)

 **Vorrichtung zur Durchführung einer radikalischen Polymerisation und ihre Verwendung.**

 Es wird eine Vorrichtung zur Verfügung gestellt, die sich besonders gut zur Herstellung von Suspensions-Polyvinylchlorid eignet. Die Vorrichtung ist gekennzeichnet durch einen Impellerrührer mit einem Durchmesser d von 0,1- bis 0,9-fachen des Behälterinnendurchmessers D , dessen Flügel am Schaft und am Ende einen Bodenabstand von 0,05- bis 0,15-fachen des Durchmessers d , im wesentlichen zur Rührerachse parallele Anströmflächen, im wesentlichen dreieckigen bis halbkreisähnlichen Querschnitt besitzen, wobei $h/d = 0,1 - 1$ ist, die Blattdicke t das 0,5- bis 5-fach von h und das Verhältnis von d zum Radius r der gebogenen Flügel 0 bis 4 betragen.



WACKER - CHEMIE
G M B H

München, den 30.06.1983
PAT/Dr. Da/hu
Wa 8238-V

Vorrichtung zur Durchführung einer radikalischen Polymerisation und ihrer Verwendung.

Radikalische Polymerisationen ethylenisch ungesättigter Monomeren werden im allgemeinen unter Rührung durchgeführt, meist in Rührbehältern, z. B. Rührautoklaven. Diese Behälter besitzen dafür neben Kühl- und Heizeinrichtungen sowie Zu- und Ableitungen, auf die hier nicht weiter eingegangen werden muß, da sie dem Fachmann geläufig sind, Rührvorrichtungen, die meist aus einem über eine Rührachse angetriebenen Rührer und vielfach zusätzlichen Statoren bestehen. Die Statoren, meist Bleche oder Verdrängerkörper verschiedenster Formen dienen dabei als Stromstörer. Damit soll eine bessere Durchmischung erreicht werden.

Die Rührer selbst sitzen meist an senkrechten Rührachsen (Rührerschäften), die entweder von oben oder unten im allgemeinen zentrisch in den Behälter hineinragen. Auf solche Weise von oben angetriebene Rührer besitzen im allgemeinen den Vorteil geringerer Dichtungsprobleme an der Durchführung des Rührerschaftes durch die Behälterwandung, sofern eine solche Durchführung überhaupt notwendig ist, jedoch treten aufgrund der größeren Länge des Schaftes vielfach Schwingungs-(Resonanz-) Probleme auf, und der Schaft muß überdies größere Verwindungssteifigkeit besitzen. Diese Nachteile besitzt der Unterantrieb vergleichsweise in weitaus geringerem Ausmaß, da bei ihm der Rührerschaft kürzer gehalten werden kann, jedoch treten bei dieser Ausführungsform dafür größere Abdichtungsprobleme auf.

Für den Erfolg der im folgenden beschriebenen Erfindung sind beide Ausführungsformen geeignet, so daß der Fachmann die ihm für die Lösung seines speziellen Problems geeigneter erscheinende Ausführungsform auswählen kann.

Rührer werden in den verschiedensten ein- und mehrstufigen Bauformen eingesetzt, z. B. Kreiselrührer, Konusrührer, Rührwalzen, Schneidrührer, Balkenrührer, Fingerrührer, Rahmenrührer, Blattrührer, Turbinenrührer, Propellerrührer, Scheibenrührer, Ankerrührer und Impellerrührer.

Verglichen mit normalem Rührverfahren, z. B. dem Herstellen und Homogenisieren von Lösungen, treten bei radikalischen Polymerisationen zusätzliche Schwierigkeiten auf.

Eines der größten Probleme bei der Herstellung von Polymerdispersionen, -suspensionen und -emulsionen ist die Gewährleistung der gleichmäßigen Rührung im gesamten Reaktionsgemisch, so daß sich keine Ruhezone mit Monomernestern bilden können. In solchen Ruhezone bilden sich ansonsten Polymerbeläge an den Wandungen und Einbauten, bzw. zumindest bildet sich dort nicht spezifikationsgerechtes Polymer, das das restliche Produkt verunreinigt und ggf. mühsam, sofern überhaupt möglich, abgetrennt und verworfen werden muß. Die gleichmäßige Rührung über den gesamten Polymerisationsverlauf zu gewährleisten, stellt aufgrund der sich ständig ändernden Zusammensetzung des Reaktionsgemisches und des damit sich ändernden Viskositätsverhaltens den Fachmann vor große Probleme. Bekanntermaßen können das vielfach auftretende und sich zeitlich ändernde "nicht-newton'sche" Fließverhalten der flüssigen Phase solcher Polymerisationsgemische nicht so durch an sich übliche Rührversuche mit Wasser oder mit wäßrigen Lösungen

nachgestellt werden, daß sich daraus für die eigentliche Verwendung der Rührsysteme bei der Polymerisation verlässliche Daten sammeln lassen.

So lassen sich beispielsweise kaum verlässliche Daten über die Spitzen der Leistungsaufnahme der Rührer gewinnen, mit der Folge, daß aus Sicherheitsgründen die Polymerisationen mit größerer Verdünnung gefahren werden müssen.

Eine dringliche Aufgabe bestand daher darin, die bisherigen Vorrichtungen zur radikalischen Polymerisation ethylenisch ungesättigter Monomeren in wäßrigem Medium so zu verbessern, daß die Polymerisationsreaktionen mit höheren Monomerkonzentrationen durchgeführt werden können, ohne daß für die Rührung die oben angesprochenen Sicherheitsrisiken auftreten, und ohne daß sich die üblichen Qualitätsschwankungen der Monomeren sofort negativ auf die Produktqualität auswirken.

Diese Aufgabe wurde gelöst durch eine solche Vorrichtung, bestehend aus einem üblichen Reaktionsbehälter, meist geschlossenem Behälter, z. B. einem Autoklaven, mit üblichen Zu- und Ableitungen, die im allgemeinen über Ventile mit dem Behälter verbunden sind, und einem speziellen zentrisch eingebauten Impellerrührer 1, dessen senkrechter Rührerschaft 2 mit der Längsachse des üblicherweise zylindrischen Behälters zusammenfällt und der einen Durchmesser d vom 0,2- bis 0,9-fachen, vorzugsweise 0,4- bis 0,7-fachen, des Behälterinnendurchmessers D besitzt. Der Behälter kann außerdem mit üblichen Kühl- und/oder Heizvorrichtungen, z. B. Kühl- bzw. Heizmantel, der von einem Wärmetransportmedium durchflossen wird, und/oder vorzugsweise Rückflußkühler und weiteren üblichen Einbauten versehen sein, z. B. Verdrängerkörpern, Stromstörern,

Vorrichtungen zum Besprühen der Wandungen und Einbauten etc.

Der spezielle Impellerrührer 1 besitzt an der Rührerachse 3 einen Bodenabstand vom 0,05- bis 0,15-fachen des Rührerdurchmessers d , die Impellerflügel 11 besitzen einen Anstellwinkel α von 0 bis 30° (nach oben) gegenüber der Horizontalen, so daß der Bodenabstand an den Flügelspitzen 4 im selben Bereich liegt wie an der Rührerachse 3, im wesentlichen zur Rührerachse 3 parallele Anströmflächen 5 und im wesentlichen dreieckigen bis halbkreisähnlichen (halbrunden) Querschnitt 12. Die Flügelhöhe h beträgt das 0,1- bis 1-fache, vorzugsweise das 0,1- bis 0,5-fache, insbesondere das 0,15- bis 0,3-fache des Rührerdurchmessers d , die Blattdicke t der Rührflügel 11 beträgt das 0,5- bis 5-fache, vorzugsweise das 0,6- bis 1-fache der Flügelhöhe h . Die Impellerflügel 11 sind meist entgegen der Drehrichtung 10 gebogen, das Verhältnis des Rührerdurchmessers d zum Radius r der Flügel beträgt 0 bis 4, vorzugsweise 1 bis 3.

Vielfach ist es bevorzugt, die Vorderkanten 6 der Rührflügel 11 abzurunden. Als besonders zweckmäßig hat sich ein Verhältnis des zugehörigen Krümmungsradius k zur Blatthöhe h von $k/h = 0,01$ bis 0,3 erwiesen.

Bei der bevorzugten Verwendung der erfindungsgemäßen Vorrichtung zur Herstellung von Vinylchlorid-Polymerisaten im wäßrigen Medium nach dem Suspensionspolymerisationsverfahren haben sich überraschenderweise folgende Vorteile ergeben:

1. Der Rührer 1 kann mit niedrigerer Drehzahl betrieben werden, seine Leistungsaufnahme während der Polymerisation ist gleichmäßiger und geringer als bei herkömmlichen Vorrichtungen.

2. Die Dispergierleistung ist größer, so daß gegebenenfalls das Monomer/Wasser-Verhältnis gesteigert werden kann.
3. Der Einfluß von Schwankungen der Qualität der Monomeren auf das Produkt ist deutlich vermindert. Schwankungen der Produktqualität können verkleinert werden.
4. Die Stippenbildung ist deutlich herabgesetzt.
5. Aufgrund fehlender oder zumindest geringerer Bildung von Wandbelag können die Reaktionszeiten herabgesetzt werden.

Der erfindungsgemäß eingesetzte modifizierte Impellerrührer 1 kann im Rahmen der erfindungsgemäßen Vorrichtung bevorzugt im Reaktionsautoklaven mit im wesentlichen zylindrischer Form mit Klöpfer-, Korb- oder Flachböden eingesetzt werden. Das Verhältnis der lichten Höhe zum Innendurchmesser beträgt vorzugsweise $H/D = 1 - 3$.

Der Impeller 1 ist in den Behälter so eingebaut, daß sein Rührerschaft 2 mit der Längsachse oder Teilen der Längsachse des zylindrischen Behältertells zusammenfällt. Der Rührer 1 kann von oben oder von unten angetrieben werden.

In den beiliegenden Figuren 1 - 3 wird eine bevorzugte Ausführungsform des Rührers 1 schematisch dargestellt.

Fig. 1 stellt eine Aufsicht auf den Rührer 1 dar (längs des Rührerschaftes 2),

Fig. 2 stellt einen Querschnitt durch einen Rührerflügel 11 (entlang der Markierung A - A von Fig. 1) dar, und

Fig. 3 stellt eine Seitenansicht des Rührers 1 dar.

Zur Erleichterung der Befestigung der Impellerflügel 11 am Schaft 2 kann die Form der Flügel 11 von der oben beschriebenen Ausführungsform am inneren Ende 7 abweichen, wie z. B. auch in den Figuren 1 und 3 dargestellt ist. Vorzugsweise wird dieser Bereich allerdings möglichst klein gehalten. Z. B. kann der Querschnitt der Flügel an der Befestigungsstelle 8 kreisförmig oder elliptisch sein.

Auch ist es möglich, die Kanten der äußeren Flügelenden 9 abzurunden, z. B. hat sich auch dort bewährt, eine Rundung mit dem Radius k vorzusehen.

Die erfindungsgemäße Vorrichtung kann selbstverständlich in allen Materialien ausgeführt sein, aus denen die bisherigen Vorrichtungen gefertigt werden konnten, z. B. aus rostfreien Stählen, auch können die bisher verwendeten Beschichtungen im Rahmen der Erfindung verwendet werden, z. B. Glas- und Emailüberzüge.

Die folgenden Beispiele und Vergleichsversuche dienen lediglich der weiteren Erläuterung der Erfindung, sie besitzen keinen beschränkenden Charakter.

Ausführungsform 1 - normaler Impellerrührer

Autoklaveninhalt	33 m ³
Autoklaveninnendurchmesser	3046 mm
Stromstörer	1 Dreifingerstromstörer
Bodenabstand des Rührers	220 mm
Rührerdrehzahl	127 U/min
d =	1550 mm
h =	190 mm
t =	85 mm
α =	15°
r =	685 mm
k =	42,5 mm

Ausführungsform 2 - erfindungsgemäßer Impellerrührer

Autoklaveninhalt	33 m ³
Autoklaveninnendurchmesser	3046 mm
Stromstörer	1 Dreifingerstromstörer (identisch mit dem der Ausführungsform 1)
Bodenabstand des Rührer	220 mm (am Schaft und an den Flügelenden)
Rührerdrehzahl	115 U/min
d =	1550 mm
h =	330 mm
t =	207,5 mm
α =	15°
r =	685 mm
k =	42,5 mm

Beispiel 1:

PVC-Type A

Ausführungsform 1

VCM-Vorlage:	11,5 t
H ₂ O-Vorlage:	13,5 t
Polymerisationszeit:	7,4 h
PVC-Ausbringung pro Ansatz:	9,8 t
mittlerer Stromverbrauch des Rührers pro Stunde:	41,7 kW
höchste Stromspitze des Rührers:	51 kW
Gesamtstromverbrauch pro Ansatz:	308,6 kWh
spezifischer Stromverbrauch:	31,5 kWh/t PVC

Beispiel 2:

PVC-Type A

Ausführungsform 2

VCM-Vorlage:	11,5 t
H ₂ O-Vorlage:	13,5 t
Polymerisationszeit:	6,8 h
PVC-Ausbringung pro Ansatz:	9,8 t
mittlerer Stromverbrauch des Rührers pro Stunde:	34,6 kW
höchste Stromspitze des Rührers:	48 kW
Gesamtstromverbrauch pro Ansatz:	235,3 kWh
spezifischer Stromverbrauch:	24,0 kWh/t PVC

Beispiel 3:

PVC-Type B

Ausführungsform 1

VCM-Vorlage:	10,5 t
H ₂ O-Vorlage:	14,5 t
Polymerisationszeit:	6,9 h
PVC-Ausbringung pro Ansatz:	9,2 t
mittlerer Stromverbrauch des Rührers pro Stunde:	38,6 kW
höchste Stromspitze des Rührers:	47,4 kW
Gesamtstromverbrauch pro Ansatz:	266,3 kWh
spezifischer Stromverbrauch:	29,0 kWh/t PVC

Beispiel 4:

PVC-Type B

Ausführungsform 2

VCM-Vorlage:	11,0 t
H ₂ O-Vorlage:	13,9 t
Polymerisationszeit:	6,7 h
PVC-Ausbringung pro Ansatz:	9,7 t
mittlerer Stromverbrauch des Rührers pro Stunde:	33,4 kW
höchste Stromspitze des Rührers:	45,0 kW
Gesamtstromverbrauch pro Ansatz:	223,8 kWh
spezifischer Stromverbrauch:	23,1 kWh/t PVC

Patentansprüche

1. Vorrichtung zur Durchführung einer radikalischen Polymerisation ethylenisch ungesättigter Monomeren in wäßrigem Medium, bestehend aus einem üblichen Reaktionsbehälter mit üblichen Zu- und Ableitungen, einem zentrisch eingebauten Impellerrührer mit senkrechter Rührerschaft und einem Durchmesser d von 0,2 bis 0,9 des Behälterinnendurchmessers D , gegebenenfalls mit Kühl- und/oder Heizvorrichtungen und gegebenenfalls weiteren üblichen Einbauten, **d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t**, daß der Impellerrührer an der Rührerachse einen Bodenabstand vom 0,05- bis 0,15-fachen des Rührerdurchmessers d besitzt, daß die Impellerflügel einen Anstellwinkel α von 0 bis 30° gegenüber der Horizontalen besitzen, so daß der Bodenabstand an den Flügelspitzen im selben Bereich wie an der Rührerachse liegt, daß die Flügel im wesentlichen zur Rührerachse parallele Anströmflächen und im wesentlichen dreieckigen bis halbkreisähnlichen Querschnitt besitzen, daß die Flügelhöhe h das 0,1- bis 1-fache des Rührerdurchmessers d , daß das Verhältnis des Rührerdurchmessers d zum Radius r der gegebenenfalls entgegen der Drehrichtung gebogenen Flügel 0 bis 4 und das der Blattdicke t zur Blatthöhe h 0,5 bis 5 betragen.
2. Vorrichtung nach Anspruch 1, **d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t**, daß die Vorderkanten der Impellerflügel abgerundet sind und der Krümmungsradius k das 0,01- bis 0,3-fache der Blatthöhe h beträgt.

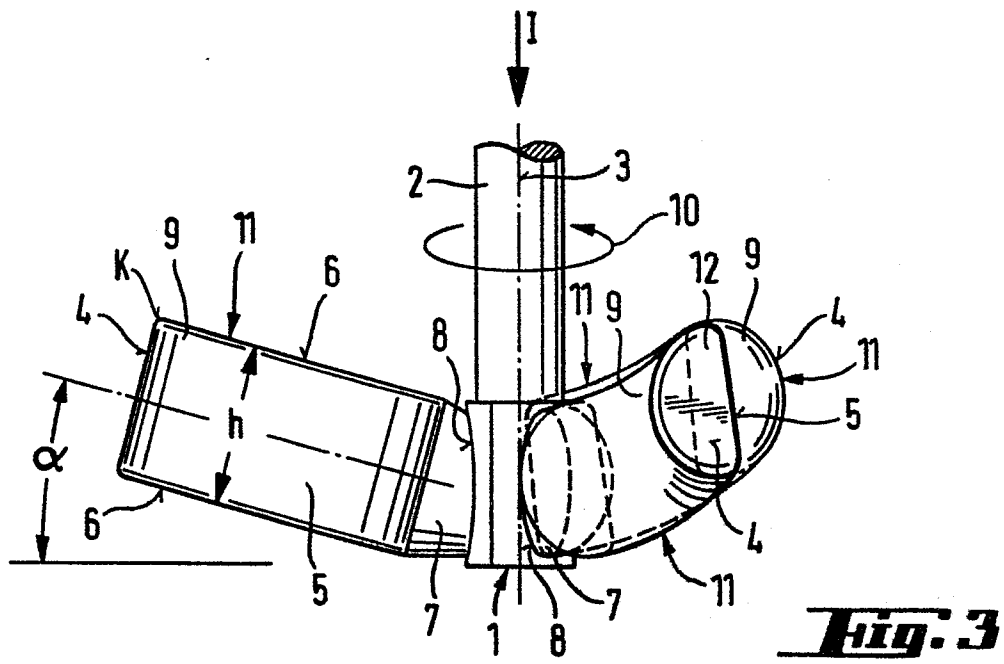
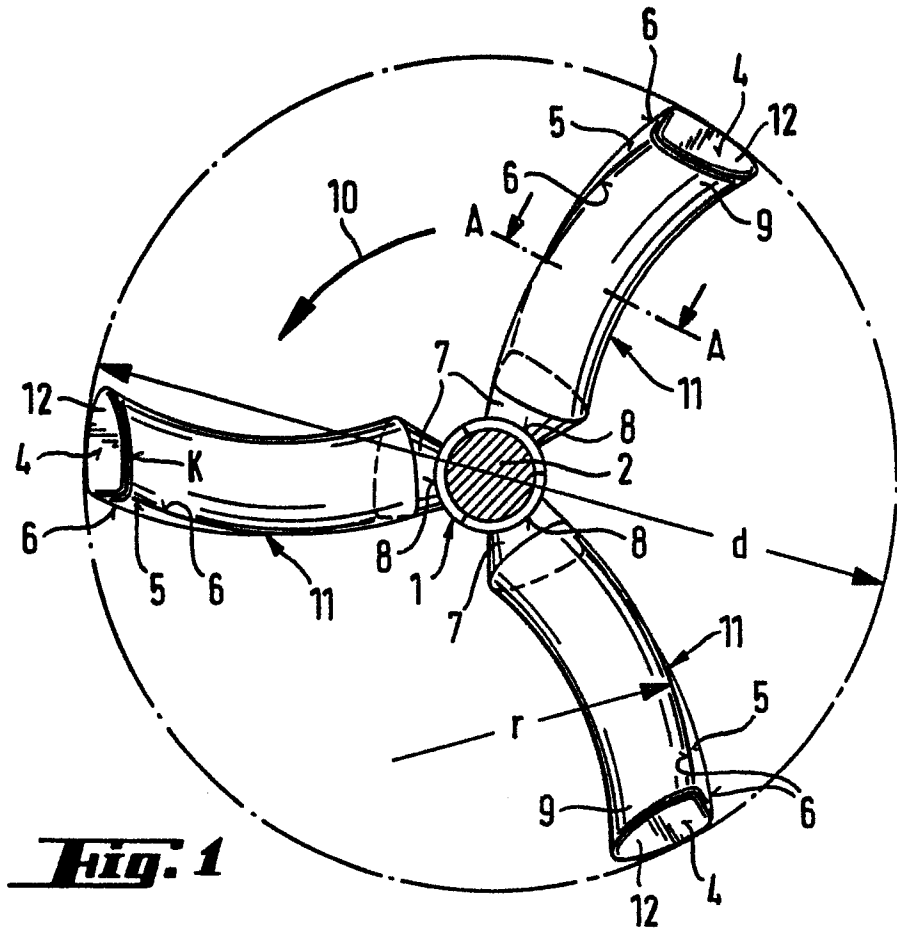
3. Vorrichtung nach Anspruch 1, gekennzeichnet durch die Verhältnisse:

$$d/D = 0,4 \text{ bis } 0,7$$

$$h/d = 0,15 \text{ bis } 0,3$$

$$t/h = 0,6 \text{ bis } 1.$$

4. Verwendung der Vorrichtung gemäß einem der vorangehenden Ansprüche zur Herstellung von Vinylchlorid-Polymerisaten in wäßrigem Medium nach dem Suspensionspolymerisationsverfahren.



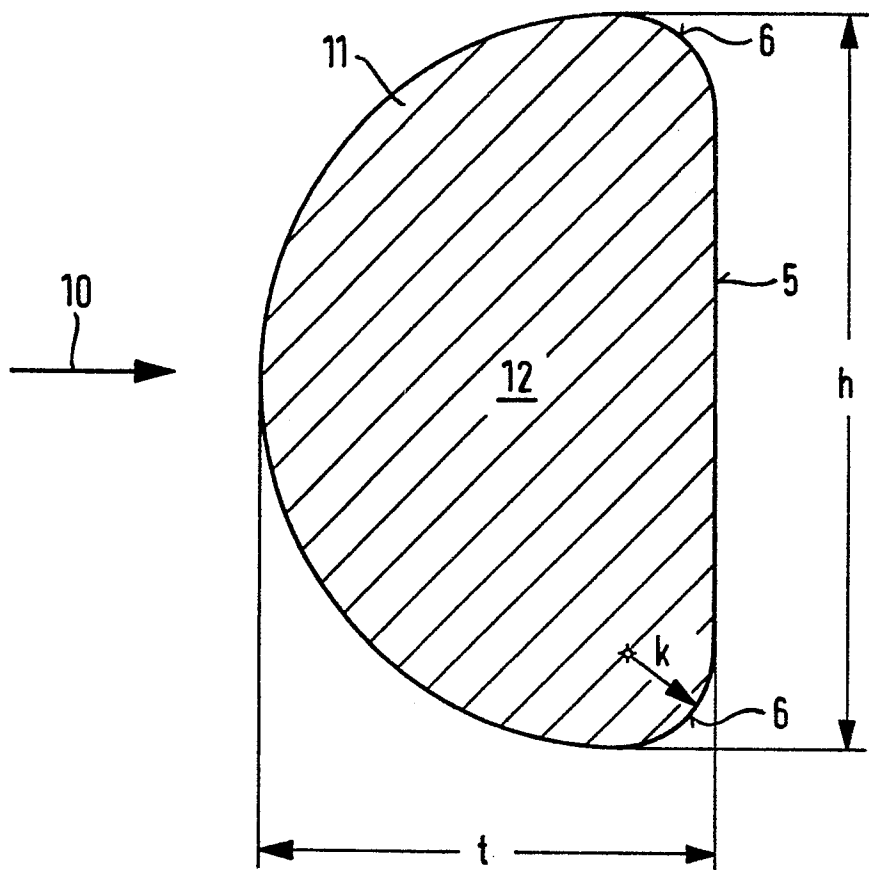


Fig. 2