(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro

(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
30. Oktober 2014 (30.10.2014)

WIPO | PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2014/174057 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:
B01J 19/00 (2006.01) *B01J 4/00* (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2014/058414

(22) Internationales Anmeldedatum:
25. April 2014 (25.04.2014)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
10 2013 007 298.0 26. April 2013 (26.04.2013) DE
61/816,175 26. April 2013 (26.04.2013) US

(71) Anmelder: **BASF SE** [DE/DE]; 67056 Ludwigshafen (DE).

(72) Erfinder: **MARTIN, Friedrich-Georg**; Heuauerweg 36, 69124 Heidelberg (DE). **ODENWALD, Oliver**; Haydnweg 16, 69234 Dielheim (DE).

(74) Anwalt: **REITSTÖTTER KINZEBACH**; Sternwartstraße 4, 81679 München (DE).

(81) Bestimmungsstaaten *(soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart)*: AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten *(soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart)*: ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), europäisches (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— *mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz 3)*

(54) **Title**: PROCESS AND SUPPLY UNIT FOR RESTABILIZATION OF FREE-RADICALLY POLYMERIZABLE MONOMERS

(54) **Bezeichnung** : VERFAHREN UND VERSORGUNGSEINHEIT ZUR RESTABILISIERUNG VON RADIKALISCH POLYMERISIERBAREN MONOMEREN

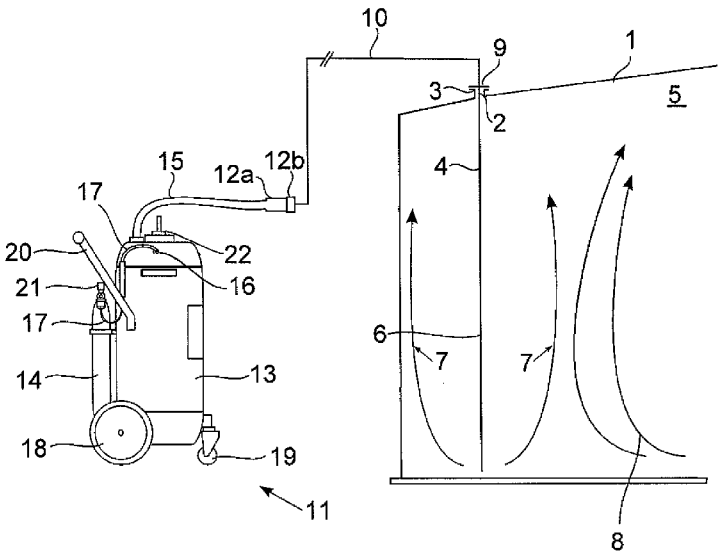


FIG. 1

(57) **Abstract**: The present invention relates to a process for restabilization of free-radically polymerizable monomers. The process comprises the steps of (a) introducing a solution of an inhibitor of the free-radical polymerization together with an inert pressurized gas into a vessel (1) containing the monomers via a line (10) comprising an ascending portion and (b) mixing the contents of the vessel and the inhibitor solution by blowing in gas through the line (10). In step (a), the flow rate of the pressurized gas is adjusted so as to result in, as the flow regime of the inhibitor solution, a plug flow or ring flow, and, in step (b), the superficial gas velocity is adjusted to ≥ 0.1 mm/s. The present invention further relates to a supply unit (11) for performance of the process.

(57) **Zusammenfassung**: Verfahren und Versorgungseinheit zur Restabilisierung von radikalisch polymerisierbaren Monomeren Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Restabilisierung von radikalisch polymerisierbaren Monomeren. Das Verfahren umfasst die Schritte (a) Einbringen einer Lösung eines

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

WO 2014/174057 A1

Inhibitors der radikalischen Polymerisation mit einem inerten Druckgas in einen die Monomere enthaltenden Behälter(1) über eine Leitung (10),die einen ansteigenden Teil umfasst und (b) Vermischen des Behälterinhalts und der Inhibitorlösung durch Einblasen von Gas durch die Leitung (10). Dabei stellt man in Schritt (a) die Strömungsgeschwindigkeit des Druckgases so ein, dass sich als Strömungsregime der Inhibitorlösung eine Pfropfenströmung oder Ringströmung ergibt und in Schritt (b) stellt man die Gasleerrohrgeschwindigkeit auf ≥ 0,1 mm/s ein. Ferner betrifft die vorliegende Erfindung eine Versorgungseinheit (11) zur Durchführung des Verfahrens.

Verfahren und Versorgungseinheit zur Restabilisierung von radikalisch polymerisierbaren Monomeren

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Restabilisierung von radikalisch polymerisierbaren Monomeren und eine Versorgungseinheit zur Durchführung des Verfahrens.

Monomere, die radikalisch polymerisierbar sind, wie (Meth)acrylsäure und die Derivate davon, werden in der chemischen Industrie in relativ großen Behältern gehandhabt, beispielsweise in Lagertanks oder Kolonnen. Dabei besteht die Gefahr, dass durch Temperaturerhöhung, Kühlungsausfall, Stabilisatorinaktivität oder –mangel die Polymerisation der Monomere unerwünschterweise in Gang gesetzt wird. Dadurch kann es zu einer erheblichen Gefährdung der Produktionsanlage kommen, wenn die anspringende Polymerisation nicht rasch und wirksam unterbunden und gestoppt werden kann. Es ist bekannt, zu diesem Zweck Polymerisationsinhibitoren zu verwenden. Wesentlich ist dabei, dass die Polymerisationsinhibitoren in der erforderlichen Menge zugegeben und eine ausreichende Vermischung mit den Monomeren bewirkt werden kann. Eine konventionelle Einbringung der Polymerisationsinhibitoren und Vermischung mit Hilfe einer Pumpe ist nachteilig, weil die für den Betrieb einer Pumpe erforderliche Stromversorgung in einem Notfall nicht gewährleistet ist. Die WO 99/59717 beschreibt daher ein Versorgungssystem, bei dem eine Inhibitorlösung mit Hilfe eines Druckgases in z. B. einen die Monomere enthaltenden Lagertank eingebracht wird. Die Vermischung von Monomeren und Inhibitorlösung erfolgt durch weiteres Einleiten von inertem Gas, wie Stickstoff. Allerdings hat sich gezeigt, dass das in der WO 99/59717 beschriebene Versorgungssystem noch verbesserungsfähig ist.

Der vorliegenden Erfindung liegt daher die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Restabilisierung von radikalisch polymerisierbaren Monomeren und eine Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens zur Verfügung zu stellen, das sicherstellt, dass die Inhibitorlösung im Wesentlichen vollständig in den Monomerenbehälter eingebracht und eine ausreichende Vermischung von Monomerenbehälterinhalt und Inhibitorlösung bewirkt werden kann.

Diese Aufgabe wird gelöst durch ein Verfahren zur Restabilisierung von radikalisch polymerisierbaren Monomeren, umfassend die Schritte

a) Einbringen einer Lösung eines Inhibitors der radikalischen Polymerisation mit einem inerten Druckgas in einen die Monomere enthaltenden Behälter über wenigstens eine Leitung (Zuführungsleitung), die einen ansteigenden Bereich umfasst und an ihrem Ende Mittel zum Einleiten der Inhibitorlösung und zum Einblasen von Gas in den Behälter aufweist, und

b) Vermischen des Behälterinhalts und der Inhibitorlösung durch Einblasen von Gas durch die Leitung,

wobei man in Schritt (a) die Strömungsgeschwindigkeit des Druckgases so einstellt, dass sich als Strömungsregime der Inhibitorlösung eine Pfropfenströmung oder Ringströmung im ansteigenden Bereich der Leitung ergibt und man in Schritt (b) die Gasleerrohrgeschwindigkeit im Behälter auf ≥ 0,1 mm/s einstellt.

Die Inhibitorlösung wird in Form einer Versorgungseinheit bereitgestellt, umfassend
(a) einen Kessel für die Inhibitorlösung mit einem in die Inhibitorlösung reichenden Entnahmerohr,
(b) wenigstens einen Druckgasspeicherbehälter, der mit dem Kessel für die Inhibitorlösung über eine Gaszuleitung verbunden ist,
(c) Mittel zur Druckverringerung am Druckgasspeicherbehälter,
(d) in der Gaszuleitung Mittel zur Einstellung der Gasleerrohrgeschwindigkeit und
(e) Mittel zum Anschluss der Entnahmeleitung an die Leitung zum Monomerenbehälter.

Unter „Restabilisierung“ ist hier die Inhibierung einer bereits angelaufenen Polymerisation radikalisch polymerisierbarer Monomere und Stabilisierung der verbleibenden Monomere gegen eine weitere Polymerisation zu verstehen. Der Ausdruck „Restabilisierung“ umfasst aber auch die Nachstabilisierung von Monomeren ohne dass die Polymerisation bereits angelaufen ist sowie die Stabilisierung von Monomeren, wenn eine Kontamination mit Materialien vorliegt oder zu befürchten ist, welche eine Polymerisation auslösen oder unterstützen können oder wenn ein Feuer ausgebrochen ist oder die Gefahr eines Feuers besteht.

Unter „Behälter“ ist hier ein Behälter jeglicher Form zu verstehen, z.B. ein zylindrischer, rechteckiger, quadratischer oder kugelförmiger Tank. Vorzugsweise handelt es sich um einen im Wesentlichen zylindrischen Behälter, insbesondere einen stehenden zylindrischen Behälter. Das Verhältnis von Höhe zu Durchmesser des stehenden zylindrischen Behälters ist im allgemeinen ≥ 0,1 und liegt vorzugsweise im Bereich von 0,1 bis 8, insbesondere 0,1

bis 5. Das Tankvolumen liegt insbesondere im Bereich von 20 bis 10000 m^3, entsprechend einer Höhe des Tanks von 3 bis 20 m.

Bei dem Kessel für die Inhibitorlösung handelt es sich zweckmässigerweise um einen annähernd zylindrischen Behälter, vorzugsweise aus Edelstahl. Der Druckgasspeicherbehälter weist in der Regel Mittel zur Druckveringerung auf, die den Gasaustritt am Druckgasspeicherbehälter regeln. Durch Öffnen der Mittel zur Druckverringerung strömt Druckgas über die Gaszuleitung in den Kessel für die Inhibitorlösung und drückt die Inhibitorlösung über die Entnahmeleitung, die in die Inhibitorlösung, vorteilhafterweise bis fast zum Boden des Kessels für die Inhibitorlösung, reicht, in die zu dem die Monomere enthaltenden Behälter führende Leitung. Diese Leitung umfasst vorzugsweise mindestens einen horizontalen und/oder abfallenden, und einen ansteigenden, insbesondere im Wesentlichen senkrechten, Teil. Dabei kann es vorteilhaft sein, den Durchmesser des horizontalen bzw. abfallenden Teils der Leitung größer zu wählen als den Durchmesser der aufsteigenden Leitung. Dadurch werden Druckabfall und Einspeisezeit der Inhibitorlösung minimiert, insbesondere wenn die Versorgungseinheit aus Sicherheitsgründen in größerem Abstand (20 – 100 m) von dem MonomerenbehälterTank angeordnet ist. Bevorzugt hat die Leitung über ihre gesamte Länge den im Wesentlichen gleichen Durchmesser.

Bei den Mitteln zum Einleiten der Inhibitorlösung und des Mischgases handelt es sich bevorzugt um ein Rohr, das im Bereich des Bodens des Monomerenbehälters endet. Zweckmäßigerweise ist das Rohr mit einer Berstscheibe, insbesondere einer totraumfreien Berstscheibe, verschlossen, die bei Inbetriebnahme der Versorgungseinheit zerstört wird.

Gemäß einer weiteren Ausführungsform der Mittel zum Einleiten der Inhibitorlösung und des Mischgase handelt es sich um eine Teleskoplanze. Eine derartige Teleskoplanze ist in der WO 99/24161 beschrieben, auf die in vollem Umfang Bezug genommen wird.
Um sicher zu stellen, dass die gesamte in der Leitung befindliche Inhibitorlösung in den Tank transportiert wird, wird die Strömungsgeschwindigkeit des Druckgases so eingestellt, dass sich als Strömungsregime der Inhibitorlösung eine Pfropfenströmung oder Ringströmung, insbesondere im ansteigenden Teil der Leitung, ergibt. Die Ausbildung der Pfropfenströmung oder Ringströmung hängt unter anderem von der Strömungsgeschwindigkeit des Druckgases und dem Leitungsdurchmesser ab. Vorzugsweise liegt die Strömungsgeschwindigkeit des Druckgases im Bereich von 6 – 12 m/s, insbesondere 8 – 12 m/s. Die Ermittlung der Strömungsgeschwindigkeit ist dem Fachmann bekannt.

Beispielsweise kann sie nach den in Multiphase Science and Technology, Chapter 1, Seiten 1-94, von A. E. Dukler und Y. Taitel beschriebenen Methoden erfolgen.

Die Einleitung der Inhibitorlösung erfolgt vorzugsweise im Bereich des Bodens des Behälters (Abstand vom Boden bevorzugt 1/100 bis 1/10 der Behälterhöhe; bei kugelförmigen Behältern im Abstand von 1/100 bis 1/10 von der Wand). Die Einleitung kann jedoch auch in größerem Abstand vom Boden bzw. der Wand erfolgen.

Der ansteigende Teil der Zuleitung erstreckt sich insbesondere über eine Höhe von 1/10 bis 10/10 der Behälterhöhe.

Damit die Inhibitorlösung eine schon laufende Polymerisation inhibiert oder das Einsetzen einer Polymerisation verhindert, muss sie mit dem Inhalt des Monomerenbehälters wirksam vermischt werden. Zu diesem Zweck wird Gas im Bereich des Behälterbodens eingeblasen. Die in der im Behälter befindlichen Monomerflüssigkeit aufsteigenden Gasblasen bewirken eine vertikale Zirkulation des Behälterinhalts, so dass es zu einer Vermischung kommt (vorausgesetzt, die Viskosität des Behälterinhalts ist < 350 mPas, was bei den hier in Frage kommenden Monomerenflüssigkeiten und Temperaturen im Allgemeinen der Fall ist). Die Vermischung ist besonders effektiv, wenn die Leitung in der Nähe der Wand angeordnet ist und der Gasaustritt im Bereich des Bodens des Behälters erfolgt. Die Inhibitorlösung kann allerdings nur dann ihren Zweck erfüllen, wenn das Vermischen ausreichend rasch und gleichmäßig erfolgt. Es hat sich gezeigt, dass hierzu eine minimale Gasleerrohrgeschwindigkeit im Behälter von ≥ 0,1 mm/s erforderlich ist. Im Allgemeinen liegt die Gasleerrohrgeschwindigkeit im Bereich von 0,1 – 20 mm/s, insbesondere 0,1 – 10 mm/s. Um dies zu erreichen, sind Mittel in der Gaszuleitung vorgesehen, welche den Druckgasspeicherbehälter mit dem Kessel für die Inhibitorlösung verbindet. Bevorzugt handelt es sich bei diesen Mitteln um eine Blende, die insbesondere in Anlehnung an die DIN ISO 5167-2 ausgebildet ist. Die Blende umfasst dabei eine Öffnung. Die Größe der Öffnung ist dabei in Abhängigkeit von dem Durchmesser der Gaszuleitung und der Größe des Behälters auszuwählen. Außerdem wird durch diese Mittel ein konstanter Gasmassenstrom bewirkt.

Die Gasleerrohrgeschwindigkeit lässt sich nach folgender Formel berechnen:

$$u_{g0} = \frac{\dot{V}_g}{A_B} = \frac{\dot{m}_g}{\rho_g \cdot A_B}$$

wobei $\dot{V}_g$ der Volumenstrom des Gases, A_B die Querschnittsfläche des Monomerenbehälters, $\dot{m}_g$ der Massenstrom des Gases und ρ_g die Gasdichte ist.

Die Menge an Druckgas, die erforderlich ist, um die Vermischung von Inhibitorlösung und Behälterinhalt zu bewirken, hängt von der Größe des Behälters bzw. von dem Volumen der im Behälter befindlichen Monomerenflüssigkeit ab. Sollte eine Versorgungseinheit nicht ausreichen, um während der Zeit, die zum Vermischen erforderlich ist, die minimale Gasleerrohrgeschwindigkeit aufrecht zu erhalten, ist es vorteilhaft, entweder eine Versorgungseinheit mit einem oder mehreren zusätzlichen Druckgasspeicherbehältern oder eine oder mehrere weitere seriell geschaltete Versorgungseinheiten zu verwenden. Um die Gasleerrohrgeschwindigkeit einzustellen, kann es erforderlich sein, ein oder mehrere weitere parallel geschaltete Versorgungseinheiten zu verwenden.

Als Druckgas verwendet man insbesondere Stickstoff oder ein Gemisch aus Stickstoff und Sauerstoff mit einem Volumenverhältnis von 5 bis 21 Vol.-%, insbesondere 5 bis 8 Vol.-%, Sauerstoff.

Die erfindungsgemäße Versorgungseinheit kann einen oder mehrere, bevorzugt 1 bis 6, Druckgasspeicherbehälter umfassen, die gegebenenfalls Mittel zur Druckverringerung aufweisen. Besonders bevorzugt ist die Versorgungseinheit als fahrbare Einheit ausgebildet.

Am Ende der Entnahmeleitung sind Mittel zum Anschluss der Entnahmeleitung an die Leitung zum Tank vorgesehen.

Bei der in den Behälter reichenden Leitung ist zu berücksichtigen, dass sich in Toträumen etc. oder durch Kondensation von Monomer an kalten Oberflächen inhibitorverarmtes oder inhibitorfreies Monomer bilden kann, das leicht polymerisieren und daher Verkrustungen bilden kann. Die Gefahr der Bildung von Verkrustungen kann verringert oder sogar vermieden werden, indem die Leitung mit einem geringen Strom von Stickstoff oder einem Gemisch aus Stickstoff und Sauerstoff (5-21 Vol.-% Sauerstoff) kontinuierlich gespült wird, wobei der Strom über ein Ventil in die Leitung eingespeist wird. Wenn der Gasdruck einen bestimmten Wert unterschreitet, ist es zweckmäßig ein Alarmsignal auszulösen.

Alternativ können die Verkrustungen durch die erwähnte Berstscheibe verhindert werden. Dabei wird die in den Tank reichende Leitung an ihrem Ende mit einer Berstscheibe, vorzugsweise eine totraumfreie Berstscheibe, verschlossen, die bei Inbetriebnahme der Versorgungseinheit zerstört wird. Eine weitere Alternative ist der Einsatz der erwähnten

Teleskoplanze, die sich bei Nichtverwendung oberhalb des Flüssigkeitsspiegels des Behälterinhalts befindet und vor Monomerendampf und –flüssigkeit geschützt ist.
Das erfindungsgemäße Verfahren und die erfindungsgemäße Versorgungseinheit sind geeignet, eine effektive Stabilisierung von radikalisch polymerisierbaren Monomeren zu bewirken bzw. eine schon begonnene Polymerisation radikalisch polymerisierbarer Monomere zu inhibieren. Radikalisch polymerisierbare Monomere sind im allgemeinen Vinylmonomere. Beispiele hierfür sind Acrylsäure, Methacrylsäure, Acrylsäureester, Methacrylsäureester, substituierte Acrylsäureester und Methacrylsäureester, wie Hydroxyalkylacrylate und –methacrylate, Itaconsäure und die für Acrylsäure genannten Derivate davon, Maleinsäure und die für Acrylsäure genannten Derivate davon, Styrol und Derivate davon, N-Vinyllactame, wie N-Vinylpyrrolidon etc.

Geeignete Inhibitoren sind beispielsweise Phenothiazin und Derivate davon, wie N-alkylierte Phenothiazine, beispielsweise N-Benzylphenothiazin oder N-(1-Phenylethyl)phenothiazin, N-(Diphenylmethyl)phenothiazin, N,N‘-Dimethylphenazin, Phenoxazin, Promazin und das Hydrochlorid davon, Carbazol, N-Ethylcarbazol, Hydrochinone und Derivate davon, wie Hydrochinonether, beispielsweise Hydrochinonmonomethylether (MeHQ), alkylsubstituierte Hydrochinone, beispielsweise Mono-t-butylhydrochinon, 2,5-Di-t-butylhydrochinon oder Toluhydrochinon.

Die Inhibitoren kommen als Lösung in einem organischen Lösungsmittel zur Anwendung. Geeignete Lösungsmittel sind insbesondere Aceton, Ethylacetat und bevorzugt N-Alkylpyrrolidone, wie N-Methylpyrrolidon (NMP) und/oder N-Ethylpyrrolidon. Eine besonders bevorzugte Inhibitorlösung ist eine Lösung von Phenothiazin in NMP. Weiterhin ist es vorteilhaft, wenn der Inhibitorgehalt der Lösung, bezogen auf das Gewicht der Inhibitorlösung, wenigstens 10 Gew.-% bis 55 Gew.-% beträgt. Besonders bevorzugt ist eine 30 - 40 Gew.-%ige Lösung von Phenothiazin in NMP, die gegebenenfalls bis zu 10 Gew.-% Hydrochinonether, insbesondere MEHQ, enthalten kann.

Die erforderliche Menge an Inhibitor richtet sich nach der Größe des Tanks, wobei für die Mengenberechnung 100% Füllhöhe zugrunde gelegt werden. Die Inhibitormenge ist weiter abhängig von dem verwendeten Inhibitor und den zu restabilisierenden Monomeren. Eine Konzentration von etwa 200 ppm bis 300 ppm Phenothiazin ist in den meisten Fällen in der Lage, die Polymerisation der Monomere zu inhibieren. Es hat sich gezeigt, dass in den meisten Fällen Konzentrationen von 50 bis 1000 ppm Phenothiazin ausreichend sind, um die Polymerisation derart zu inhibieren, dass sie keine Gefahr mehr darstellt. Sollte die Menge an Inhibitorlösung einer Versorgungseinheit nicht ausreichen, um eine Stabilisierung der

Monomeren zu bewirken, so verwendet man eine oder mehrere weitere seriell geschaltete Versorgungseinheiten.

Für eine 35%ige Lösung von Phenothiazin in N-Methylpyrrolidon ergibt sich für Temperaturen von -10°C oder höher eine ausreichende Fließfähigkeit für den praktischen Einsatz. Dennoch ist es zweckmäßig, die Lösung und die Versorgungseinheit bei Temperaturen > 0°C zu lagern. Eine 35%-ige Lösung von Phenothiazin in N-Methylpyrrolidon (w/w) hat eine Lagerfähigkeit von etwa fünf Jahren bei üblichen Lagerbedingungen (0 – 60°C).

Das erfindungsgemäße Verfahren und die erfindungsgemäße Versorgungseinheit ermöglichen die Restabilisierung von radikalisch polymerisierbaren Monomeren auf verlässliche, rasche und wirtschaftliche Weise und sind unabhängig von Energiequellen und Mischeinrichtungen, was besonders in Notfällen mit Unterbrechung der Stromversorgung von Bedeutung ist. Der Inhibitor kann rasch in den Tank eingebracht und mit dem Tankinhalt vermischt und somit eine radikalische Polymerisation auch in fortgeschrittenem Stadium zuverlässig inhibiert werden.

Die Erfindung wird anhand eines Ausführungsbeispiels mit Bezug zu den Zeichnungen erläutert. Es zeigen:

Fig. 1 eine schematische Darstellung der an einen Tank angeschlossenen Versorgungseinheit,
Fig. 2 eine Draufsicht auf die in Fig. 1 dargestellte Versorgungseinheit und
Fig.3 eine Detailansicht des in Fig. 2 gezeigten Ventils.

Die Fig. 1 zeigt eine schematische Darstellung einer mit einem Behälter 1verbundenen erfindungsgemäßen Versorgungseinheit 11. Der Behälter ist dabei als Tank 1 ausgebildet. Der Tank 1 weist eine Öffnung 2 mit einem vertikalen Anschlussflansch 3 auf. Durch die Öffnung 2 ragt ein Rohr 4 einer Vorrichtung zum Einbringen der Inhibitorlösung und des Mischgases in den Innenraum 5 des Tanks 1. Das Rohr 4 mit dem in der Nähe des Bodens des Tanks 1 befindlichen Ende 6 dient zur Einspeisung von Inhibitorlösung und Mischgas. Das Rohr 4 ist an seinem anderen Ende mit einem Tragflansch 9 zur Befestigung an dem Flansch 3 des Tanks 1 versehen, wobei die Befestigung direkt oder unter Verwendung eines Zwischenflansches erfolgen kann. An dieses Rohr 4 ist eine Zuführungsleitung 10 für die in den Innenraum 5 einzubringende Inhibitorlösung und das Mischgas angeschlossen. Die Zuführungsleitung 10 umfasst dabei einen im Wesentlichen horizontalen Teil und einen im

Wesentlichen senkrecht ansteigenden Teil. Alternativ kann der horizontale Teil auch absteigend ausgebildet sein.

Die erfindungsgemäße Versorgungseinheit 11 wird erst im Gefahrenfall an die Zuführungsleitung 10 angeschlossen, wozu Kupplungsmittel 12a und 12b vorgesehen sind. Die Inhibitorlösung befindet sich im Kessel 13 der Versorgungseinheit 11, der mit zwei Druckgasspeicherbehältern in Form von Treibgasflaschen 14 verbunden ist. Aufgrund der Seitenansicht ist nur eine der beiden Treibgasflaschen 14 erkennbar. Innerhalb des Vorratsraums des Kessels 13 befindet sich ein Entnahmerohr, welches sich mit seinem einen Ende fast bis zu dem Boden des Kessels 13 erstreckt, wobei das andere Ende an den Schlauch 15 angeschlossen ist. Durch das Öffnen der Treibgasflaschen 14 wird über die Druckgaszuführungen 17 Druckgas in den Kessel 13 eingeleitet, so dass die Inhibitorlösung aus dem Kessel 13 über das Entnahmerohr ausgetrieben und durch das Rohr 4 in den Tankinhalt eingebracht wird. Anschließend wird Gas aus den Treibgasflaschen 14 über den Kessel 13 und die Zuleitung 10 in den Tank 1 so eingeleitet, dass die Gasleerrohrgeschwindigkeit ≥ 0,1 m/s beträgt. Aufgrund der aufsteigenden Gasblasen wird eine aufwärtsgerichtete Strömung im Innenraum 5 des Tanks 1 hervorgerufen, die durch die Pfeile 7 verdeutlicht wird. Diese Aufwärtsströmung im Bereich des Rohres 4 induziert auch in benachbarten Bereichen eine entsprechende Strömung, dargestellt durch die Pfeile 8. Durch das Einleiten des Gases wird eine intensive Durchmischung des Tankinhalts mit der Inhibitorlösung bewirkt. Um eine besonders effektive Vermischung zu erzeugen, ist das Ende 6 des Rohres 4 in der Nähe einer Wand des Tanks 1 und insbesondere in der Nähe des Bodens des Tanks 1 angeordnet. Alternativ kann das Rohr 4 auch durch die Seitenwand des Tanks 1 in den Innenraum 5 des Tanks geführt werden.

Die Versorgungseinheit 11 ist beabstandet von dem Tank 1 angeordnet. Aus Sicherheitsgründen sollte der Abstand zwischen der Versorgungseinheit 11 und dem Tank 1 mindestens 20 m betragen. Um eine akzeptable Einspeisezeit zu gewährleisten, sollte der Abstand jedoch maximal 200 m betragen.

Das Kupplungsmittel 12a ist über einen flexiblen Schlauch 15 mit dem Entnahmerohr verbunden, während das Kupplungsmittel 12b an dem Ende der Zuführungsleitung 10 befestigt ist. Der Kessel 13 ist mit Rollen 18, 19 und einem Griff 20 versehen, so dass die Versorgungseinheit 11 von Hand verfahren werden kann. Dabei tragen die Räder 18 im Wesentlichen das Gewicht der Versorgungseinheit und das Rad 19 ist als Lenkrolle ausgeführt. Zwischen dem Kessel 13 und den Treibgasflaschen 14 sind Druckminderventile 21 geschaltet, mittels welchen das unter hohem Druck die Treibgasflaschen 14 verlassende

Gas auf einen konstanten Druck von etwa 10 bar entspannt wird. Der Kessel 13 weist eine Einfüllöffnung auf, deren Verschluss 22 mit einem Sicherheitsüberdruckventil versehen ist. Wird die Versorgungseinheit 11 betätigt, baut sich in dem Rohr 4 ein Druck auf. Dadurch wird die Inhibitorlösung durch das Rohr 4 in den Tankinnenraum 5 gedrückt. Die Strömungsgeschwindigkeit des Druckgases wird dabei so eingestellt, dass sich im senkrecht ansteigenden Teil der Zuführungsleitung 10 als Strömungsregime der Inhibitorlösung eine Pfropfenströmung oder Ringströmung ergibt. Dadurch wird sichergestellt, dass die gesamte in der Leitung 10 befindliche Inibitorlösung in den Tank 1 transportiert wird. Die Strömungsgeschwindigkeit wird dazu auf einen Wert zwischen 6 und 12 m/s, insbesondere auf einen Wert zwischen 8 und 12 m/s, eingestellt.

Da sich die Menge der benötigten Inhibitorlösung nach der Größe des Tanks 1 bemisst, ist es bei großen Tanks 1 notwendig, mehr als eine Versorgungseinheit 11 an den Tank 1 anzuschließen. Dazu können mehrere Versorgungseinheiten 11 parallel geschaltet werden. Je nach Bedarf an Mischgas kann die Versorgungseinheit 11 einen oder mehrere Druckgasspeicherbehälter 14 umfassen.

In Figur 2 wird die Draufsicht auf die aufgerichtete Versorgungseinheit gezeigt. Zu erkennen ist der Kessel 13, die daran befestigten Treibgasflaschen 14 und der Griff 20. Um den Kessel 13 ist der Schlauch 15 gewickelt, dessen Ende mit dem Kupplungsmittel 12a versehen ist. Die Druckgaszuführungen 19 der beiden Treibgasflaschen 14 werden in einem drei-Wege-Anschluss 28 in eine gemeinsame Zuführung 17 geleitet. Die gemeinsame Zuführung 17 leitet das Druckgas aus beiden Treibgasflaschen 14 über ein Anschlussstück 23 in den Behälter.

In Figur 3 ist das Anschlussstück 23, welches die gemeinsame Zuführung 17 mit dem Kessel 13 verbindet, im Detail gezeigt. Das Anschlussstück 23 umfasst dabei ein oberes Teil 24 und ein unteres Teil 25, wobei das untere Teil 25 das obere Teil 24 umschließt. Die Druckgaszuführung 17 endet in dem oberen Teil 24. Zwischen dem oberen 24 und dem unteren Teil 25 befindet sich eine Blende 26 mit einer Öffnung 27. Die Größe der Öffnung 27 wird dabei gemäß dem Durchmesser der Zuführungsleitung 10 und der Größe des Tanks 1 gewählt.. Dadurch lässt sich die erforderliche Gasleerohrgeschwindigkeit einstellen. Insbesondere wird mittels der Auswahl des Durchmessers der Öffnung die Gasleerrohrgeschwindigkeit derart eingestellt, dass sie ≥ 0,1 mm/s ist. Dadurch wird eine ausreichend rasche und gleichmäßige Vermischung der Inhibitorlösung mit dem Inhalt des Tanks 1 gewährleistet.

BEZUGSZEICHENLISTE

1	Tank
2	Öffnung
3	Anschlussflansch
4	Rohr
5	Innenraum des Tanks
6	Rohrende
7	Aufwärtsgerichtete Strömung im Bereich des Rohres
8	Aufwärtsgerichtete Strömung in zum Rohr benachbarten Bereichen
9	Tragflansch
10	Zuführungsleitung
11	Versorgungseinheit
12	Kupplungsmittel
13	Kessel für die Inhibitorlösung
14	Druckgasspeicherbehälter
15	Schlauch
16	Anschluss für eine Druckgaszuführung
17	Druckgaszuführung
18	Rad
19	Rad
20	Griff
21	Druckminderventil
22	Verschluss der Einfüllöffnung des Druckgasspeicherbehälters
23	Anschlussstück
24	Oberer Teil des Ventils
25	Unterer Teil des Ventils
26	Blende
27	Öffnung der Blende
28	Drei-Wege-Anschluss

Ansprüche

1. Verfahren zur Stabilisierung von radikalisch polymerisierbaren Monomeren, umfassend die Schritte

a) Einbringen einer Lösung eines Inhibitors der radikalischen Polymerisation mit einem inerten Druckgas in einen die Monomere enthaltenden Behälter (1) über mindestens eine Leitung (10), die einen ansteigenden Bereich umfasst und an ihrem Ende Mittel zum Einleiten der Inhibitorlösung und zum Einblasen von Gas in den Behälter aufweist, und

b) Vermischen des Behälterinhalts und der Inhibitorlösung durch Einblasen von Gas durch die Leitung (10),

wobei man in Schritt (a) die Strömungsgeschwindigkeit des Druckgases so einstellt, dass sich als Strömungsregime der Inhibitorlösung eine Pfropfenströmung oder Ringströmung in dem ansteigenden Bereich der Leitung (10) ergibt und man in Schritt (b) die Gasleerrohrgeschwindigkeit im Behälter (1) auf ≥ 0,1 mm/s einstellt.

2. Verfahren nach Anspruch 1, wobei man in Schritt (a) die Strömungsgeschwindigkeit des Druckgases auf 6 bis 12 m/s einstellt.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, wobei man in Schritt (b) die Gasleerrohrgeschwindigkeit auf ≥ 0,1 bis 20 mm/s einstellt.

4. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei die Inhibitorlösung (17) und der Gasvorrat durch wenigstens eine Versorgungseinheit (11) bereitgestellt werden, die einen Kessel (13) für die Inhibitorlösung und wenigstens einen Druckgasspeicherbehälter (14) umfasst.

5. Verfahren nach Anspruch 4, wobei die Versorgungseinheit (11) vom Behälter (1) beabstandet angeordnet und über die Leitung (10) mit dem Behälter (1) verbunden ist.

6. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei die Leitung (10) von der Versorgungseinheit (11) zum Behälter (1) durch den Deckel des Monomerenbehälters (1) geführt wird.

7. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei mehrere Versorgungseinheiten (11) hintereinander oder parallel an die Leitung (10) angeschlossen sind.

8. Versorgungseinheit (11) zur Durchführung des Verfahrens nach einem der vorhergehenden Ansprüche, umfassend

(a) einen Kessel (13) für die Inhibitorlösung mit einem in die Inhibitorlösung reichenden Entnahmerohr,
(b) wenigstens einen Druckgasspeicherbehälter (14), der mit dem Kessel (13) für die Inhibitorlösung über eine Gaszuleitung (17) verbunden ist,
(c) Mittel zur Druckveringerung (21) am Druckgasspeicherbehälter (14),
(d) in der Gaszuleitung (17) Mittel (26) zur Einstellung der Gasleerrohrgeschwindigkeit und
(e) Mittel (12a, 12b) zum Anschluss der Entnahmeleitung an die Leitung (10) zum Behälter (1).

9. Versorgungseinheit (11) nach Anspruch 8, wobei die Mittel (26) zur Einstellung der Gasleerrohrgeschwindigkeit ein Anschlussstück (23) aufweisen.

10. Versorgungseinheit (11) nach Anspruch 9, wobei das Anschlussstück (23) eine Blende (26) umfasst.

11. Versorgungseinheit (11) nach einem der Ansprüche 8 bis 10, die ein bis sechs Druckgasspeicherbehälter (14) aufweist.

12. Versorgungseinheit (11) nach einem der Ansprüche 8 bis 11, die als fahrbare Einheit ausgebildet ist.

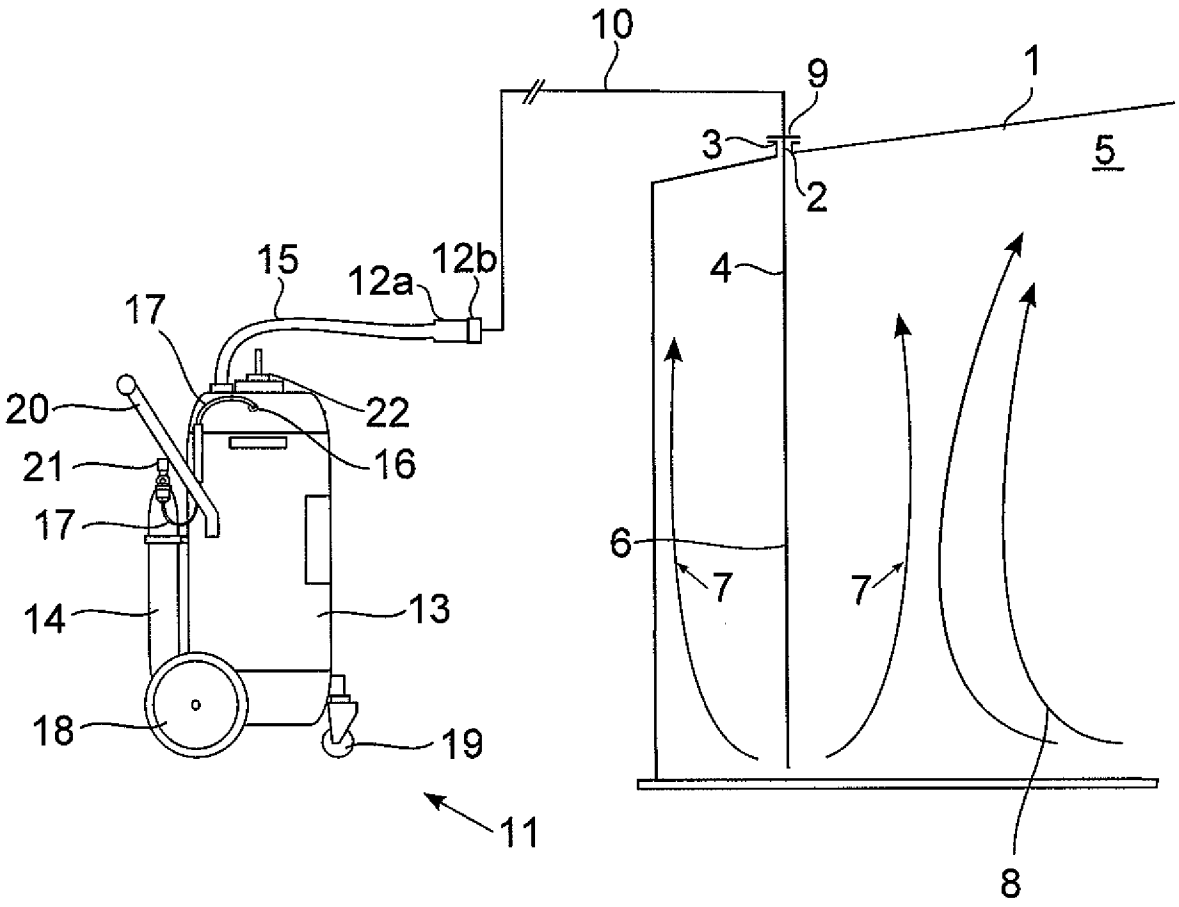


FIG. 1

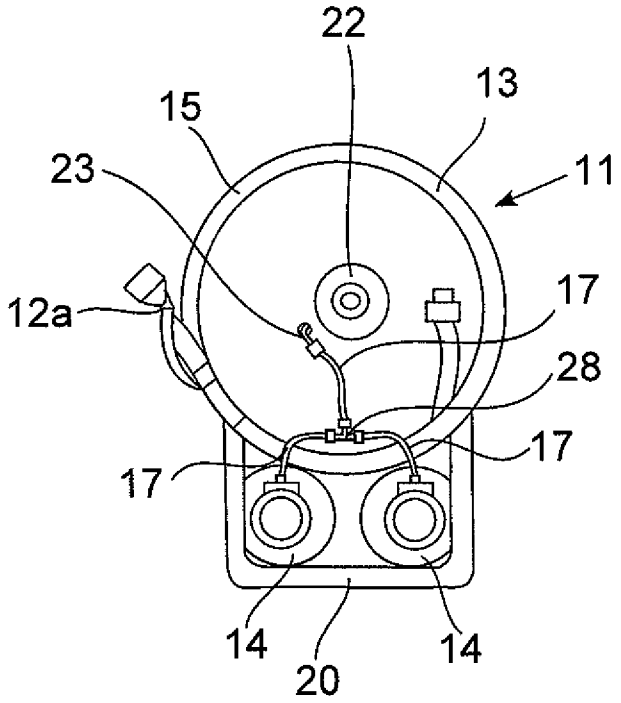


FIG. 2

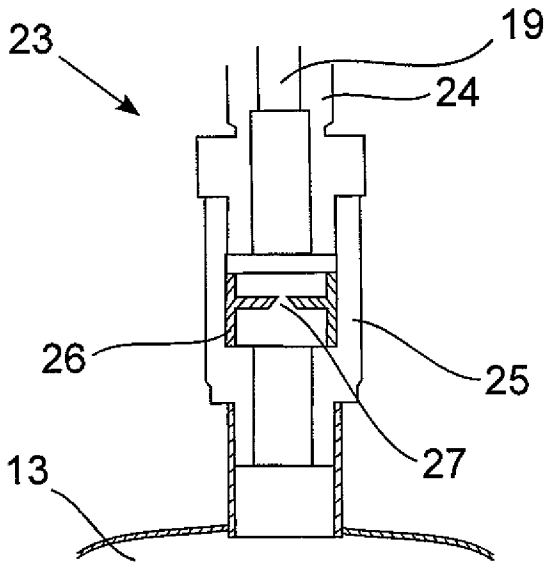


FIG. 3

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2014/058414

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. B01J19/00 B01J4/00
ADD.

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
B01J

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	DE 10 2005 042607 A1 (BASF AG [DE]) 8 March 2007 (2007-03-08) the whole document -----	1-12
A	DE 198 22 492 A1 (BASF AG [DE]) 26 August 1999 (1999-08-26) the whole document -----	1-12

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
1 July 2014	07/07/2014

Name and mailing address of the ISA/	Authorized officer
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Lux, Rudolf

1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No
PCT/EP2014/058414

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 102005042607 A1	08-03-2007	CN 101263162 A	10-09-2008
		DE 102005042607 A1	08-03-2007
		EP 1926756 A1	04-06-2008
		JP 2009507117 A	19-02-2009
		US 2008200623 A1	21-08-2008
		WO 2007028748 A1	15-03-2007
DE 19822492 A1	26-08-1999	BR 9910554 A	30-01-2001
		CA 2332508 A1	25-11-1999
		CN 1301193 A	27-06-2001
		DE 19822492 A1	26-08-1999
		EP 1082171 A1	14-03-2001
		ES 2366018 T3	14-10-2011
		ID 28555 A	31-05-2001
		JP 4695757 B2	08-06-2011
		JP 2002515328 A	28-05-2002
		MY 124387 A	30-06-2006
		US 6517057 B1	11-02-2003
		WO 9959717 A1	25-11-1999

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2014/058414

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
INV. B01J19/00 B01J4/00
ADD.

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
B01J

Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)
EPO-Internal, WPI Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	DE 10 2005 042607 A1 (BASF AG [DE]) 8. März 2007 (2007-03-08) das ganze Dokument -----	1-12
A	DE 198 22 492 A1 (BASF AG [DE]) 26. August 1999 (1999-08-26) das ganze Dokument -----	1-12

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen ☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :
"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
"E" frühere Anmeldung oder Patent, die bzw. das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist
"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden
"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
1. Juli 2014	07/07/2014

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde	Bevollmächtigter Bediensteter
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Lux, Rudolf

1

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2014/058414

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 102005042607 A1	08-03-2007	CN 101263162 A	10-09-2008
		DE 102005042607 A1	08-03-2007
		EP 1926756 A1	04-06-2008
		JP 2009507117 A	19-02-2009
		US 2008200623 A1	21-08-2008
		WO 2007028748 A1	15-03-2007
DE 19822492 A1	26-08-1999	BR 9910554 A	30-01-2001
		CA 2332508 A1	25-11-1999
		CN 1301193 A	27-06-2001
		DE 19822492 A1	26-08-1999
		EP 1082171 A1	14-03-2001
		ES 2366018 T3	14-10-2011
		ID 28555 A	31-05-2001
		JP 4695757 B2	08-06-2011
		JP 2002515328 A	28-05-2002
		MY 124387 A	30-06-2006
		US 6517057 B1	11-02-2003
		WO 9959717 A1	25-11-1999