I448331

(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本 **(11)證書號數：TW I448331 B**

(45)公告日： 中華民國 103 (2014) 年 08 月 11 日

(21)申請案號：098105980 (22)申請日： 中華民國 98 (2009) 年 02 月 25 日

(51)Int. Cl.： ***B01J4/00 (2006.01)*** ***B01J19/18 (2006.01)***
C08F2/01 (2006.01)

(30)優先權：2008/02/28 德國 102008000432.4

(71)申請人：贏創羅恩有限責任公司 (德國) EVONIK ROHM GMBH (DE)
德國

(72)發明人：卡洛夫 魯迪格 CARLOFF, RUEDIGER (DE)；海德 裘契恩 HEID, JOACHIM (DE)；畢肯艾克 歐勒夫 PICKENAECKER, OLAF (DE)

(74)代理人：林志剛

(56)參考文獻：

EP 0589527B1 US 2463262

審查人員：洪鈴雅

申請專利範圍項數：15 項 圖式數：2 共 0 頁

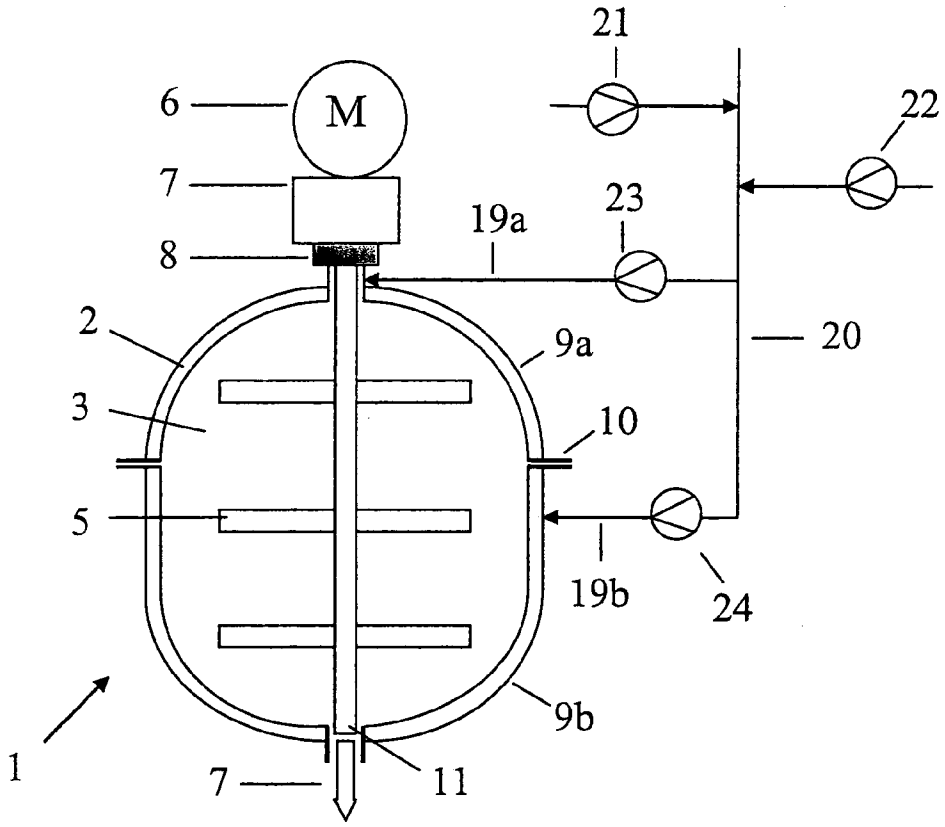
(54)名稱

攪拌槽反應器以及使用此種攪拌槽反應器進行聚合反應之方法

STIRRED-TANK REACTOR AND PROCESS FOR CARRYING OUT A POLYMERISATION REACTION USING SUCH A STIRRED-TANK REACTOR

(57)摘要

本發明係關於一種攪拌槽反應器及一種利用攪拌槽反應器由不飽和單體進行聚合反應的方法。本發明之攪拌槽反應器的特點在於產物的流料口係為被攪拌軸至少部分通過之中央底部流出口的形式。聚合反應係在超大氣壓力下連續進行，且該攪拌槽反應器係以流體動力方式運轉。



第1圖

1・・・攪拌槽反應器
2・・・反應器護套
3・・・反應空間
5・・・混合及切變元件
6・・・馬達
7・・・傳動裝置
8・・・軸向端面密封
9a、9b・・・殼體
10・・・凸緣
11・・・階級塊端軸承
19a、19b・・・計量供給點
20・・・管路
21・・・第一計量供給泵浦
22・・・第二計量供給泵浦
23・・・第三計量供給泵浦
24・・・第四計量供給泵浦

公告本

856802

發明專利說明書

（本申請書格式、順序，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫）

※申請案號：98105980

※申請日：98 年 02 月 25 日　　※IPC 分類：

B01J 4/00 (2006.01)

B01J 19/18 (2006.01)

C08F 2/01 (2006.01)

一、發明名稱：（中文／英文）

攪拌槽反應器以及使用此種攪拌槽反應器進行聚合反應之方法

Stirred-tank reactor and process for carrying out a polymerisation reaction using such a stirred-tank reactor

二、中文發明摘要：

本發明係關於一種攪拌槽反應器及一種利用攪拌槽反應器由不飽和單體進行聚合反應的方法。本發明之攪拌槽反應器的特點在於產物的流料口係爲被攪拌軸至少部分通過之中央底部流出口的形式。聚合反應係在超大氣壓力下連續進行，且該攪拌槽反應器係以流體動力方式運轉。

三、英文發明摘要：

Stirred-tank reactor and process for carrying out a polymerisation reaction using such a stirred-tank reactor

The invention relates to a stirred-tank reactor and a process for carrying out a polymerisation reaction from unsaturated monomers using a stirred-tank reactor. The stirred-tank reactor according to the invention is distinguished in that the product discharge is in the form of a central bottom outflow through which the stirrer shaft at least partly passes. The polymerisation is carried out continuously under superatmospheric pressure, and the stirred-tank reactor is operated hydrodynamically.

四、指定代表圖：

（一）、本案指定代表圖為：第(1)圖。

（二）、本代表圖之元件代表符號簡單說明：

1：攪拌槽反應器

2：反應器護套

3：反應空間

5：混合及切變元件

6：馬達

7：傳動裝置

8：軸向端面密封

9a、9b：殼體

10：凸緣

11：階級塊端軸承

19a、19b：計量供給點

20：管路

21：第一計量供給泵浦

22：第二計量供給泵浦

23：第三計量供給泵浦

24：第四計量供給泵浦

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：無

六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於一種連續操作攪拌槽反應器，特別用於由不飽和單體製備聚合物，該反應器包含一較佳爲可恆溫之反應器護套，至少一支被驅動的攪拌軸及以不可轉動的方式連接於該攪拌軸之攪拌及/或切變元件，包含至少一個於使用位置在頂部的起始材料供給口及至少一個於使用位置在底部的產物排料口。本發明進一步關於一種使用上述類型之攪拌槽反應器由不飽和單體進行聚合反應之方法。

【先前技術】

用於在高黏度反應介質中及以高反應速率進行聚合反應之上述類型的攪拌槽反應器已被揭示於例如 DD 294 426 A5 中。其所描述的攪拌槽反應器具有一可恆溫之反應器護套及在反應器裡中心對稱配置之轉子，該轉子包含轉子軸、具通路之橫柄及攪拌器圓筒，該攪拌器圓筒係於其頂部及底部開口並以轉子軸方向由反應器底部向反應器蓋延伸。介於攪拌器圓筒與反應器護套之間的環狀空間以及介於攪拌器圓筒與嵌入管之間的環狀空間係設置有螺旋攪拌器。該攪拌器圓筒具有一具有通道之橫柄，混合元件係排列於橫柄上及下之通道間。反應物質的混合與均質化以及熱的移除據稱係藉由攪拌器圓筒之橫柄上的通路或混合元件的特殊排列來改良。

特別地，產物流的輸送係藉由作爲螺旋攪拌器之混合元件的形成來達成。

根據 DD 294 426 A5 的攪拌槽反應器係經設計使該反應器只能在完全填滿時操作。混合元件必須被排列以便避免在反應器蓋上產生沈積。再者，混合元件必須經過設計以便產物流的運送可被有效達成。

特別地，在連續式操作反應器的例子中，部分充填具有可能發生聚合物沈積在填充氣體之容器上方區域的缺點。在部分填充之連續式操作反應器的例子中，通常需要排料幫浦，其特別是在數 1000 kg/h 的黏度液體的高輸出時是極昂貴的（因其體積之故）。在反應器啓動與停止運轉期間，該反應器內容物通常需要被以相較於不動操作時非常不同的黏度來排出。由於缺乏潤滑，排料泵浦會非常快速地變得堵塞，特別在低黏度時。

已知的連續式操作攪拌槽反應器經常在僅部分填充時操作。對於攪拌槽反應器的此種操作，需要量測液位的設備。這些依次相當容易受到因聚合物沈積物的形成所致缺陷的影響。

DE 3 338 736 A1 專利描述一種聚合方法，該方法使用完全填充的攪拌槽反應器。反應器之上壁上的結塊現象及流回的單體凝結物的混合不良被防止係爲事實。然而，並未在軸向端面密封（axial face seal）正下方達成計量加入，致使聚合物的堆積可能在那裡發生而可能最終導致攪拌器的故障。由於操作是在僅稍微超大氣壓力下進行，因

此在反應器底部還使用昂貴且高度維護的傳動泵浦（其在低黏度下表現出可觀的磨耗且可能失敗）。更進一步地，攪拌器不具有階級塊端軸承（step bearing），因此該軸必須被製作得更堅固，且該攪拌器由於聚合物的累積而對不平衡敏感。

EP 1 122 265 B1 專利描述一種聚合反應反應器，其具有複數個起始材料入口。然而，沒有任何供給口用來沖洗軸向端面密封之區域，以致前述的缺點可能發生。

RU 2114869 C1 專利描述一種連續整體聚合反應（mass polymerization）之方法，其中係使用完全填充之攪拌槽反應器。然而，此處同樣地未達成在軸向端面密封鄰近區域中計量加入且未使用階級塊端軸承，其結果是前述不良效果同樣可被預期。經循環及冷卻的聚合物溶液係在未摻加起始劑下於第二計量加入點送入反應器中。隨後，並無因此在反應器中有實質上改良的起始劑濃度均勻性。

【發明內容】

因此，本發明之目的在提供一種本文最初所提類型的簡單設計之攪拌槽反應器，其係可連續地操作且可在藉由簡單手段完全填充時操作。特別地，該反應器應設計簡單使其可不使用針對高黏度液體的昂貴漿液泵浦及液位調節。

更進一步地，送入的起始材料應被混入反應器中的黏稠反應混合物並盡可能快速地均質分佈。

[9]

根據本發明，上述目的係藉由一連續操作的攪拌槽反應器達成，特別是用來由不飽和單體製備聚合物，該攪拌槽反應器包含一反應器護套（尤其是可恆溫者），至少一支被驅動的攪拌軸及以不可旋轉的方式連接於該攪拌軸之攪拌及/或切變元件，包含至少一個於使用位置在頂部的起始材料供給口及至少一個於使用位置在底部的產物排料口，根據本發明之攪拌槽反應器其產物排料口係爲被攪拌軸至少部分通過之中央底部流出口的形式。

以此方式，根據本發明之攪拌槽反應器可完全填充，且可在超大氣壓力下操作。反應器之壓力係藉由起始材料的運輸構件施加，這些運輸構件因其運輸性質而確保來自反應器的產物流入排料管道。產物混合物的排料泵浦可因此被省略。

在根據本發明之攪拌槽反應器的有利變體中，可想見進入反應空間之至少一起始材料供給口被直接設置在於使用位置在頂部的攪拌軸入口區域。例如，一起始材料供給口可被直接設置於一上部軸包封件（upper shaft packing）之下方。

在流體動力填充反應槽的例子中，此使反應產物無法進入軸封（shaft seal）。上部軸封的較低部位係連續地藉由起始材料流的沖刷清理之。流體動力填充反應器係被理解爲完全以液體填充而無氣相之反應器。

在較佳的變體中，可想見該攪拌軸之於使用位置在底部的一端係形成底部出口的一部份。

例如，該攪拌軸至少在其通過底部流出口的一端形成中空軸而與反應空間相通。

若底部流出口係爲因應攪拌軸而呈階級塊端軸承之形式則特別有利。

在一進一步實施態樣中，攪拌軸之階級塊端軸承也可藉由位於底部流出口上一定高度處之軸承座設置。

額外之階級塊端軸承的優點如下所述而被保留。

可較佳地爲滑動軸承形式之階級塊端軸承可被反應混合物冷卻及潤滑。

對根據本發明之攪拌槽反應器進行有利地開發係可能的，以確保階級塊端軸承之軸承間隙係做成可使反應混合物流過的尺寸。

如果攪拌軸通過底部流出口的那一端具有至少部分爲平坦軸頸型態之外形將特別有助益。因此，反應混合物不可避免地流過包含軸承間隙之整個階級塊端軸承。

由於攪拌軸額外具有階級塊端軸承，因此可能使該軸直徑尺寸小於在攪拌軸僅裝設在於使用位置在頂部之軸承中的情況下所需要之直徑。該階級塊端軸承因此用於避免該軸所不允許的大偏斜，例如肇因於反應器中聚合反應沈積物所導致被導入軸中之不平衡。

在本發明攪拌槽反應器的一有利變體中，攪拌軸具有至少一個流出口通道係向反應空間內部敞開且至少部分橫向延伸至其縱軸。該攪拌軸至少其較低端係呈成中空軸型態，此攪拌軸可易於例如在階級塊端軸承的上方提供橫向

孔洞。

前述目的可進一步藉由一種使用前述攪拌槽反應器由不飽和單體進行聚合反應的方法來達成。該方法之特點在於連續完成起始材料被供給到反應器內與產物被排出反應器外。

該聚合反應較佳地係於超大氣壓力下進行。

該超大氣壓力之設定可爲例如，超大氣壓力相對於一大氣壓大 5 巴（bar）。

本反應器係可有利地以流體動力填充來運作，即，產物從完全填充的反應器排出是完全藉由所導入之起始材料的壓力來達成。

除了將起始材料流在上部軸封計量供給之外，將另外的起始材料流送入係有助益的。若將另外的起始材料流透過至少一計量供給管導入該反應器之中間區域係特別有助益。此有效地避免例如起始劑濃度特別低的混合不佳的區域。因此，反應器中起始材料的均勻分佈係可藉由一計量供給管來達成。這對聚合反應，特別是快速分解的起始劑而言係重要的。在此情況下，快速分解係指起始劑之半衰期在攪拌器混合時間的範圍內，此係大約 1-200 秒，在導入部分起始劑後，有關反應器中起始劑濃度的差異被最小化。

由於本發明反應器的流體動力操作，因此特別不需要複雜的內部結構來傳輸反應混合物，該內部結構會妨害計量供給管的使用。

若起始材料的計量供給係在反應器之至少兩個空間上彼此分離的點來達成則將特別有助益。藉由將計量供給的物流在複數個計量供給點分佈，則可能較佳地利用反應體積。

在連續運作的聚合反應用攪拌槽反應器中，一般並無法使整個反應器積每個部分都均勻地被利用作爲反應空間。當反應器內容物與反應器計量供給的黏度差異越大時，分離的趨勢就越大。在多數情況下，混合不良的區域係發生在反應器的不同點，反應器壁附近或在反應混合物內。藉由額外的計量供給點，有效可用之反應容積增加且混合途徑保持短小。此效果在反應時間常數係屬攪拌器混合時間的數量級時特別地顯著。在此情況下，反應物在其反應前於反應空間中有較佳的分佈。

一部份的起始材料在進入反應空間前可被混合均勻在一起。例如，製程中投入的起始劑以純物質或稀溶液型態在送入反應器之前導入反應器之單體計量供給管。在進入反應器的途中，起始劑係於單體管中混合。起始劑的計量供給點有利地與反應器有一段距離，如此可形成均勻的起始劑/單體混合物。

爲改善起始劑的混入，可在單體計量供給管中安裝靜態混合器。

本程序的一個優勢在於反應器中的起始材料的濃度梯度盡可能地小。

較佳地，反應器的護套溫度係經調整使其比反應溶液

中聚合物的玻璃轉變溫度高至少 10℃。此可降低冷反應器壁上形成聚合物沈積物的趨勢。

【實施方式】

第 1 圖中呈現的攪拌槽反應器 1 包含一較佳爲兩部分的反應器護套 2，其圍成一反應空間 3。攪拌軸 4 以不可轉動的方式連接到混合及切變元件 5 並穿過反應空間 3。混合及切變元件 5 可用已知方式可形成例如棒狀、螺旋狀或槳狀。

攪拌軸 4 係可直接或間接驅動，在所述實施例中，該攪拌軸係利用具有中間傳動裝置 7 的馬達 6 直接驅動。在傳動裝置 7 之下，該攪拌軸 4 係透過一軸向端面密封 8 自反應空間 3 密封，在所述實施例中，該反應器護套 2 係由兩殼體 9a 及 9b 構成，各個殼體係雙壁並藉由全繞凸緣 10 側面相接達到密封。

在操作攪拌槽反應器 1 期間，一熱交換介質流經反應器殼體 9a 及 9b，藉此達到反應空間 3 的熱交換介質恆溫化。其可爲加熱或冷卻介質，例如一恆溫流體，譬如蒸汽、水、熱傳遞油或其他熱傳遞介質。

攪拌軸 4 之遠離馬達 6 之末端係裝設於階級塊端軸承 11 中，該階級塊端軸承 11 同時形成該攪拌槽反應器 1 之中央底部流出口。在階級塊端軸承 11 及階級塊端軸承 11 區域中之攪拌軸 4 的形成係如第 2 圖所示。

以下參考第 2 圖。

攪拌軸其形成軸頸的那一端係穿過反應器護套 2 的開口 12，該開口形成攪拌槽反應器 1 的中央底部流出口。開口 12 如後所述同時作爲聚合物排料口。於此出口間隙 13 之下方提供滑動襯套 14，其容納攪拌軸 4 因此形成具有慣常尺寸公差的軸承間隙 16。

中央產物流出口的開口直徑及滑動襯套 14 之直徑可因此相同或不同。

滑動襯套 14 之位於排料側的末端 15 係呈液體流出口之型態並與一產物排料管道（圖未顯示）連接。

攪拌軸 4 其部分裝設於滑動襯套 14 的那一端可具有固定的直徑或可在滑動襯套 14 內改變直徑。滑動襯套 14 在軸方向的直徑改變也可被理解。進一步的可能係將攪拌軸 4 在滑動襯套內的那端形成軸頸，其中攪拌軸周圍提供一個或多數個沖洗區域。

攪拌軸之軸承間隙 16 允許在滑動襯套中藉由要排出的反應產物潤滑及清洗。

在通過階級塊端軸承 11 的區域中，攪拌軸 4 裝設有軸向孔洞 17，其係與反應空間 3 透過一橫向孔洞 18 相通。反應混合物透過橫向孔洞 18 及軸向孔洞 17 注入軸端及流出攪拌軸 4 直接進入與流出口連接件連接之管道。該橫向孔洞 17 或橫向孔洞群係直接呈現於階級塊端軸承 11 上或出口間隙 13 上。

以下係再一次參考第一圖，起始材料係透過兩個計量供給 19a 及 19b 導入攪拌槽反應器 1 之反應空間 3 中。

第一計量供給點 19a 係直接位於軸向端面密封 8 之下，第二計量供給點 19b 係開口於第一計量供給點 19a 下游的反應空間 3 中心。第二計量供給點 19b 可設置爲計量供給管之型態（未顯示）。

單體及/或溶劑係透過管路 20 導入攪拌槽反應器 1 中，鏈長調節劑係透過第一計量供給泵浦 21 加入單體中，且引發聚合反應的起始劑係利用位於下游的第二計量供給泵浦 22 計量供給。

在起始劑計量供給的下游，起始材料流係分岐，其注入反應空間 3 係透過第三及第四計量供給泵浦 23 及 24 來達成。

亦可想到的是利用計量供給泵浦 23 及 24 之一或二者來分配，以及藉由閥門及/或相關設計管道截面來調整被計量送入反應器的物流的分佈。然而，此變體之缺點於在管道或閥門內的少量沈積會導致反應器中部份物流所要比例的偏差。進一步可能性係透過流量計監測起始材料流 19a 及/或 19b 並透過控制閥門調節。

【圖式簡單說明】

第 1 圖係爲本發明之攪拌槽反應器之示意圖。

第 2 圖係爲本發明之攪拌槽反應器之階級塊端軸承截面圖。

【主要元件符號說明】

1：攪拌槽反應器

2：反應器護套

3：反應空間

4：攪拌軸

5：混合及切變元件

6：馬達

7：傳動裝置

8：軸向端面密封

9a、9b：殼體

10：凸緣

11：階級塊端軸承

12：開口

13：出口間隙

14：滑動襯套

15：滑動襯套末端

16：軸承間隙

17：軸向孔洞

18：橫向孔洞

19a、19b：計量供給點

20：管路

21：第一計量供給泵浦

22：第二計量供給泵浦

23：第三計量供給泵浦

24：第四計量供給泵浦

七、申請專利範圍：

1. 一種攪拌槽反應器（1），特別是用於由不飽和單體製備聚合物者，其係包含一較佳爲可恆溫之反應器護套（2），至少一支被驅動的攪拌軸（4）及以不可旋轉地連接於該攪拌軸（4）之攪拌及/或切變元件，包含至少一個於使用位置在頂部的起始材料供給口及至少一個於使用位置在底部的產物排料口，其特徵在於該產物排料口係爲被該攪拌軸（4）至少部分通過之中央底部流出口的形式。

2. 如申請專利範圍第 1 項所述之攪拌槽反應器，其中至少一個進入到反應空間（3）之起始材料供給口被直接設置在於使用位置在頂部的攪拌軸入口區域。

3. 如申請專利範圍第 1 項或第 2 項所述之攪拌槽反應器，其中該攪拌軸（4）在其於使用位置在底部的一端形成底部流出口的一部份。

4. 如申請專利範圍第 3 項所述之攪拌槽反應器，其中該攪拌軸（4）至少在其通過底部流出口的一端係形成中空軸而與反應空間（3）相通。

5. 如申請專利範圍第 1 項所述之攪拌槽反應器，其中該底部流出口係呈階級塊端軸承（11）之形式以因應攪拌軸（4）。

6. 如申請專利範圍第 5 項所述之攪拌槽反應器，其中該階級塊端軸承（11）之軸承間隙係做成可供反應混合物流過的尺寸。

7. 如申請專利範圍第 1 項所述之攪拌槽反應器，其

中該攪拌軸（4）通過底部流出口的那一端具有至少部分平坦軸頸型態之外形。

8. 如申請專利範圍第 1 項所述之攪拌槽反應器，其中該攪拌軸（4）具有至少一個流出口通道係向反應空間內部敞開且至少部分橫向延伸至其縱軸。

9. 一種利用申請專利範圍第 1 項至第 8 項中任一項之攪拌槽反應器由不飽和單體進行聚合反應之方法，其特徵在於完成起始材料被供給到反應器內與產物被排出反應器外。

10.如申請專利範圍第 9 項所述之方法，其中聚合反應係於超大氣壓力（superatmospheric pressure）下進行。

11.如申請專利範圍第 10 項所述之方法，其中超大氣壓力係設定在相對於大氣壓爲≧5 巴（bar）。

12.如申請專利範圍第 10 項及第 11 項之任一項所述之方法，其中該反應器係以流體動力填充運作。

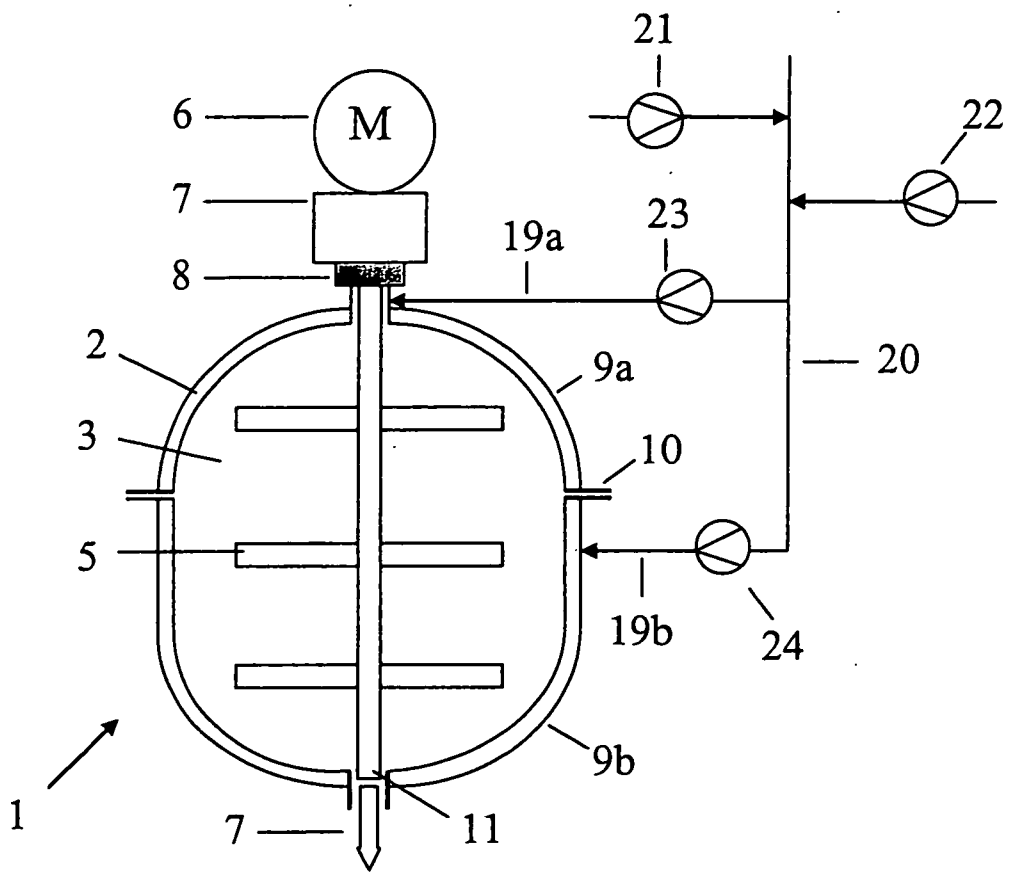
13.如申請專利範圍第 10 項所述之方法，其中起始材料混合物的計量供給係於反應器之至少兩個空間上彼此分離的點達成。

14.如申請專利範圍第 10 項所述之方法，其中至少一種起始材料係透過至少一支計量供給管導入該反應器之中間區域。

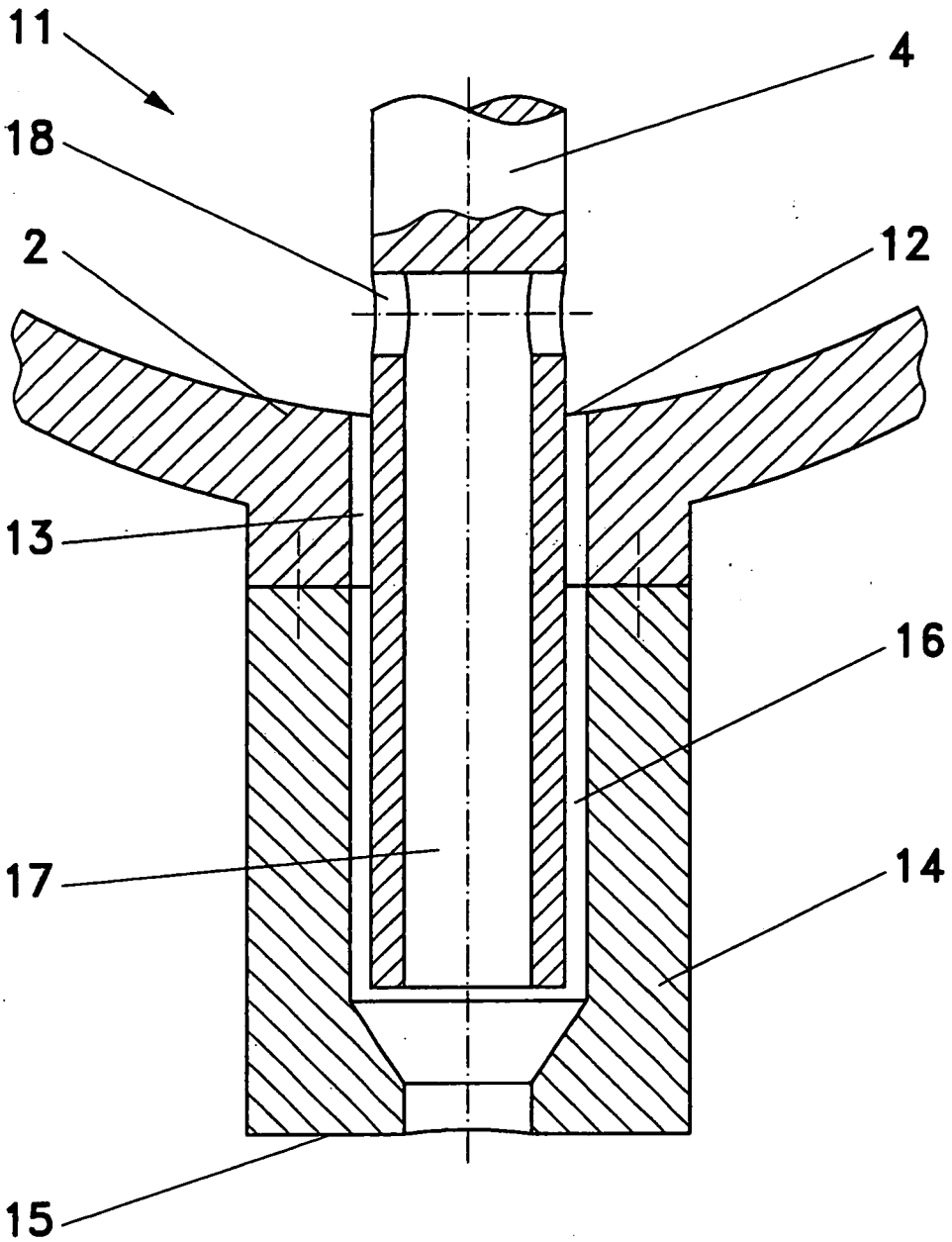
15.如申請專利範圍第 10 項所述之方法，其中通過使用位置反應器的流動係於重力方向發生於起始材料與產物。

16.如申請專利範圍第 10 項所述之方法，其中至少部分的起始材料在進入反應空間之前係混合均勻在一起。

17.如申請專利範圍第 10 項所述之方法，其中反應器護套溫度係經調整使其比反應溶液之聚合物的玻璃轉變溫度高至少 5℃。



第1圖



第2圖