

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

49115

Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 15.III.1962 (P 98 504)

Pierwszeństwo: 22.III.1961 Holandia

Opublikowano: 8.III.1965

Kl. 39 ^{84, 3/00} ~~25, 01~~

MKP C 08

UKD

CO8f 3/00

Właściciel patentu: UCB (Union Chimique — Chemische Bedrijven),
S.A., Bruksela (Belgia)

Sposób polimeryzacji ciągłej monomerów winylowych i urządzenie do stosowania tego sposobu

BIBLIOTEKA

Urzędu Patentowego
Polskiej Rzeczypospolitej Ludowej

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób i urządzenie do polimeryzacji ciągłej monomerów winylowych.

Pod określeniem monomery winylowe należy rozumieć między innymi klasyczne pochodne winylowe, takie jak chlorek winylu, octan winylu i pochodne akrylowe, takie jak akrylonitryl, estry akrylowe i metakrylowe, kwasy akrylowe i metakrylowe i tym podobne, jak również każdą inną pochodną winylową lub winylidenową.

Przez polimeryzację można rozumieć każdą reakcję poliaddycji jednego lub kilku monomerów, to jest łączenie się cząsteczek monomeru w łańcuch polimerowy bez zmiany globalnego składu chemicznego.

Znany jest sposób polimeryzacji monomerów winylowych w reaktorach pionowych w obecności fazy gazowej.

Znane jest także stosowanie aparatów do polimeryzacji w rodzaju odwróconej retorty lub fajki.

Te znane sposoby cechuje niedogodność prowadzenia reakcji w obecności fazy gazowej, ogólnie biorąc w obecności gazu obojętnego lub powietrza. Części aparatury znajdujące się w fazie gazowej i które są zbrzydzane ośrodkiem polimeryzacyjnym pokrywają się stopniowo powłoką z polimeru wskutek wyparowania cieczy, w której zawarty jest polimer. Jeżeli faza gazowa zawiera tlen, to na częściach aparatury znajdujących się w atmo-

2

sferze gazowej można stwierdzić zbrylanie i osady. Poza tym polimery ulegają zmianie i zabarwiają się na niepożądany kolor żółtawy. Na przykład w przypadku polimeryzacji akrylonitrylu, powstały poliakrylonitryl zabarwia się pod wpływem powietrza na żółto, a część monomeru ulega rozkładowi na kwas cyjanowodorowy, formaldehyd i dwutlenek węgla. Jeżeli fazę gazową stanowi gaz obojętny, to rozkład jest mniej widoczny, lecz niedogodności powstawania zbrylań i osadów polimeru występują tak samo jak w przypadku obecności tlenu.

Wynika stąd konieczność częstego oczyszczania aparatów polimeryzacyjnych. Procesy te, które w zasadzie są procesami ciągłymi należy więc często przerywać i praktycznie biorąc nie są one procesami ciągłymi.

Monomery winylowe, które posiadają dostateczną rozpuszczalność w wodzie, korzystnie jest polimeryzować w roztworze wodnym. Tak jest na przykład w przypadku akrylonitrylu, który rozpuszcza się w wodzie, w temperaturze 40°C w ilości 8 gramów na 100 gramów wody. Zaletą tej metody polimeryzacji polega na tym, że duża ilość wody pochłania ciepło wywiązujące się przez silnie egzotermiczną reakcję polimeryzacji. Poza tym utworzony poliakrylonitryl nierozpuszczalny w wodzie łatwo jest oddzielić przez odsączenie. Jednakże niedogodnością tej metody jest to, że urządzenie do polimeryzacji musi posiadać duże roz-

miary, podczas gdy jego zdolność produkcyjna jest stosunkowo mała.

Sposób i urządzenie według wynalazku pozwala na usunięcie tych niedogodności. Polimeryzację monomerów winylowych prowadzoną w sposób ciągły przeprowadza się według wynalazku bez atmosfery gazowej, w przesyconym roztworze monomerów, bez tworzenia się zbrylań i osadów na elementach znajdujących się wewnątrz aparatury.

Jako roztwór przesycony rozumie się roztwór nasycony jednego lub kilku monomerów w obecności nadmiaru monomerów w stanie nierozpuszczonym.

Sposób ciągły polimeryzacji monomerów winylowych według wynalazku polega na tym, że wodny roztwór przesycony jednego lub kilku monomerów winylowych i wodny roztwór zawierający katalizator polimeryzacji wprowadza się oddzielnie w sposób ciągły do części cylindrycznej komory poziomej, w której te roztwory wytwarzają mieszaninę polimeryzacyjną zawierającą nierozpuszczalny polimer, monomer nie przereagowany, katalizator i wodę, przy czym, mieszanina polimeryzacyjna wypełnia całkowicie komorę, jest ustawicznie mieszana i odciągana w sposób ciągły z górnej części przeciwnego końca wspomnianej komory.

Urządzenie do stosowania sposobu według wynalazku składa się z:

a) reaktora cylindrycznego poziomego, zaopatrzonego w 1) wlot dla reagentów, umieszczony osiowo na jednym końcu reaktora i składający się z co najmniej dwóch rur zasilających ułożonych obok siebie i sięgających do reaktora na różną długość, 2) wylot dla zawiesziny spolimeryzowanej, umieszczony w górnej części drugiego końca reaktora, 3) mieszadło składające się z co najmniej dwóch tarcz połączonych z sobą za pomocą co najmniej dwóch prętów wydrążonych lub pełnych i 4) elementy do zraszania boku części wlotowej reaktora od wewnętrznej strony płyty oraz do zraszania tarczy i panewki łożyska mieszadła znajdującego się blisko tej płyty.

b) ze znanego urządzenia do doprowadzania do wrzenia spolimeryzowanej zawiesziny w celu oddzielenia polimerów od nieprzereagowanych monomerów i do zawracania tych ostatnich do obiegu do reaktora.

c) ze znanej wirówki pracującej w sposób ciągły do oddzielania i przemywania polimerów.

d) z urządzenia do zawracania do obiegu do reaktora roztworów macierzystych i pierwszych roztworów z przemycia.

Reaktor posiada podwójne ścianki, w których cyrkuluje ciecz, co pozwala na regulowanie temperatury środowiska reakcyjnego.

Urządzenie według wynalazku pozwala na przeprowadzenie pełnego cyklu polimeryzacji, na obróbkę w temperaturze wrzenia i na odwirowanie polimeru oraz na odzyskanie monomeru bez przerywania procesu w celu oczyszczenia urządzenia.

Wynalazek daje następujące korzyści: brak atmosfery gazowej wstrzymuje gromadzenie się osadów polimeru w górnej części wewnątrz reaktora. Kształt reaktora, który ma postać leżącego cylin-

dra, zmniejsza do minimum niebezpieczeństwo dekantacji. Ponieważ mieszadło obejmuje praktycznie całą wewnętrzną przestrzeń reaktora, cała jego zawartość jest dokładnie mieszana. W ten sposób można obrabiać nasycony roztwór monomeru w obecności nadmiaru nierozpuszczanego monomeru, bez obawy przed dekantacją lub miejscowym wzrostem temperatury wskutek nadmiaru monomeru. Ponieważ monomer i katalizator wprowadza się w różnych miejscach do środowiska reakcyjnego znajdującego się w reaktorze, unika się w ten sposób bezpośredniego kontaktu dużej ilości monomeru z katalizatorem, a tym samym niekontrolowanego powstawania polimeru u wylotu rur zasilających, usuwając w ten sposób możliwość zatykania się tych rur.

Zraszanie części wlotowej reaktora od wewnętrznej strony płyty, a także tarczy i panewki łożyska mieszadła znajdujących się obok tej płyty zapobiega powstawaniu osadu na tych częściach przez wytworzenie strefy rozcieńczenia.

Materiały stosowane do budowy reaktora polimeryzacyjnego dobiera się zależnie od ich odporności chemicznej i wytrzymałości mechanicznej. Urządzenie może być wykonane ze stali nierdzewnej, z niklu, z aluminium, albo z dowolnego metalu pokrytego szkliwem mineralnym lub powłoką z tworzywa plastycznego. Urządzenie może być wykonane nawet całkowicie z tworzywa plastycznego.

Wprowadzanie przesyconego roztworu monomerów do reaktora w temperaturze dostatecznie niskiej powoduje, że niepotrzebna jest regulacja temperatury za pomocą cieczy cyrkulującej między ściankami płaszcza. Na przykład, jeżeli przesycony roztwór monomeru wprowadza się w temperaturze otoczenia, to temperatura w reaktorze sama się utrzymuje na stałej wysokości około 50°C. Na załączonych rysunkach przedstawiono korzystną postać wykonania urządzenia według wynalazku.

Fig. 1 przedstawia schematycznie urządzenie do polimeryzacji ciągłej, fig. 2 przedstawia bardziej szczegółowo reaktor do polimeryzacji według wynalazku, fig. 3 przedstawia fragment reaktora od strony wlotowej, a mianowicie urządzenie do zraszania wewnętrznej strony płyty oraz blisko niej umieszczonej tarczy i panewki łożyska mieszadła.

Według fig. 1 urządzenie zawiera jako podstawowe części zbiorniki do reagentów 2, 3, 4, 5 i 6, reaktor 1, zbiornik 19 do wody do zraszania, warńnik 28, wirówkę 29, zbiornik 30 do wody do przemywania, zbiornik 25 na ługi macierzyste, a także zestaw pomp 22 i 23 zapewniających cyrkulację cieczy w urządzeniu.

Zbiorniki 2 i 3 do reagentów służące do magazynowania monomerów M_1 i M_2 są połączone poprzez przewody 12, 13, pompę 23 i przewód 14 z reaktorem 1. Zbiorniki 4 i 5 do reagentów, zawierające roztwory składników katalitycznych P i B połączone są poprzez przewody 9, 10 i 15 z reaktorem 1. Zbiornik 6, zawierający jeden lub kilka środków modyfikujących oznaczonych przez H połączony jest poprzez przewody 11 i 16 z reaktorem 1.

Dawkowane zasilanie reagentami M_1 , M_2 , P, B i H zapewnia pompa 22, o kilku tłokach, która pozwala na indywidualne dawkowane zasilanie poszczególnymi reagentami. Tę jedną pompę wielotłokową 22 można ewentualnie zastąpić pojedynczymi pompami dawkującymi. Pompa wielotłokowa 22 służy jednocześnie do dawkowanego zwracania do obiegu roztworów macierzystych i pierwszej wody z przemycia, pochodzących ze zbiornika 25.

Znanego typu pompa 23 do emulsji służy do emulgowania monomerów M_1 , M_2 dostarczanych przewodem 12, roztworów macierzystych i z pierwszych wód z przemycia zbieranych w zbiorniku 25 i doprowadzanych przewodem 26 i monomerów odzyskanych w warniku 28 i doprowadzanych przewodem 13. Ta pompa 23 dostarcza do reaktora 1 przewodem 14 mieszaninę zemulgowaną, otrzymaną w ten sposób albo roztwór przesycony.

W postaci wykonania wynalazku przedstawionej na fig. 1 i 2 reaktor 1 jest wykonany w kształcie cylindra o osi poziomej i ma podwójne ścianki w celu umożliwienia regulowania temperatury ośrodka polimeryzacji za pomocą cieczy obiegającej pomiędzy tymi dwiema ściankami. Ciecz ta jest doprowadzana wlotami 38 i 39 i odprowadzana wylotami 40 i 41. Wewnątrz reaktora 1 jest umieszczone mieszadło 33, mające długość odpowiadającą w przybliżeniu długości reaktora 1. Mieszadło 33 jest utworzone z dwóch tarcz 34 i 35 połączonych ze sobą prętami pełnymi lub wydrążonymi 36 i 37. Można oczywiście zastosować także i więcej niż dwa pręty, na przykład trzy pręty wydrążone, jak to ma miejsce w przykładzie wykonania wynalazku omówionym poniżej. Po stronie wejściowej reagentów mieszadło 33 jest utrzymywane na swym końcu za pomocą tulei umieszczonej na panewce 21 w sposób pozwalający na obracanie się tej tulei dookoła panewki. Na stronie wyjściowej zawiesziny spolimeryzowanej mieszadło 33 jest utrzymywane za pomocą szczelnego łożyska i jest połączony z niewidocznym na rysunku napędem.

Przez płytę 42 i wydrążoną panewkę 21 (fig. 3) przetknięte są rury zasilające 17 i 18. Rura 17 jest połączona z rurą 14 prowadzącą roztwór nasyconych monomerów, natomiast rura 18 jest połączona z rurą 15 prowadzącą roztwór układu katalicznego. Rura 18 sięga do wnętrza reaktora 1 głębiej aniżeli rura 17. Liczbą 16 oznaczony jest przewód wlotowy dla środków modyfikujących. Przewód 24 umieszczony w górnej części końca reaktora, przeciwnego do końca, w którym odbywa się zasilanie reagentami, stanowi wylot spolimeryzowanej zawiesziny na zewnątrz reaktora 1.

Urządzenie zarszające, przedstawione w większej skali na fig. 3, zawiera przewód 20 do doprowadzania wody, dopływającej ze zbiornika 19, dokładnie powyżej panewki 21 łożyska mieszadła 33 i w miejscu leżącym między płytą 42 a sąsiednią tarczą mieszadła 33.

Warnik 28, którego działanie jest wyjaśnione poniżej, jest typu zwykłego. Warnik ten jest połączony przewodem 27 z wylotem 24 reaktora 1, a przewodem 13 — z pompą 23 do emulsji, natomiast w dolnej części tego warnika 28 przewidzia-

ny jest przewód spustowy, poprzez który odbywa się zasilanie wirówki 29.

Wirówka 29 jest typu zwykłego i jest zaopatrzona w zbiornik 30 do wody przemyciającej wyposażony w przewód zasilający 31. Przewód spustowy wirówki 29 jest połączony przewodem 32 ze zbiornikiem 25 gromadzącym ługi macierzyste oraz pierwsze wody z przemycia.

Działanie urządzenia według wynalazku jest następujące:

Monomery M_1 i M_2 , pochodzące ze zbiorników 2 i 3 są pompowane w sposób ciągły w ilościach dawkowanych za pomocą pompy 22 i są prowadzone przewodem 13, w którym są one mieszane z monomerami odzyskanymi, pochodzącymi z warnika 28 jak również z roztworami macierzystymi i pierwszymi wodami z przemycia, płynącymi przewodem 26. Otrzymana w ten sposób mieszanina jest emulgowana za pomocą pompy 23 i jest prowadzona przewodem 14, a następnie rurą 17 do wnętrza reaktora 1. Z drugiej strony, składniki katalityczne P i B magazynowane w zbiornikach 4 i 5 są również dawkowane za pomocą pompy 22 i wprowadzane sukcesywnie przewodami 9, 10 i 15 do rury zasilającej 18, która sięga głębiej do reaktora 1, aniżeli rura 17. Jednocześnie związki pomocnicze B są wtryskiwane w sposób dawkowany ze zbiornika 6 do reaktora 1 przechodząc przewodami 11 i 16, poza tym woda zraszająca ze zbiornika 19 jest doprowadzana przewodem 20 do reaktora 1. Mieszadło 33, obracające się w reaktorze 1, homogenizuje reagenty w czasie polimeryzacji. Zawieszina spolimeryzowana wychodzi z reaktora przewodem 24 i płynie przewodem 27 do warnika 28. W warniku tym spolimeryzowaną zawieszinę doprowadza się do wrzenia i w ten sposób oddziela się mieszaninę pary wodnej i monomerów, którą po ochłodzeniu zwraca się przewodem 13 do reaktora, natomiast pozostała zawieszina, zawierająca polimery jest doprowadzana do wirówki 29. Polymer odwirowuje się i przemycia wodą dopływającą ze zbiornika 30, po czym odprowadza się go z wirówki jak to pokazano strzałką na fig. 1, natomiast pierwsze wody z przemycia i ługi macierzyste doprowadzane są do zbiornika 25, a następnie do reaktora 1.

Przykład. Rurą 17 dopływa do reaktora 1 w ciągu godziny 31 kg akrylonitrylu oraz metakrylanu metylu w mieszaninie ze 168 litrami wody. Te 31 kg składają się z 25,5 kg monomerów, pochodzących ze zbiorników 2 i 3 oraz 5,5 kg pochodzących z warnika 28. Rurą 18 wprowadza się na godzinę układ redoks, utworzony z 134 g $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ w 5 litrach wody i 107 g NaHSO_3 w 5 litrach wody. Przewodem 16 doprowadza się na godzinę 5 g kwasu siarkowego oraz 1,31 g soli Mohra w 1,02 litrach wody. W celu uniknięcia powstawania osadu na płycie 42 jak również na tarczy 34 i panewce 21 mieszadła 33, elementy te zrasza się przez wprowadzanie na godzinę 9 litrów wody ze zbiornika 19. Reagenty pozostają w reaktorze w czasie rzędu 2 godzin, przy czym temperatura w reaktorze wynosi około 50°C. Mieszadło 33, które ma dwie tarcze wsporcze połączone ze sobą trzema wydrążonymi prętami, obraca się z prędkością 65 obr./min. Po

wyjściu z reaktora spolimeryzowaną zawiesziną doprowadza się do wrzenia (temperatura około 95 — 100°C) w wanniku 28 w celu odzyskania monomerów, które nie przereagowały i wydzielania substancji rozpuszczalnych, zatrzymanych przez polimery. Zawiesina wychodząca z wannika ma następujący skład:

woda łącznie z 0,25% monomeru	
i 0,8% soli)	88,4%
polimer	11,6%

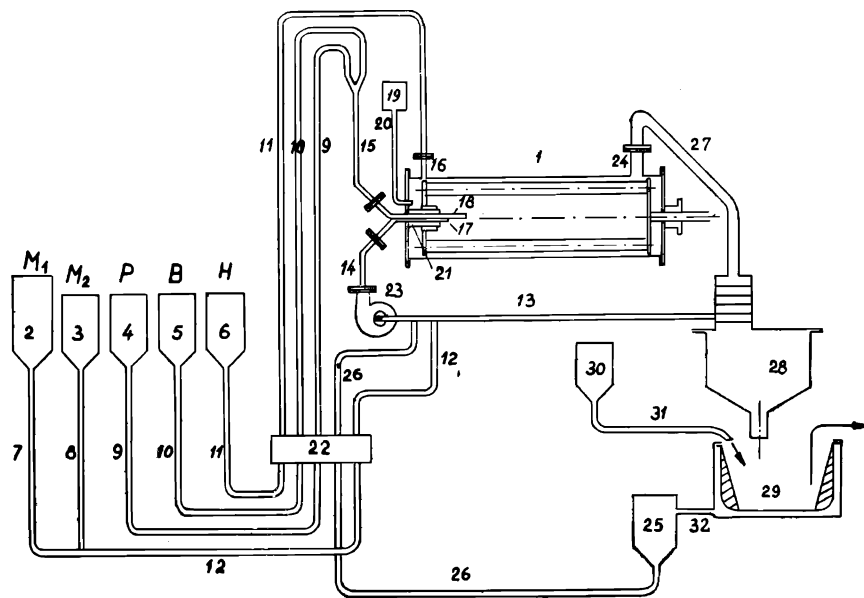
Polimer zawarty w zawieszinie wprowadzony do wirówki 29 odwirowuje się, przemywa wodą ze zbiornika 30 i zbiera. Ługi macierzyste i pierwsze wody z przemycia gromadzi się w zbiorniku 25 i zwraca do reaktora przewodem 26.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób polimeryzacji ciągłej monomerów winylowych, **znamienny tym**, że przesycony wodny roztwór jednego lub kilku monomerów winylowych oraz wodny roztwór, zawierający katalizator polimeryzacji wprowadza się oddzielnie w sposób ciągły do jednego końca poziomej komory cylindrycznej, w której obydwie te roztwory wytwarzają mieszaninę polimeryzacyjną, zawierającą nierozpuszczalny polimer, monomer nie przereagowany, katalizator oraz wodę, przy czym mieszaninę, która wypełnia całkowicie wspomnianą komorę polimeryzacyjną, ustawicznie miesza się i odciąga się w sposób ciągły z górnej części przeciwnego końca wspomnianej komory.
2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że przesycony roztwór wodny jednego lub kilku

monomerów winylowych wprowadza się do komory o takiej temperaturze, iż mieszanina polimeryzacyjna jest utrzymywana stale w żądanej temperaturze polimeryzacji.

3. Urządzenie do stosowania sposobu według zastrz. 1 i 2 **znamiennie tym**, że jest zaopatrzone w reaktor (1), mający wlot dla reagentów, umieszczony na jednym końcu reaktora (1), a składający się z co najmniej dwóch rur zasilających (17 i 18) ułożonych obok siebie i sięgających do tego reaktora na różną długość, w wylot (24) dla zawiesiny spolimeryzowanej, umieszczony w górnej części drugiego końca reaktora (1), w mieszkadło (33), składające się z co najmniej dwóch tarcz (34 i 35), połączonych ze sobą za pomocą co najmniej dwóch prętów wydrążonych lub pełnych (36 i 37) oraz z elementów (20, 19) do zraszania boku wlotu reaktora (1) z jednej strony wewnętrznego boku płyty (42) i z drugiej strony tarczy (34) oraz panewki (21) mieszkadła (33) znajdujących się blisko tej płyty (42), a ponadto urządzenie to jest wyposażone w znany wannyk (28) do obróbki zawiesiny spolimeryzowanej, w celu oddzielenia polimerów od monomerów nie przereagowanych i zawracania tych monomerów do reaktora (1) oraz w znaną wirówkę (29) o działaniu ciągłym, służącą do oddzielania z przemywania polimerów, a także w znane urządzenia do zawracania ługów macierzystych i wód z pierwszego przemycia do reaktora (1).
4. Urządzenie według zastrz. 3, **znamiennie tym**, że panewka (21) mieszkadła (33) na boku wlotowym reaktora jest zraszana w sposób ciągły za pomocą cieczy zapobiegającej tworzeniu się osadu.

*Fig. 1*

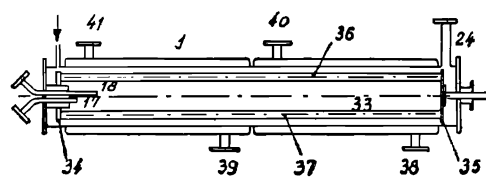


Fig. 2

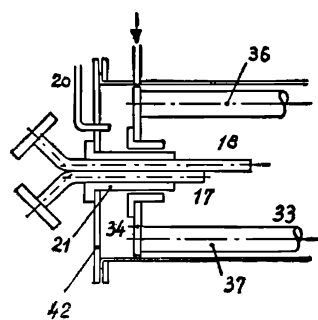


Fig. 3

