



Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 14.X.1965 (P 111 216)

Pierwszeństwo: 14.X.1964 Niemiecka
Republika
Demokratyczna

Opublikowano: 20.IX.1968

39b⁴, 1/00
Kl. 30 c, 25/01

Co8f. 1/00

MKP C 08 f 1/00

CZYTELNA

UKD
Urzędu Patentowego
Polskiej Rzeczypospolitej Ludowej

Współtwórcy wynalazku: Volker Gröbe, Joachim Ulbricht, Hans Reichert, Heinz Fark, Edeltraut Buchmann, Ulrich Hertel, Dieter Köpcke, Walter Michaelis, Eberhard Peter, Joachim Aurich, Eberhard Roth, Alfred Bender, Karl Bernhardt

Właściciel patentu: VEB Chemiefaserwerk „Friedrich Engels”, Premnitz
(Niemiecka Republika Demokratyczna)

Urządzenie do ciągłej polimeryzacji w roztworze

1

Przedmiotem wynalazku jest urządzenie do ciągłej polimeryzacji roztworowej w rozpuszczalnikach, które rozpuszczają zarówno monomery, jak i polimery, zwłaszcza w układzie o niestałym przepływie, jak na przykład w układzie akrylonitryl-dwumetyloformamid lub akrylonitryl-dwumetylosulfotlenek.

Niestalość przepływu układu polimerów określa się za pomocą gradientu gęstości S, który oblicza się według następującego wzoru:

$$S = \frac{W \cdot \beta}{c} \cdot \rho_0 \left(\frac{1}{\rho_m} - \frac{1}{\rho_p} \right)$$

w którym:

W oznacza ciepło reakcji [kcal/kg]
c oznacza ciepło właściwe [kcal/kg gradient]
 β oznacza wskaźnik rozszerzalności objętościowej [1/gradient]
 ρ_m oznacza gęstość monomeru [kg/m³]
 ρ_p oznacza gęstość polimeru [kg/m³]
 ρ_0 oznacza gęstość badanej mieszaniny [kg/m³]
(przy czym często jest ona prawie równa gęstości użytego rozpuszczalnika).

2

Jeżeli $S < 1$, wówczas układ jest układem o stałym przepływie, a jeżeli $S > 1$, wówczas jest on układem o przepływie niestałym. Dla układu akrylonitryl-dwumetyloformamid gradient gęstości wynosi około 4, co znaczy, że układ ten jest zasadniczo układem o niestałym przepływie.

Znane jest urządzenie do przeprowadzania ciągłej polimeryzacji w rozpuszczalniku, składające się z rury przepływowej, do której mieszanina reakcyjna wpływa przez zanurzony w rurze rozdzielacz, przy czym mieszanina ta płynie laminarnie po ścianie rury. W ten sposób zapobiega się powstawaniu w rurze warstw i zaburzeniom przepływu.

Znane są też urządzenia do prowadzenia ciągłej polimeryzacji w rozpuszczalniku, wyposażone w elementy chłodzące, a także urządzenia zbudowane kaskadowo z mieszalników, przy czym w toku ciągłego procesu polimeryzacji katalizator dozuje się do poszczególnych naczyń w kaskadzie.

Ze względu na ograniczone możliwości odprowadzania ciepła reakcji proces polimeryzacji metodą ciągłą w rozpuszczalniku prowadzony w urządzeniu rurowym nie nadaje się do dużych przerobów, gdyż w takich przypadkach trzeba stosować dużą liczbę takich urządzeń połączonych równolegle. Poza tym dobór średnicy rur jest ograniczony możliwością wstęcznego mieszania się w przypadku dużych średnic, powodowanego głównie ruchem cieczy pod wpływem uwalnianego

3 ciepła reakcji. Na skutek tego wstecznego mieszania się ciecz rozwarstwia się, co prowadzi do niejednorodności produktu opuszczającego urządzenie i zakłóca ciągłość procesu.

Wprawdzie przy użyciu mieszalników unika się powstawania ostro odgraniczonych warstw cieczy, ale zwiększa się mieszanie wsteczne tak, że konieczne są większe pojemności naczyń reakcyjnych niż przy polimeryzacji w rurze przepływowej. Dalszą wadą mieszalników jest spadek prędkości procesu polimeryzacji. Ciągła polimeryzacja w kaskadowo umieszczonych mieszalnikach, przy stopniowym dodawaniu katalizatora, ułatwia wprawdzie odprowadzanie ciepła reakcji, ale konieczne są urządzenia do dozowania katalizatora. Wadą wszystkich mieszalników jest poza tym, to że powodują one dodatkowe zużycie energii elektrycznej, którą w postaci ciepła trzeba odprowadzać z komór reakcyjnych.

Wynalazek ma na celu uniknięcie opisanych wad urządzeń do ciągłego prowadzenia procesu polimeryzacji w rozpuszczalniku i umożliwienie uzyskania produktu o jednolitych właściwościach. Urządzenie według wynalazku umożliwia odprowadzenie ciepła reakcji polimeryzacji bez stosowania mieszadeł, a produkt otrzymywany w tym urządzeniu ma stale jednakowe właściwości.

Według wynalazku osiąga się to w ten sposób, że stosuje się szybowy reaktor złożony z kilku nałożonych na siebie członów, w którym do odprowadzania ciepła reakcji stosuje się elementy chłodnicze, w postaci rur, rur uźebrowanych lub węzownic wbudowanych płasko i poprzecznie względem pionowego kierunku głównego przemysłu mieszanej reakcyjnej. Odstęp elementów chłodzących wzdłuż reaktora może być większy lub mniejszy, zależnie od ilości ciepła wywiązwanego oraz od lepkości mieszanej reakcyjnej. Odstęp rur leżących w jednej płaszczyźnie powinien być korzystnie mniejszy niż ich dwukrotna średnica.

W urządzeniu tym zbędne jest stosowanie mieszadeł, toteż unika się tu wstecznego mieszania. Korzystne jest umieszczanie grup elementów chłodzących na przemian z przestrzeniami wolnymi od elementów chłodzących. Elementy chłodzące jednej grupy korzystnie jest umieszczać na przemian względem siebie w odległości mniejszej od podwójnej ich średnicy. Dzięki takiemu układowi powstają wzdłuż reaktora strefy o różnej temperaturze, a wysokość warstw powstających w cieczy reakcyjnej jest ograniczona do odległości pomiędzy grupami elementów chłodzących. W przypadku wysokich reaktorów czas przebywania mieszanej reakcyjnej, odpowiadający wysokości jednej grupy elementów chłodzących może być utrzymany tak krótki, że uzyskuje się produkt o prawie jednolitych właściwościach. Ten sam cel osiąga się, jeżeli grupy elementów chłodzących ściślej upakowanych wbudowuje się na przemian z grupami mniej ściślej upakowanymi.

W celu zwiększenia skuteczności działania urządzenia można poziomo pomiędzy warstwami elementów chłodzących lub ich grupami umieszczać stabilizatory przepływu w postaci gęstej karty wykonanej z pasów blach lub z płaskowników

ustawionych równolegle do głównego kierunku przepływu tak aby dzieliły wolne przestrzenie w komorach przepływowych. Poza tym pomiędzy elementami chłodzącymi lub pomiędzy grupami tych elementów można umieszczać stabilizatory przepływu w postaci blach ustawionych nie w kratownicę lecz równolegle w stosunku do siebie, tak że przechodzą pionowo przez kilka warstw elementów chłodzących lub ich grup. Stabilizatory przepływu wykonuje się z metali o dobrym przewodnictwie cieplnym.

Urządzenie według wynalazku umożliwia ciągły proces polimeryzacji w układzie o niestałym przepływie, na przykład w układzie akrylonitryl-dwumetyloformamid lub akrylonitryl-dwumetylosulfotlenek, z wydajnością na jednostkę czasu i pojemności aparatury wyższą od uzyskanej przy użyciu mieszalników, a równocześnie z uniknięciem nie dającego się kontrolować powstawania warstw, występującego przy użyciu znanych rur przepływowych.

Wynalazek wyjaśniono poniżej w odniesieniu do przykładu urządzenia według wynalazku, uwidocznionego na rysunku, na którym fig. 1 przedstawia reaktor do polimeryzacji w przekroju pionowym, fig. 2 — odmianę reaktora z inaczej umieszczonymi elementami chłodzącymi, w przekroju pionowym, fig. 3 — reaktor jak na fig. 1 ale ze stabilizatorami przepływu, również w przekroju pionowym, fig. 4 — przekrój wzdłuż linii A—A na fig. 3, a fig. 5 — przekrój pionowy części reaktora wyposażonego w odmienne umieszczone elementy chłodzące i stabilizatory z kratownicy i równolegle umieszczonych blach.

Na fig. 1 przedstawiony jest szybowy reaktor 1 do polimeryzacji, składający się z dwóch nałożonych na siebie członów. W górnej części reaktora są umieszczone rury chłodzące 2 równolegle do siebie i w jednej grupie co druga warstwa rur jest przesunięta w płaszczyźnie prostopadłej do osi reaktora. Pomiedzy dwiema grupami tych rur jest wolna przestrzeń 3. W dolnej części reaktora są umieszczone również dwie grupy równoległych rur chłodzących 4, obrócone w stosunku do rur 2 o kąt 90° i oddzielone od siebie wolną przestrzenią 5. Płaszcz 6 służy do chłodzenia reaktora wodą. Mieszaninę monomerów wprowadza się przez wlot 7, a roztwór polimeru odprowadza z reaktora przez wylot 8.

W urządzeniu uwidocznionym na fig. 2 umieszczone są grupy rur 9 i pojedyncze szeregi rur 10 w wolnych przestrzeniach 11. Reaktor ma wlot 12 i wylot 13.

Urządzenie przedstawione na fig. 3 jest podobne do uwidocznionego na fig. 1, ale pomiędzy grupami rur chłodzących 14 zawiera stabilizatory przepływu 15 w postaci gęstej kratownicy. Stabilizatory te są uwidocznione w przekroju na fig. 4.

Na fig. 5 przedstawiono częściowy przekrój reaktora, w którym rury chłodzące 16 nie są względem siebie przedstawione. Reaktor ten posiada stabilizator przepływu 15 z gęstej kratownicy, a pomiędzy rurami 16 są wbudowane pionowo stabilizatory przepływu 17, w postaci równoległych, płaskich blach.

1. Urządzenie do ciągłej polimeryzacji w różtwo-
rze, zwłaszcza do polimeryzacji układów o nie-
ciągłym przepływie, na przykład akrylonitrylu-
dwumetyloformamidu lub akrylonitrylu-
dwumetylosulfotlenku, **znamiennie tym**, że
składa się z szybowego reaktora do polimery-
zacji, wykonanego z kilku nałożonych na sie-
bie członów, wyposażonego w elementy chłód-
zące do odprowadzania powstającego ciepła
reakcji, mające postać rur, rur uźebrowanych
lub węzownic i umieszczone płasko i poprzec-
nie względem pionowego kierunku głównego
przepływu mieszaniny reakcyjnej.
2. Urządzenie według zastrz. 1, **znamiennie tym**,
że grupy elementów chłodzących (2, 4, 9, 14) są

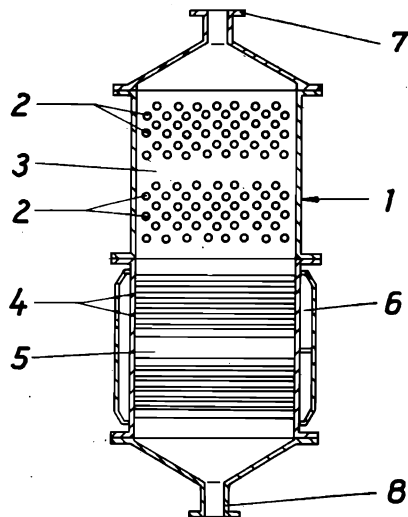


Fig. 1

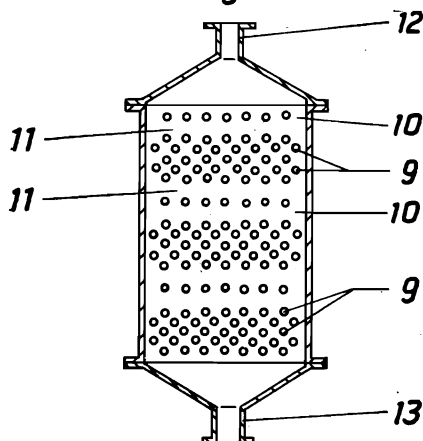


Fig. 2

5

10

15

umieszczone na przemian z przestrzeniami wolnymi od elementów chłodzących.

3. Urządzenie według zastrz. 1, **znamiennie tym**,
że ściślej upakowane grupy elementów chłodzą-
cych (9) są umieszczone na przemian z mniej
ściślej upakowanymi grupami elementów chłod-
zących (10).
4. Urządzenie według zastrz. 1 i 2, **znamiennie
tym**, że pomiędzy grupami elementów chłodzą-
cych lub ich warstwami są wbudowane stabi-
lizatory przepływu (15), w postaci pasów bla-
chy lub płaskowników tworzących kratownicę.
5. Urządzenie według zastrz. 1—3, **znamiennie
tym**, że pomiędzy szeregami lub grupami ele-
mentów chłodzących są wbudowane stabiliza-
tory przepływu (17), w postaci równoległe
umieszczonych blach, sięgających pionowo przez
kilkę szeregów lub grup elementów chłodzą-
cych.

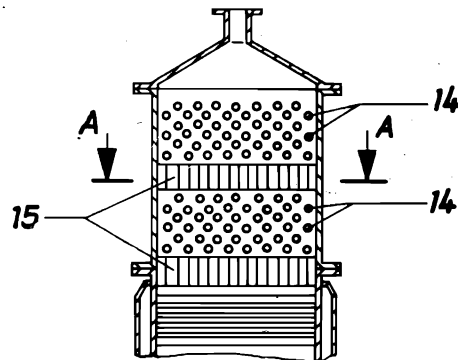


Fig. 3

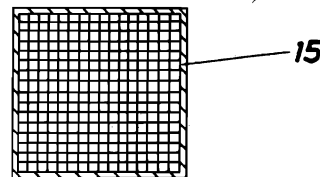


Fig. 4

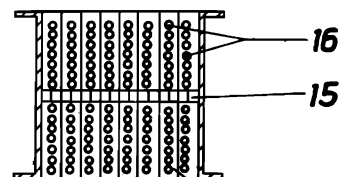


Fig. 5