



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 697 24 027 T2 2004.06.09**

(12)

Übersetzung der europäischen Patentschrift

(97) EP 0 800 859 B1

(21) Deutsches Aktenzeichen: 697 24 027.4

(96) Europäisches Aktenzeichen: 97 105 110.7

(96) Europäischer Anmeldetag: 26.03.1997

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: 15.10.1997

(97) Veröffentlichungstag
der Patenterteilung beim EPA: 13.08.2003

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: 09.06.2004

(51) Int Cl.⁷: **B01F 15/00**

B01F 7/16, B01F 7/30

(30) Unionspriorität:
7437996 28.03.1996 JP

(84) Benannte Vertragsstaaten:
BE, DE, FR, GB, IT

(73) Patentinhaber:
KURARAY CO., LTD, Kurashiki, Okayama, JP

(72) Erfinder:
**Ogata, Toshio, Okayama-shi, Okayama-ken, JP;
Iwata, Noboru, Okayama-shi, Okayama-ken, JP**

(74) Vertreter:
Vossius & Partner, 81675 München

(54) Bezeichnung: **Rührelement und damit ausgerüstete Mischvorrichtung**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingereicht, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft ein Röhrelement (oder Vormischelement) und eine mit dem Element ausgerüstete Mischvorrichtung, zum Beispiel einen Reaktionsapparat. Insbesondere betrifft die vorliegende Erfindung ein Röhrelement, das mehrere Stäbe aufweist, und eine Mischvorrichtung, wie z. B. einen Polymerisationsapparat mit einem solchen Element, auf das die vorliegende Erfindung nicht ausschließlich beschränkt ist.

[0002] Das Röhrelement und die Mischvorrichtung gemäß der vorliegenden Erfindung sind sehr einfach konstruiert, und daraus abgeleitete Rührwirkungen werden durch Veränderung eines Flüssigkeitsspiegels innerhalb eines Behälters nicht beeinflußt. Ferner entstehen bei Verwendung der Mischvorrichtung zur Polymerisation im wesentlichen keine Klumpen. Daher sind das Röhrelement und die Mischvorrichtung gemäß der vorliegenden Erfindung so vielseitig, daß sie in großem Umfang auf verschiedenen Gebieten eingesetzt werden können, beispielsweise in verschiedenen diskontinuierlichen und kontinuierlichen Polymerisationsverfahren. Daher werden das Röhrelement und die Mischvorrichtung gemäß der vorliegenden Erfindung hauptsächlich in Bezug auf ein Röhrelement und eine Mischvorrichtung erläutert, die für Polymerisationsverfahren eingesetzt werden können, aber es versteht sich, daß die vorliegende Erfindung nicht ausschließlich auf jene beschränkt ist, die für solche Verfahren eingesetzt werden.

[0003] Bislang sind verschiedene Polymerisationsapparate entwickelt worden, und insbesondere sind verschiedene in solchen Apparaten eingesetzte Röhrelemente verbessert worden. Das Röhrelement wird im allgemeinen in die folgenden beiden Typen eingeteilt: einer ist ein Radialströmungstyp, wie z. B. ein Paddelrührer und ein Turbinenrührer; und der andere ist ein Axialströmungstyp, wie z. B. ein Propellerrührer (siehe z. B. "Kakuhan-Souchi no Sekkei to Sousa (Konstruktion und Wirkungsweise von Rührvorrichtungen)", Bessatsu-Kagaku-Kogyo, Kagaku-Kogyo-sha, Bd. 14, Nr. 7, S. 4–11 (1970)).

[0004] Wenn das Radialströmungs-Röhrelement in einem Mischbehälter verwendet wird, entsteht eine starke Flüssigkeitsströmung in Drehrichtung des Elements infolge eines Zentrifugal-Effekts durch die Rotation des Röhrelements. Die starke Strömung führt zu einem horizontalen Wirbel, der den Flüssigkeitsspiegel in dem Gefäß absenkt und Luft ins Innere der Flüssigkeit mitreißt. Da der Kernbereich des Wirbels in Form einer Säule rotiert, ist ein Mischungseffekt in diesem Abschnitt nicht ausreichend. Um den Effekt zu verbessern, werden Prallplatten im Mischbehälter angebracht. Die Prallplatten beschleunigen das Mischen in Axialrichtung des Elements und verbessern den Mischungseffekt, der mit dem Anstieg des Energieverbrauchs durch das Element einhergeht. Die Prallplatten sind jedoch für Flüssigkeit mit niedriger Viskosität wirksam, und sie werfen ein anderes Pro-

blem auf, daß hinter den Prallplatten stagnierende Abschnitte entstehen, wenn diese für eine hochviskose Flüssigkeit eingesetzt werden. Daher sind die Prallplatten nicht unbedingt wirksam.

[0005] Wenn andererseits das Röhrelement mit Axialströmung in einem Mischbehälter verwendet wird, besteht die Neigung zur Bildung einer starken Flüssigkeitsströmung in Richtung der rotierenden Welle des Elements. Besonders bei Verwendung der Prallplatten fällt eine solche Neigung auf, so daß die Flüssigkeit im Behälter als deutlich umlaufende Strömung fließt. Im Vergleich zu dem Röhrelement mit Radialströmung fluidisiert das Röhrelement mit Axialströmung die Flüssigkeit in einem viel breiteren Bereich im Behälter, was zu der Möglichkeit führt, daß ein relativ kleineres Röhrelement in einem Behälter mit großem Volumen verwendet werden kann. Ein solches Röhrelement bietet diese Möglichkeit jedoch effektiv nur für eine Flüssigkeit mit niedriger Viskosität.

[0006] Das oben beschriebene Röhrelement wird im allgemeinen an einer rotierenden Welle in einer bestimmten Position im Behälter und daher bezüglich einer vertikalen Position befestigt. Dies bedeutet, daß die Position des Röhrelements bezüglich des Oberflächenniveaus der Flüssigkeit im Behälter den Mischungseffekt in hohem Maße beeinflußt. Wenn daher ein solches Röhrelement für ein Polymerisationsverfahren verwendet wird, dann sind zum Beispiel Eigenschaften des polymerisierten Produkts stark von der Position des Elements abhängig.

[0007] Ferner erfordert das obige Röhrelement Prallplatten, um den Mischungseffekt zu fördern. Wenn der Mischbehälter mit Prallplatten ausgestattet wird, verbessert sich der Mischungseffekt, aber hinter den Prallplatten entstehen stagnierende Abschnitte. Wenn zum Beispiel ein Polymerisationsverfahren unter Verwendung des Röhrelements zusammen mit den Prallplatten über einen langen Zeitraum fortgesetzt wird, entstehen wahrscheinlich Polymerklumpen und wachsen in den stagnierenden Abschnitten, und derartige Klumpen können den Polymerisationsvorgang unterbrechen.

[0008] Zum Mischen einer hochviskosen Flüssigkeit wird ein Schneckenrührer oder ein Wendelrührer eingesetzt. Beispielsweise offenbart die japanische Patentveröffentlichung (Kokoku) Nr. 14853/1986 einen an einem Ende fliegend angeordneten Spiralrührer; die japanische Patentveröffentlichung (Kokoku) Nr. 34444/1989 offenbart einen Rührer, der mehrere Doppelspiralblätter auf einer rotierenden Welle aufweist; und die japanische Patentveröffentlichung (Kokoku) Nr. 51962/1983 verwendet an einer rotierenden Welle befestigte Rührschaufeln mit Abstreifern. Die japanische Patentveröffentlichung (Kokoku) Nr. 55269/1994 offenbart einen Rührer mit einem Paar ineinanderreibender Schnecken. Diese Röhrelemente sind jedoch sehr kompliziert aufgebaut und erfordern im allgemeinen eine große Leistung zum Rühren, und ihre Anwendungen sind durch die Viskosität der Flüssigkeit begrenzt, auf die sie angewandt

werden.

[0009] Eine Strömung, die durch jedes der Röhrelemente gemäß der obigen Beschreibung erzeugt wird, ist hauptsächlich eine vertikal (d. h. in Richtung einer rotierenden Welle) umlaufende Strömung. Wenn ein solches Röhrelement in einem Mischbehälter bei diskontinuierlicher Betriebsweise eingesetzt wird, hat jeder Flüssigkeitsabschnitt in dem Behälter im wesentlichen die gleiche Verweildauer. Wenn jedoch ein solches Röhrelement bei kontinuierlicher Betriebsweise (d. h. bei kontinuierlicher Zufuhr und kontinuierlicher Entnahme aus dem Behälter) eingesetzt wird, haben verschiedene Flüssigkeitsabschnitte unterschiedliche Verweildauern (d. h. es besteht eine breite Verteilung der Verweildauer). Wenn zum Beispiel eine Reaktion kontinuierlich unter Verwendung des Röhrelements ausgeführt wird, weisen verschiedene Flüssigkeitsabschnitte aus mikroskopischer Sicht unterschiedliche Reaktionsumsätze auf. Im Falle des Polymerisationsvorgangs unter Verwendung eines solchen Röhrelements werden durch den kontinuierlichen Vorgang Polymerprodukte mit verschiedenen Polymerisationsgraden erzeugt.

[0010] Die japanische Patentveröffentlichung (Kokoku) Nr. 3841/1983 offenbart einen Polymerisationsapparat, der als sogenannter Apparat vom Kolbenströmungstyp vorgesehen ist, in dem hochviskose Flüssigkeit ohne Entstehung von stagnierenden Abschnitten eingesetzt wird. In dem Apparat ist eine Mittelachse eines Behälters exzentrisch zu einer rotierenden Welle für ein Röhrelement angeordnet, und es sind poröse Platten und Flügel vorgesehen, wobei letztere als Abstreifer wirken, die an den Behälterwänden anhaftende Polymere entfernen.

[0011] Obwohl zu erwarten ist, daß der gerade beschriebene Polymerisationsapparat einigermaßen seine eigenen Zwecke erfüllt (d. h. die Bereitstellung des Apparats vom Kolbenströmungstyp), hat der Apparat immer noch eine komplizierte Struktur, so daß die Anwendung des Apparats im großtechnischen Maßstab sehr schwierig ist.

[0012] DE-83 24 853.6 U1 offenbart einen zylinderförmigen Mischer, in dem ein Mischelement mit zwei Stäben und einem Verbindungsglied zwischen den Stäben in Drehung versetzt wird.

[0013] JP-A-55-52301 offenbart einen Massepolymerisationsreaktor, in dem man eine Welle des Rührers rotieren läßt, die Flügelblätter trägt, die an der Innenwand des Behälters anhaftende Polymere abstreifen.

[0014] Es ist daher eine Aufgabe der vorliegenden Erfindung, ein Röhrelement und eine Mischvorrichtung (wie z. B. einen Polymerisationsapparat) bereitzustellen, die in diskontinuierlicher oder kontinuierlicher Betriebsweise eingesetzt werden und einfach strukturiert sind, und die weniger Klumpen, vorzugsweise im wesentlichen keine Klumpen bilden, und die auf Flüssigkeit mit einer Viskosität innerhalb eines breiten Bereichs angewandt werden. Diese Aufgabe wird durch ein Röhrelement und eine Mischvorrich-

tung gemäß den Ansprüchen gelöst.

[0015] Die Erfinder haben festgestellt, daß die folgenden Lösungen sehr wirksam sind.

[0016] Nach einem ersten Aspekt betrifft die vorliegende Erfindung ein Röhrelement, das mindestens zwei Stäbe und mindestens ein Verbindungsglied aufweist, welches die Stäbe miteinander verbindet, um das Röhrelement so zu formen, daß die geometrischen Orte der Stäbe nicht miteinander übereinstimmen, wenn die Stäbe um eine Achse des im wesentlichen zylinderförmigen Mischbehälters gedreht werden. Die geometrischen Orte sind die Bahnen, auf denen sich die Stäbe bei ihrer Drehung bewegen.

[0017] Mit anderen Worten, die vorliegende Erfindung betrifft ein Röhrelement mit mindestens zwei Stäben und mindestens einem Verbindungsglied, das die Stäbe in einer Richtung quer zu den Stäben und vorzugsweise senkrecht zueinander verbindet, wobei mindestens eines der Verbindungsglieder eine Verbindungs vorrichtung (wie z. B. eine Kupplung) aufweist und über die Verbindungs vorrichtung an einer rotierenden Welle zu befestigen ist, die einer Achse eines im wesentlichen zylinderförmigen Mischbehälters entspricht, wobei die Befestigung so ausgeführt wird, daß die Vorrichtung und die Achse in Flucht miteinander sind, wodurch die geometrischen Orte der Stäbe nicht miteinander identisch sind, wenn die Welle und damit die Stäbe um die Achse des Mischbehälters gedreht werden. Eine solche Befestigung bedeutet, daß das Röhrelement asymmetrisch zur rotierenden Welle des Mischbehälters ist.

[0018] Nach einem zweiten Aspekt stellt die vorliegende Erfindung eine Mischvorrichtung bereit, die einen im wesentlichen zylinderförmigen Mischbehälter und das unter dem ersten Aspekt der vorliegenden Erfindung beschriebene Röhrelement aufweist, wobei in der Vorrichtung das Röhrelement durch die Verbindungs vorrichtung so an dem Mischbehälter montiert ist, daß die geometrischen Orte der Stäbe nicht miteinander übereinstimmen, wenn die Welle um die Achse des Mischbehälters gedreht wird.

[0019] In einer bevorzugten Ausführungsform weist das erfindungsgemäße Röhrelement zwei Stäbe auf, die im wesentlichen parallel zur Achse des Mischbehälters und an irgend zwei einander gegenüberliegenden Positionen, vorzugsweise nahe oder an ihren beiden Enden, durch zwei Verbindungsglieder miteinander verbunden sind.

[0020] **Fig. 1** zeigt schematisch eine perspektivische Ansicht einer Ausführungsform einer erfindungsgemäßen Mischvorrichtung, die teilweise geschnitten dargestellt ist, so daß ein in einem Behälter angebrachtes erfindungsgemäßes Röhrelement sichtbar ist;

[0021] **Fig. 2** zeigt schematisch eine Vorderansicht der Mischvorrichtung, die mit dem in **Fig. 1** dargestellten erfindungsgemäßen Röhrelement ausgestattet ist, wobei der Behälter im Schnitt dargestellt ist, so daß das Röhrelement sichtbar ist;

[0022] **Fig. 3** zeigt schematisch eine Schnittansicht

der in **Fig. 1** dargestellten Mischvorrichtung entlang einer Linie A-A' in **Fig. 2**;

[0023] **Fig. 4** zeigt schematisch eine Vorderansicht einer weiteren Ausführungsform der mit einem erfindungsgemäßen Rührelement ausgestatteten Mischvorrichtung, in der ein Behälter ähnlich wie in **Fig. 2** im Schnitt dargestellt ist; und

[0024] **Fig. 5** zeigt schematisch eine Vorderansicht einer herkömmlichen Mischvorrichtung, die als später zu beschreibendes Vergleichsbeispiel benutzt wurde.

[0025] Eines der Merkmale der vorliegenden Erfindung liegt in der Verwendung von mindestens zwei Stäben. Der Stab unterliegt keinen besonderen Einschränkungen, vorausgesetzt, daß er eine Länge (oder Höhe) und eine Breite (oder Dicke) aufweist, d. h. daß der Stab mindestens im wesentlichen zweidimensional ist und daher Flüssigkeit bewegen kann, wenn er sich in einer bestimmten Richtung durch die Flüssigkeit bewegt. Der Stab kann in einer bevorzugten Ausführungsform eine Länge aufweisen, die größer als ein Durchmesser eines Mischbehälters ist. Der oben beschriebene Stab kann irgendeine Form aufweisen, vorzugsweise die Form einer Säule oder eines Prismas, und stärker bevorzugt die Form einer rechtwinkligen Säule oder eines rechtwinkligen Prismas. Der Stab kann im Querschnitt senkrecht zu seiner Achse eine beliebige Form aufweisen. Zum Beispiel kann der Querschnitt ein Kreis, ein Oval, ein Vieleck wie z. B. ein Dreieck, ein Rechteck und ein Sechseck usw. sein. Der Stab kann hohl oder massiv sein. Wenn der Stab die Form einer Rundsäule hat, kann sein Durchmesser vorzugsweise im Bereich zwischen 15% und 20%, stärker bevorzugt im Bereich zwischen 17% und 18% eines Innendurchmessers des Behälters liegen, auf den das Rührelement angewandt wird. Wenn der Stab keinen runden Querschnitt aufweist, kann anstelle des Durchmessers ein äquivalenter Durchmesser benutzt werden. Der Stab kann ein Verhältnis seines Durchmessers zu seiner Länge vorzugsweise im Bereich zwischen 1/5 und 1/20 und stärker bevorzugt im Bereich zwischen 1/9 und 1/18 aufweisen. Der Stab kann aus einem beliebigen Material bestehen, vorausgesetzt, daß es eine ausreichende Festigkeit zum wirksamen Mischen und eine ausreichende Beständigkeit gegen die zu mischende Flüssigkeit aufweist. Der Stab kann zum Beispiel aus einem Metall bestehen. Jeder Stab hat gewöhnlich die gleiche Länge. Die Anzahl der Stäbe ist gewöhnlich zwei, kann aber wahlweise drei oder mehr betragen. Wenn mehr als zwei Stäbe verwendet werden, werden sie so miteinander verbunden, daß die Stabenden in einer Linie liegen. In einer bevorzugten Ausführungsform sind alle Stäbe durch zwei Verbindungsglieder parallel so miteinander verbunden, daß die Stabenden an jedem der Verbindungsglieder bündig sind.

[0026] Die Stäbe werden mit dem mindestens einen Verbindungsglied senkrecht zueinander verbunden. Das Verbindungsglied unterliegt keiner besonderen

Einschränkung, und die obigen Merkmale bezüglich des Stabes sind allgemein gültig, solange keine schädliche Auswirkung auftritt. Die Position, in der das Verbindungsglied die Stäbe miteinander verbindet, unterliegt keiner Einschränkung. Im Prinzip sollten das eine bzw. die mehreren Verbindungsglieder die Stäbe so verbinden, daß jede Verbindung zwischen ihnen eine optimale Festigkeit aufweist. Wenn beispielsweise nur ein Verbindungsglied verwendet wird, verbindet es die Stäbe vorzugsweise an ihren Mittelpunkten. Wenn, wie in den meisten Fällen üblich, zwei Verbindungsglieder verwendet werden, dann werden die Stäbe vorzugsweise an ihren beiden entgegengesetzten Enden (nämlich an den oberen und unteren Enden der Stäbe) durch die Verbindungsglieder verbunden. Bei diesem Rührelement werden die Stäbe vorzugsweise auch durch beide Enden jedes Verbindungsglieds miteinander verbunden. Die Anzahl der Verbindungsglieder kann eins sein, ist aber gewöhnlich zwei, um sicherzustellen, daß in dem Rührelement keine besonders schwachen Abschnitte entstehen. Wenn die Anzahl der Verbindungsglieder mehr als zwei beträgt, verbinden zwei von den Gliedern die Stäbe an ihren beiden Enden, und zwischen den beiden Gliedern verbinden die übrigen Glieder die Stäbe so, daß alle Verbindungsglieder die Stäbe in mehrere Stababschnitte von jeweils gleicher Länge unterteilen. Besonders wenn die Stäbe relativ lang sind, kann die Anzahl der Verbindungsglieder drei oder vier oder mehr betragen. Mindestens eins der Verbindungsglieder weist die Verbindungsvorrichtung auf, die ermöglicht, daß das Rührelement asymmetrisch zur Achse des Mischbehälters ist. Wenn ein einziges Verbindungsglied verwendet wird, das Stäbe an seinen beiden Enden verbindet, ist die Verbindungsvorrichtung so angeordnet, daß die Vorrichtung vom Mittelpunkt des Glieds abweicht. Wenn mehr als ein Verbindungsglied verwendet werden, welche die Stäbe an ihren beiden Enden verbinden, dann weist mindestens eines der Glieder (gewöhnlich das oberste Glied) die abweichend von seinem Mittelpunkt angeordnete Verbindungsvorrichtung auf.

[0027] Folglich besteht das erfindungsgemäße Rührelement aus mindestens zwei voneinander abstandeten Stäben und mindestens einem Verbindungsglied, das die Stäbe in einer Richtung quer zu den Stäben und vorzugsweise senkrecht zueinander verbindet, und mindestens eines der Verbindungsglieder ist so konstruiert, daß es die Verbindungsvorrichtung aufweist, die es ermöglicht, das Rührelement so an der in der Mitte des runden Querschnitts des Mischbehälters rotierenden Welle zu befestigen, daß die von den Stäben erzeugten geometrischen Orte nicht miteinander übereinstimmen.

[0028] Mindestens einer der Stäbe kann nicht parallel zur Achse des Mischbehälters sein, vorausgesetzt, daß solche nicht parallelen Stäbe die Drehung des Rührelements nicht unterbrechen. Jedoch ist zumindest der äußerste Stab (d. h. der Stab, der von

der Achse des Mischbehälters aus am weitesten außen angeordnet ist, oder der Stab, der so rotiert, daß er den größten zylinderförmigen geometrischen Ort erzeugt) vorzugsweise parallel zur Achse angeordnet, so daß beispielsweise im Fall der Polymerisation der Stab verhindern kann, daß irgendein Polymerprodukt an Wänden des Behälters anhaftet, oder als Abstreifer funktionieren kann, der gegebenenfalls ein an Wänden des Behälters anhaftendes Polymerprodukt abstreift, wenn ein durch den Abstand zwischen der Innenseite der Behälterwand und einer äußeren Stabseite definierter Zwischenraum hinreichend klein ist. Mit anderen Worten, die erfindungsgemäße Mischvorrichtung kann einen Selbstreinigungsmechanismus aufweisen.

[0029] Eine Breite des oben definierten Zwischenraums ist vom jeweils zu vermischenden System abhängig, liegt aber vorzugsweise im Bereich von 0,1% bis 0,5%, stärker bevorzugt im Bereich von 0,2% bis 0,4% eines Innendurchmessers des Mischbehälters. Je kleiner der Zwischenraum, desto besser ist der Selbstreinigungseffekt (d. h. die Verhinderung des Anhaftens einer Polymermasse und/oder des Verklumpens einer Polymermasse). Der kleinere Zwischenraum führt jedoch zum Anstieg einer Scherbeanspruchung in dem Zwischenraum, wodurch sich der Energieverbrauch durch das Röhrelement erhöht. Umgekehrt nimmt bei größerem Zwischenraum der Energieverbrauch ab, und der Selbstreinigungseffekt vermindert sich. Die gerade gegebenen Erläuterungen zum Zwischenraum gelten auch für einen Zwischenraum zwischen dem Verbindungsglied und der inneren Bodenfläche des Behälters, wenn das Verbindungsglied an den unteren Enden der Stäbe angeordnet und die Bodenfläche des Behälters flach ist.

[0030] Damit in einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung die geometrischen Orte der Stäbe bei der Drehung des Röhrelements um die Achse des Behälters nicht miteinander übereinstimmen, d. h. in ihren Formen, Größen und Positionen nicht identisch sind, wird das Röhrelement so an dem Behälter montiert, daß die Mittelachse zwischen den beiden Seitenstäben gegen die Achse des Behälters versetzt ist (oder davon abweicht), und das Element wird an einer der Behälterachse entsprechenden Welle befestigt, die durch einen Antriebsmechanismus gedreht wird, der beispielsweise einen Motor aufweist. Bei der Erläuterung bezüglich eines Röhrelements mit zwei Stäben, wie schematisch in **Fig. 2** dargestellt, ist ein Abstand [a] zwischen der Mitte des Behälters und der Mitte des äußersten Stabes ungleich einem Abstand [b] zwischen der Behältermitte und der Mitte des innersten Stabes.

[0031] Um in ausreichendem Maße die Wirkungen der vorliegenden Erfindung zu erzielen, liegt ein Abstand $(a - b)/2$, welcher der halben Differenz zwischen dem innersten und dem äußersten Abstand der mindestens zwei Stäbe von der Achse des Mischbehälters in einem zur Achse des Mischbehälters

senkrechten Querschnitt entspricht, im Bereich zwischen 6% und 12%, und vorzugsweise im Bereich zwischen 8% und 10% des Innendurchmessers des Behälters, wodurch die Mitte des Röhrelements effektiv von der Achse des Behälters abweicht. Bei einer Kombination dieser Abweichung mit dem Außen durchmesser des Stabes im Bereich zwischen 15 und 20% des Innendurchmessers des Behälters betragen die Flächen der geometrischen Orte senkrecht zur Behälterachse, die durch die rotierenden Stäbe erzeugt werden, insgesamt mehr als etwa 90% der Querschnittsfläche des Behälters senkrecht zur Achse, so daß ausreichende Mischungswirkungen der Flüssigkeit sichergestellt sind.

[0032] In einer bevorzugten Ausführungsform weist die Mischvorrichtung ferner einen Deckel auf, der auf einer Oberkante des Mischbehälters angeordnet ist, wobei der Deckel eine Düse aufweist, wie z. B. eine Düse, durch die der aus der Flüssigkeit im Behälter entweichende Dampf in einen Kondensatorkühler eintritt, eine Düse, die bei anomaler Reaktion einen Polymerisationsinhibitor zuführt, und so weiter. Damit beim Anhalten des Röhrelements wegen eines bestimmten Notfalls ein oberer Abschnitt des erfindungsgemäßen Röhrelements die Funktion einer solchen Düse nicht stört (beispielsweise um ein Verschließen der Düse durch den oberen Abschnitt des Elements zu vermeiden), ist der obere Abschnitt des Röhrelements vorzugsweise 100 mm bis 1000 mm, stärker bevorzugt 300 bis 600 mm unterhalb der Oberkante des Mischbehälters angeordnet.

[0033] Die Mischvorrichtung setzt sich im wesentlichen aus dem Mischbehälter und dem Röhrelement zusammen, und ein Verhältnis (H/D) der Höhe [H] des Behälters (d. h. einer Länge von der Unter- zur Oberkante des Behälters) zum Innendurchmesser [D] des Behälters kann praktisch $0,5 \leq H/D \leq 5,0$ und vorzugsweise $1,0 \leq H/D \leq 3,5$ sein. Die Vorrichtung kann mit einem Verhältnis [L/D] einer Flüssigkeitshöhe [L] des Behälters (d. h. einer Länge vom Boden des Behälters bis zu einer Flüssigkeitsoberfläche, wenn eine Einsatzmenge der Flüssigkeit in den Behälter eingefüllt wird) zum Innendurchmesser [D] des Behälters praktisch innerhalb $0,2 \leq L/D \leq 4,0$ und vorzugsweise innerhalb $0,5 \leq L/D \leq 2,0$ betrieben werden. Gewöhnlich weist der Mischbehälter eine äußere Ummantelung auf, so daß Flüssigkeit darin durch irgendein geeignetes Heiz- oder Kühlmittel erwärmt oder abgekühlt werden kann. Zur Sicherheit oder für die Zufuhr eines Polymerisationsinhibitors kann auf der Mischvorrichtung wahlweise eine Berstscheibe angebracht werden. Um die Bildung von Klumpen zu unterdrücken, die durch Monomerreaktion in einem Bereich über der Oberseite des Verbindungsglieds entsteht, ist in einer Höhe von vorzugsweise 10 bis 50 mm, stärker bevorzugt von 20 bis 30 mm unter der Oberseite des Röhrelements eine Einlaßöffnung des Behälters für Flüssigkeit vorgesehen, wie z. B. für eine Monomerlösung. Eine Auslaßöffnung aus dem Behälter für Flüssigkeit, wie z. B. für eine Lösung, die

das Polymerisationsprodukt enthält, ist gewöhnlich an der Bodenwand des Behälters vorgesehen. Um die Auslaßöffnung so lange wie möglich freizuhalten, ist die Auslaßöffnung so weit außen wie möglich von der Behältermitte vorgesehen. Um die Bildung eines unzureichend vermischten Flüssigkeitsabschnitts im Behälter zu verhindern, kann der Behälter mit einem Verhältnis [L/1] der Flüssigkeitshöhe [L] im Behälter zu einer Stablänge [1] (einschließlich der Dicke(n) des bzw. der Verbindungsglieder) vorzugsweise im Bereich zwischen 0,10 und 0,95, stärker bevorzugt zwischen 0,70 und 0,90 betrieben werden. Ein Verhältnis [1/H] der Stablänge [1] zur Höhe [H] des Behälters kann vorzugsweise im Bereich zwischen 0,70 und 0,95, stärker bevorzugt im Bereich zwischen 0,80 und 0,90 liegen.

[0034] Die erfindungsgemäße Mischvorrichtung ist allgemein für jede viskose Flüssigkeit (einschließlich einer hochviskosen Flüssigkeit) verwendbar und besonders effektiv beim Vermischen einer Monomerlösung für eine Polymerisationsreaktion und folglich für die Lösungspolymerisation. Grundsätzlich kann in der vorliegenden Vorrichtung jedes Monomer eingesetzt werden. Beispiele eines geeigneten Monomers, das unter Verwendung der erfindungsgemäßen Mischvorrichtung effektiv polymerisiert wird, sind unter anderem Vinylester, wie z. B. Vinylacetat, Vinylpropionat, Vinylbutyrat, Vinylversatat und Vinylpivalat. Das Lösungsmittel, welches das Monomer zur Herstellung der Monomerlösung löst, unterliegt keiner besonderen Einschränkung. Das Lösungsmittel enthält beispielsweise Alkohole (wie z. B. Methanol, Ethanol und Propanol), Ester (wie z. B. Ethylacetat und Methylacetat), organische Säuren (wie z. B. Essigsäure), Aceton, Benzol und Toluol. Die Viskosität der zu mischenden Flüssigkeit, wie z. B. der Monomerlösung, unterliegt keiner besonderen Einschränkung, aber die Flüssigkeit weist vorzugsweise eine Viskosität praktisch im Bereich zwischen 50 und 5000 Poise, stärker bevorzugt zwischen 100 und 3000 Poise auf.

[0035] In einer bevorzugten Ausführungsform weist das erfindungsgemäße Rührlement auf jeder Höhe entlang einer Achsenrichtung des Behälters mit Ausnahme des Verbindungsglieds bzw. der Verbindungsglieder im wesentlichen den gleichen horizontalen Querschnitt auf (siehe **Fig. 3**, in der das Verbindungsglied und die Verbindungsvorrichtung durch gestrichelte Linien dargestellt sind). Dies bedeutet, daß die Mischungseffekte ungeachtet der Höhe der Flüssigkeitsabschnitte im Behälter im wesentlichen die gleichen sind, wodurch jeder beliebige Durchsatz und/oder jede beliebige Verarbeitungszeit, wie z. B. eine Reaktionszeit, ausgewählt werden können und dabei die gleichen Mischungseffekte aufrechterhalten werden. Da außerdem die Mischungseffekte auch bei niedrigem Flüssigkeitsspiegel konstant sind, zum Beispiel bei Betriebsbeginn, wird der gleiche Mischungszustand erzielt, bis ein Flüssigkeitsspiegel auf einen vorher festgesetzten Flüssigkeitsspiegel

angestiegen ist, wodurch innerhalb einer kürzeren Zeit ein stationärer Betriebszustand erreicht werden kann.

[0036] Da die erfindungsgemäße Mischvorrichtung keine Prallplatte verwendet, bildet sich in dem Behälter im wesentlichen kein stagnierender Abschnitt aus, so daß im wesentlichen keine Klumpen entstehen. Wenn ferner der Zwischenraum zwischen der Behälterwand und dem äußersten Stab so klein ist, daß der Selbtreinigungseffekt verfügbar ist, dann ist die Entstehung von Klumpen viel schwieriger.

[0037] In der erfindungsgemäßen Mischvorrichtung werden die Mischungseffekte durch die Drehung der Stäbe erzeugt, durch die wiederum eine rotierende Flüssigkeitsströmung entlang einer im wesentlichen horizontalen Richtung entsteht, wodurch keine so starke, vorzugsweise im wesentlichen keine vertikale Strömung entsteht oder zumindest eine geringere Vermischung in vertikaler Richtung auftritt. Daher ist der Energieverbrauch niedrig. Wenn Flüssigkeit kontinuierlich dem Behälter zugeführt und daraus entnommen wird, fließt die Flüssigkeit im wesentlichen in einer sogenannten "Kolbenströmung" im Behälter. Dies bedeutet, daß die Verteilung der Verweildauer der Flüssigkeit im Behälter sehr scharf (oder eng) ist, so daß man im Falle eines Reaktionsvorgangs ein umgesetztes Produkt mit weitgehend einheitlichen Eigenschaften erhält.

[0038] Da die erfindungsgemäße Mischvorrichtung, wie oben beschrieben, verschiedene vorteilhafte Merkmale aufweist, läßt sich die maßstäbliche Vergrößerung der Vorrichtung auf der Basis des Ähnlichkeitsprinzips leicht ausführen. Ferner sind die Mischungseffekte unabhängig vom Flüssigkeitsstand im Behälter, so daß der Mischvorgang bei jeder gewählten Flüssigkeitstiefe ausgeführt werden kann. Daher ist die Mischvorrichtung nicht nur für den diskontinuierlichen, sondern auch für den kontinuierlichen Betrieb beispielsweise bei der Polymerisation sehr gut verwendbar. Außerdem wird die vorliegende Mischvorrichtung über einen langen Zeitraum sehr stabil ohne Klumpenbildung betrieben, was vom industriellen Gesichtspunkt aus wichtig ist. Insbesondere gewährleistet die vorliegende Mischvorrichtung wirtschaftlich eine stabile Polymerisation.

[0039] Die vorliegende Erfindung wird nachstehend anhand von Beispielen unterer Bezugnahme auf die beigefügten Zeichnungen näher erläutert.

[0040] **Fig. 1** zeigt eine perspektivische Ansicht einer Ausführungsform einer Mischvorrichtung **10** gemäß der vorliegenden Erfindung, und **Fig. 2** zeigt eine Vorderansicht zu **Fig. 1**. Wie aus **Fig. 2** erkennbar, weist die Mischvorrichtung **10** ein Rührlement **12** und einen Mischbehälter **14** in Form eines Zylinders auf. Das Rührlement **12** weist zwei zueinander parallele Stäbe **16** und **17** auf, die an ihren beiden oberen Enden und unteren Enden durch beide Enden von Verbindungsgliedern **18** und **19** senkrecht zueinander verbunden sind. Die Verbindungsglieder **18** und **19** verbinden an ihren beiden Enden die Stäbe

16 und **17**, aber die Verbindungsglieder **18** und **19** können sich ein wenig über die oberen und unteren Enden des Stabes **16** hinaus erstrecken, wie aus den **Fig. 1** und **2** ersichtlich, da die Verlängerungen des innersten Stabes den Selbstreinigungseffekt nicht beeinträchtigen. Der Behälter **14** weist eine rotierende Welle **20** auf, die durch die Mitte seines Deckel **22** hindurchgeht und mit einem Antriebsmechanismus (nicht dargestellt) verbunden werden kann, der die Welle **20** wie eine Achse **42** des Behälters **14** dreht. Die Welle **20** ist durch eine Verbindungs vorrichtung **28** mit dem oberen Verbindungsglied **18** verbunden. Auf diese Weise ist das obere Verbindungsglied **18** exzentrisch zum Mittelpunkt des Glieds **18** mit der Welle **20** verbunden, wie aus **Fig. 1** oder **2** erkennbar. Das untere Verbindungsglied **19** ist durch eine der Welle **20** gegenüberliegende Verbindungs vorrichtung **26** frei drehbar mit der Bodenwand **24** in deren Mittelpunkt verbunden. Die Verbindungs vorrichtung **26** ist nicht unbedingt erforderlich, wenn die obere Vorrichtung zur Unterstützung des Rührelements ausreicht. Durch diese oben beschriebenen Verbindungen werden bei einer Drehung der Welle **20** die Stäbe **16** und **17** jeweils so um die Welle **20** und damit um eine Achse **42** des Behälters gedreht, daß der Stab **17** einen größeren zylinderförmigen geometrischen Ort **44** erzeugt und der Stab **16** in dem kleineren geometrischen Ort **46** eine kleinere zylinderförmige geometrischen Ortsfläche erzeugt, wie in **Fig. 3** dargestellt, das heißt, daß diese beiden geometrischen Orte nicht miteinander übereinstimmen. Zu beachten ist, daß die Stäbe **16** und **17** parallel zur Achse **42** des Behälters **14** sind, so daß ein Zwischenraum **34** (wegen seiner geringen Größe als Linie dargestellt) zwischen der Innenseite des Behälters und der Außenseite des Stabes **17** in Längsrichtung des Stabes **17** im wesentlichen konstant gehalten wird. Der Mischbehälter **14** kann ferner eine Düse **48** aufweisen, durch die zum Beispiel Dampf aus der Flüssigkeit im Behälter zu einem (nicht dargestellten) Kondensator austritt oder ein Polymerisationsinhibitor in die Flüssigkeit eingeleitet wird.

[0041] **Fig. 3** zeigt eine Schnittansicht der Mischvorrichtung gemäß **Fig. 1** oder **2**. Zum leichten Verständnis sind durch gestrichelte Linien zwei geometrische Orte **44** und **46** dargestellt, die durch die Mittellinien der rotierenden Stäbe **16** bzw. **17** erzeugt werden. Natürlich sind die durch die Stäbe erzeugten geometrischen Orte Ringe mit kreisförmigen Querschnitt.

[0042] **Fig. 4** zeigt eine andere Ausführungsform der erfindungsgemäßen Mischvorrichtung. Diese Ausführungsform ist derjenigen von **Fig. 2** ähnlich, außer daß die Anzahl der Stäbe drei beträgt, d. h. das Rührelement weist einen zusätzlichen Stab **16'** zwischen dem innersten Stab **16** und dem äußersten Stab **17** auf.

[0043] Nachstehend wird die Verwendung der erfindungsgemäßen Mischvorrichtung am Beispiel eines Polymerisationsverfahrens beschrieben.

[0044] Zunächst wird die Luft im Inneren der Mischvorrichtung **10** durch Stickstoff ausgetauscht, eine Monomerlösung, die im wesentlichen aus einem zu polymerisierenden Monomer und einer vorgegebenen Menge Lösungsmittel besteht, wird durch einen Einlaß **30** in den Mischbehälter **14** bis zu einem vorgegebenen Füllstand eingefüllt, und dann wird die Lösung unter Rühren auf eine vorgegebene Temperatur erwärmt, während die Bedingungen (besonders die Viskosität) der Lösung beobachtet werden. Das Erwärmen kann mit einem den Behälter umgebenden Mantel **36** unter Verwendung von Dampf oder Heißwasser ausgeführt werden, der (das) durch eine Einlaßöffnung **40** zugeführt und durch eine Auslaßöffnung **38** abgeleitet wird. Die Drehzahl des Rührelements ist von den Bedingungen (besonders der Viskosität) der Lösung abhängig. Einerseits ist bei zu niedriger Drehzahl die Durchmischung der Lösung nicht ausreichend. Andererseits steigt bei zu hoher Drehzahl der Energieverbrauch für das Mischen schnell an. Die Drehzahl liegt gewöhnlich im Bereich zwischen 2 und 20 U/min, vorzugsweise im Bereich zwischen 5 und 15 U/min. Bei kontinuierlicher Ausführung des Polymerisationsvorgangs wird die Monomerlösung kontinuierlich nachgefüllt, und gleichzeitig beginnt die Entnahme der Lösung, nachdem in der Lösung im Behälter ein vorgegebener Polymerisationsgrad erreicht worden ist. Die Lösung wird durch einen Auslaß **32** beispielsweise mit Hilfe einer Zahnradpumpe (nicht dargestellt) abgesaugt. Wenn notwendig, kann für das Absaugen ein Durchflussmesser verwendet werden, wie z. B. ein Ovalradzähler. Der Flüssigkeitsspiegel im Behälter kann durch Regulieren einer Absaugmenge gesteuert werden. Zumindest ein Teil der entnommenen Lösung kann in den Behälter zurückgeführt werden, um den Flüssigkeitsspiegel im Behälter konstant zu halten. Um die Polymerisation absichtlich anzuhalten, kann an der Mischvorrichtung eine Einrichtung zum Eintragen eines Polymerisationsinhibitors in die Flüssigkeit vorgesehen werden. Für den Notfall kann außerdem eine Sicherheitseinrichtung, wie z. B. eine Berstscheibe, vorgesehen werden.

[0045] Das Rührelement oder die Mischvorrichtung mit dem erfindungsgemäßen Element ist sehr einfach konstruiert, und eine ausreichende Durchmischung wird ungeachtet des Flüssigkeitsspiegels im Behälter erreicht. Zum Beispiel führt im Fall der Polymerisation die durch die vorliegende Erfindung erreichte Durchmischung weder zum Anhaften von Polymer an den Behälterwänden noch zur Klumpenbildung, so daß eine stabile Polymerisation über einen längeren Zeitraum möglich ist. Ferner ist die Flüssigkeitströmung in dem Behälter im wesentlichen eine Kolbenströmung, wodurch ein Polymer mit gleichmäßigen Eigenschaften entsteht und eine maßstäbliche Vergrößerung der Mischvorrichtung, die im diskontinuierlichen oder kontinuierlichen Betrieb eingesetzt werden kann, leicht ausführbar ist.

BEISPIELE

Beispiel 1

[0046] Die Polymerisation von Vinylacetat wurde unter Verwendung einer in **Fig. 1** dargestellten erfindungsgemäßen Mischvorrichtung **10** mit einem Röhrelement **12** und einem zylinderförmigen Mischbehälter ausgeführt. Der Behälter hatte einen Innendurchmesser von 2300 mm und eine Höhe (die einer Länge von der Bodenfläche zur Oberkante des Behälters entspricht) von 6000 mm. Das Element wies zwei vertikale Stäbe **16** und **17** auf, die jeweils die Form einer Säule mit einem kreisförmigen Querschnitt hatten, dessen Außendurchmesser 400 mm betrug. Die Stäbe waren an ihren beiden Enden durch zwei Verbindungsglieder **18** und **19** so miteinander verbunden, daß eine Länge jedes Stabes einschließlich der Dicken der Verbindungsglieder **18** und **19** (je 300 mm) an seinen beiden Enden insgesamt 5500 mm betrug. Das Röhrelement war so an dem Behälter montiert, daß ein Abstand [a] zwischen der Mitte des Behälters und der Mitte des äußersten Stabes 17 943 mm betrug, während ein Abstand (b) zwischen der Mitte des Behälters und der Mitte des innersten Stabes 16 510 mm betrug.

[0047] Die Luft im Inneren des Behälters wurde durch Stickstoff ausgetauscht, eine Monomerlösung, die 83 Gew.-% Vinylacetat und 17 Gew.-% Methanol sowie einen Spurenanteil eines Polymerisationsinitiators enthielt, wurde in den Behälter eingefüllt. Die Monomerlösung wurde beim Bereitstellen mit Hilfe eines Wärmetauschers und eines den Behälter umgebenden Heizmatels **36** erwärmt, durch den Heißwasser umgewälzt wurde. Die Polymerisation wurde kontinuierlich bei einer Temperatur von 65°C und einem Flüssigkeitsstand über dem Behälterboden von 4,2 m ausgeführt (daher war das Verhältnis der Flüssigkeitshöhe zum Innendurchmesser des Behälters gleich 1,8/1). Die Drehzahl wurde auf 10 U/min eingestellt. Der Polymerisationsumsatz wurde mit Hilfe einer zugesetzten Menge eines Polymerisationskatalysators eingestellt, die auf der Basis der Zusammensetzung der Monomerlösung und einer mittleren Verweildauer der Monomerlösung im Behälter usw. berechnet wird. Der Polymerisationsvorgang wurde ein Jahr lang fortgesetzt, wobei der Polymerisationsumsatz auf etwa 64% gehalten wurde; es entstanden keine Klumpen, und es wurde ein Polyvinylacetatharz mit einem Polymerisationsgrad von etwa 1700 erzeugt.

Beispiel 2

[0048] Beispiel 1 wurde wiederholt, wobei aber das Verhältnis der Flüssigkeitshöhe zum Innendurchmesser des Behälters gleich 1,3/1 war. Während der Polymerisationsvorgang ein Jahr lang mit einem Umsatz von etwa 64% fortgesetzt wurde, entstanden keine Klumpen, und es wurde Polyvinylacetatharz mit

einem Polymerisationsgrad von etwa 1700 erzeugt.

Beispiel 3

[0049] Beispiel 1 wurde wiederholt, wobei aber das Verhältnis der Flüssigkeitshöhe zum Innendurchmesser des Behälters gleich 0,75/1 war und die Monomerlösung 16 Gew.-% Methanol enthielt. Während der Polymerisationsvorgang ein Jahr lang mit einem Umsatz von etwa 62% fortgesetzt wurde, entstanden keine Klumpen, und es wurde Polyvinylacetatharz mit einem Polymerisationsgrad von etwa 2000 erzeugt.

Vergleichsbeispiel

[0050] Es wurde eine Mischvorrichtung wie die in **Fig. 5** dargestellte verwendet, die ein Röhrelement **12** vom Paddelrührer-Typ und einen Mischbehälter **14** mit einem Innendurchmesser von 2400 mm und einer Höhe von 3600 mm aufwies, und der Behälter enthielt Prallplatten **50**. Die Betriebsbedingungen waren die gleichen wie in Beispiel 1.

[0051] Der Polymerisationsvorgang wurde 10 Tage lang fortgesetzt, und es entstanden viele Klumpen, die allmählich wuchsen, so daß der Energieverbrauch für das Röhren zunahm. Da außerdem der Mischungseffekt von der Position eines Flüssigkeitsabschnitts bezüglich des Röhrelements abhängt, war es sehr schwierig, einen stabilen Dauerbetrieb aufrecht zu erhalten.

Patentansprüche

1. Polymerisationsapparat, der aufweist: einen Mischbehälter (**14**), der im wesentlichen zylindrisch ist und eine Drehachse definiert, und ein Polymerisations-Röhrelement (**12**) für den Mischbehälter, wobei das Polymerisations-Röhrelement aufweist:

mindestens zwei säulenförmige oder zylinderförmige Stäbe (**16**, **17**); und

mindestens ein stabförmiges Verbindungsglied (**18**, **19**), das die mindestens zwei Stäbe miteinander verbindet, um das Polymerisations-Röhrelement zu bilden, **dadurch gekennzeichnet**, daß die geometrischen Orte der mindestens zwei Stäbe nicht miteinander übereinstimmen, wenn die mindestens zwei Stäbe um die Achse (**42**) des Mischbehälters (**14**) gedreht werden, und daß ein Abstand, zwischen der Achse des Mischbehälters und einer halben Differenz zwischen dem innersten und dem äußersten Abstand (a, b) der mindestens zwei Stäbe von der Achse des Mischbehälters zu der Mitte der Stäbe in einem senkrechten Querschnitt zu der Achse des Mischbehälters (**14**) in einem Bereich zwischen 6% und 12% des Innendurchmessers des Mischbehälters liegt.

2. Polymerisationsapparat nach Anspruch 1, wobei das obere Verbindungsglied (**18**) des Polymerisa-

tions-Rührelements (12) eine Verbindungsvorrichtung (28) aufweist und durch die Verbindungsvorrichtung an einer rotierenden Welle (20) zu befestigen ist, die der Achse (42) des Mischbehälters (14) entspricht, wobei die Befestigung so ausgeführt wird, daß die Vorrichtung (28) und die Achse (42) in Flucht miteinander sind.

3. Polymerisationsapparat nach Anspruch 1 oder 2, wobei eine Breite des Zwischenraums zwischen der Innenwand des Mischbehälters (14) und dem äußersten Stab, welcher der Innenwand am nächsten liegt, 0,2 bis 0,4% eines Innendurchmessers des Mischbehälters (14) beträgt.

4. Polymerisationsapparat nach einem der Ansprüche 1 bis 3, der zur Lösungspolymerisation eingesetzt wird.

5. Polymerisationsapparat (10) nach Anspruch 4, wobei die Lösungspolymerisation die Polymerisation eines Vinylestermonomers ist, das aus der Gruppe ausgewählt ist, die aus Vinylacetat, Vinylpropionat, Vinylbutyrat, Vinylversatat und Vinylpivalat besteht.

Es folgen 5 Blatt Zeichnungen

Fig. 1

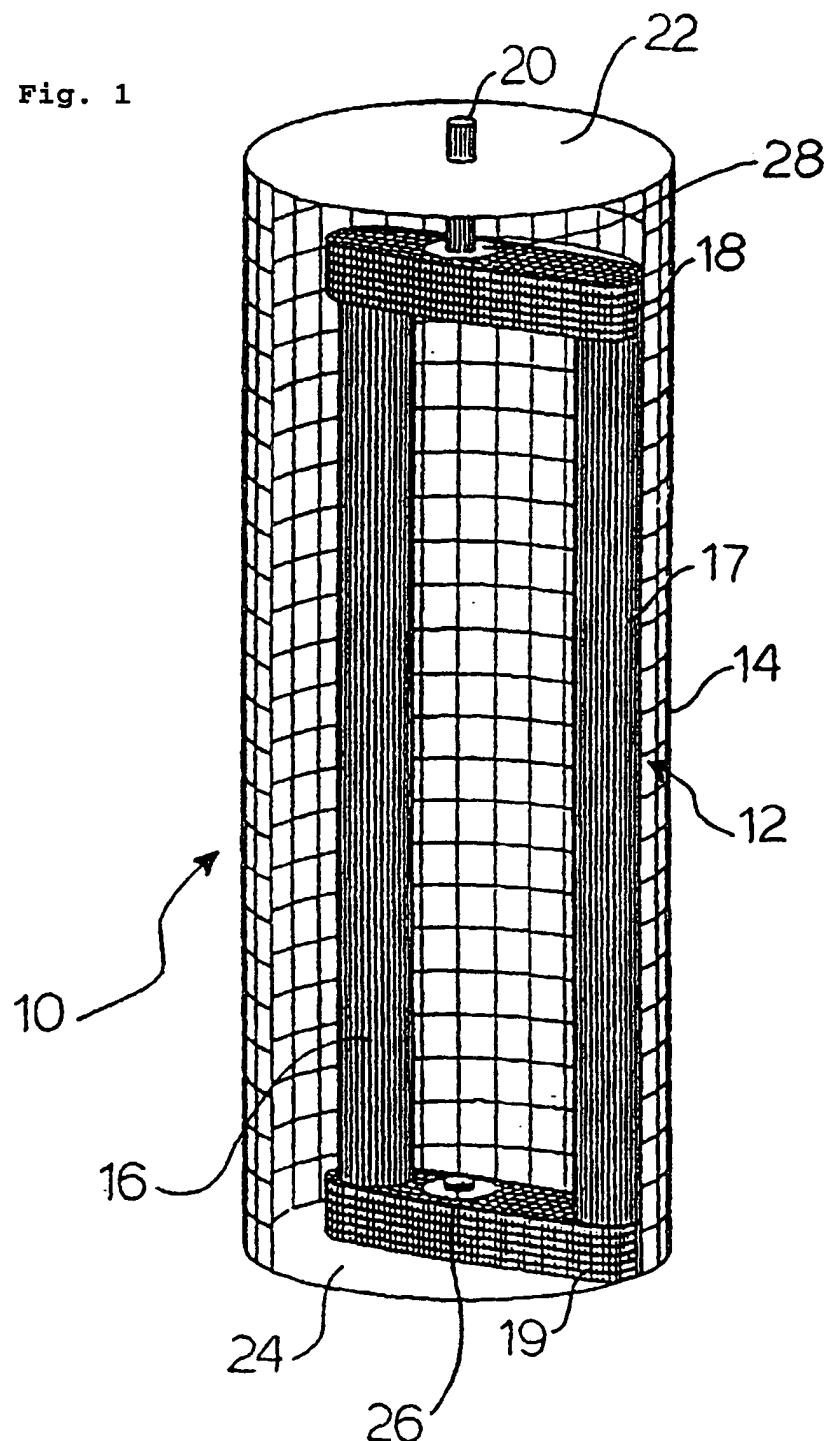


Fig. 2

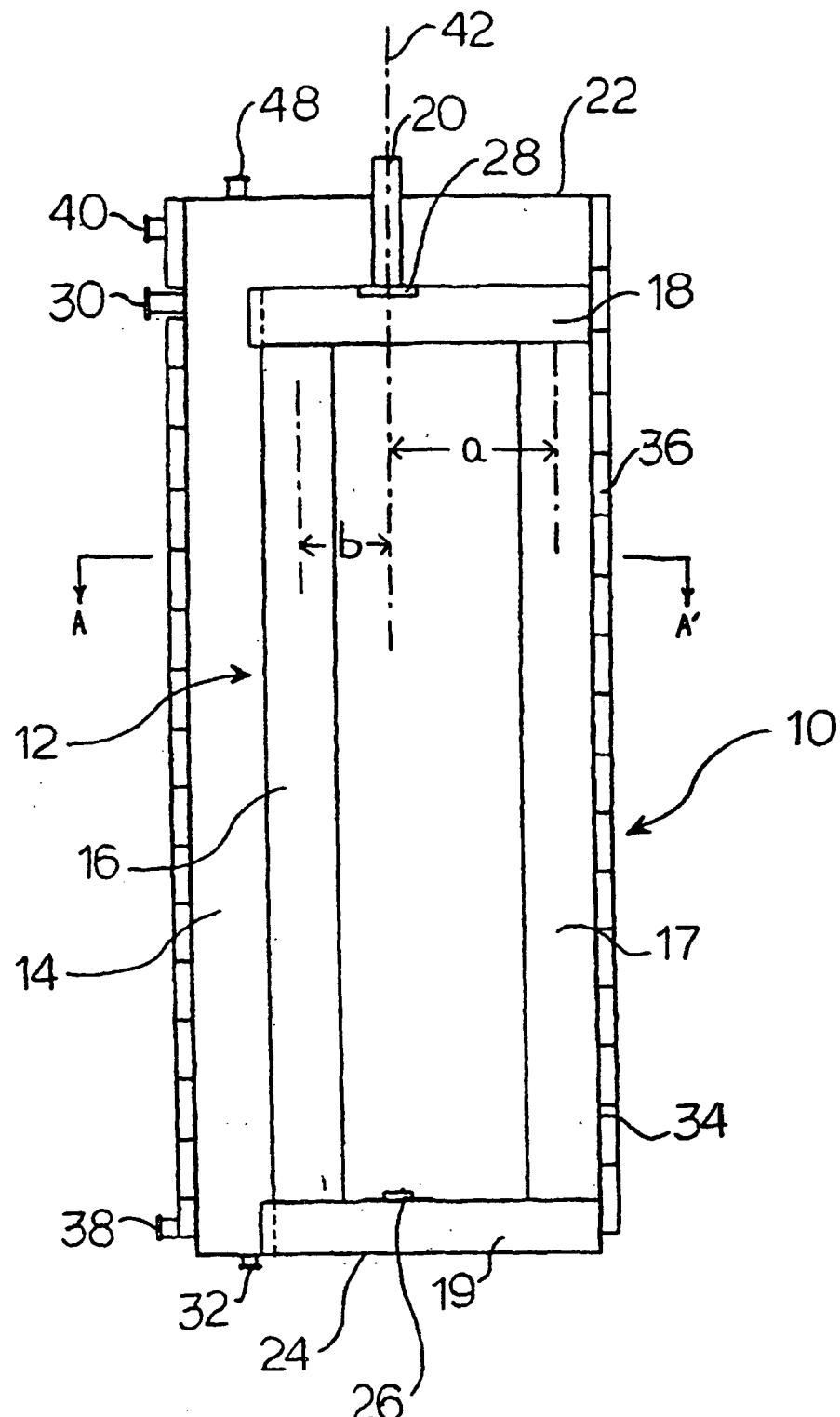


Fig. 3

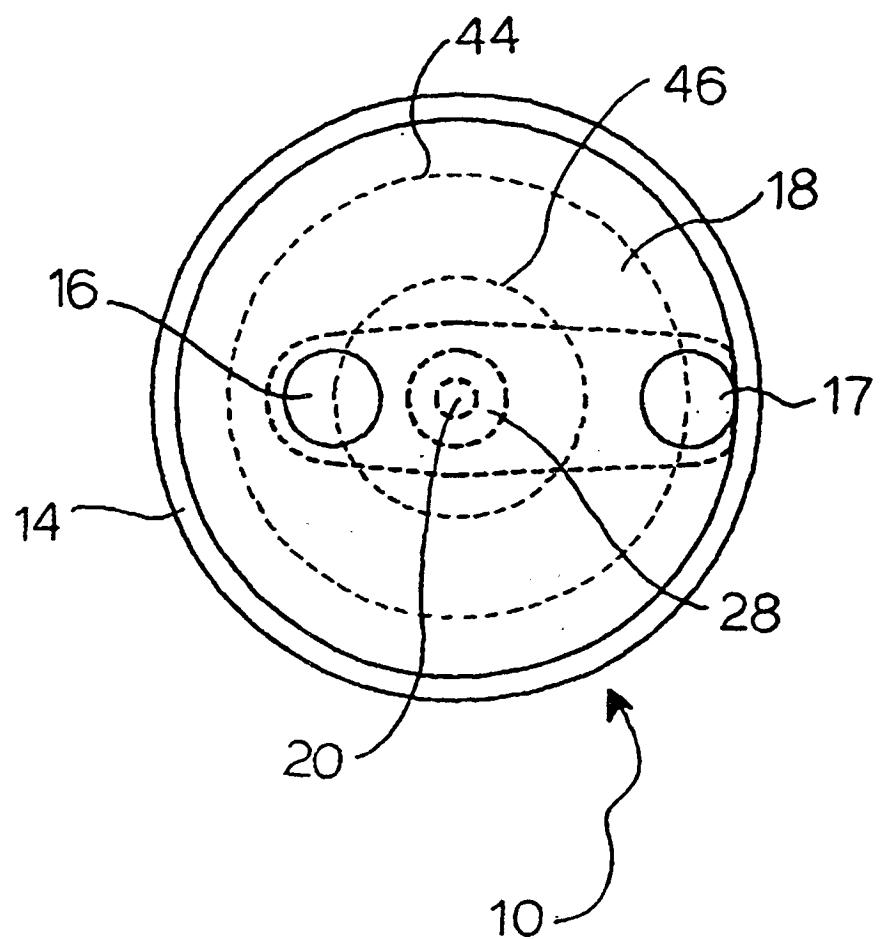


Fig. 4

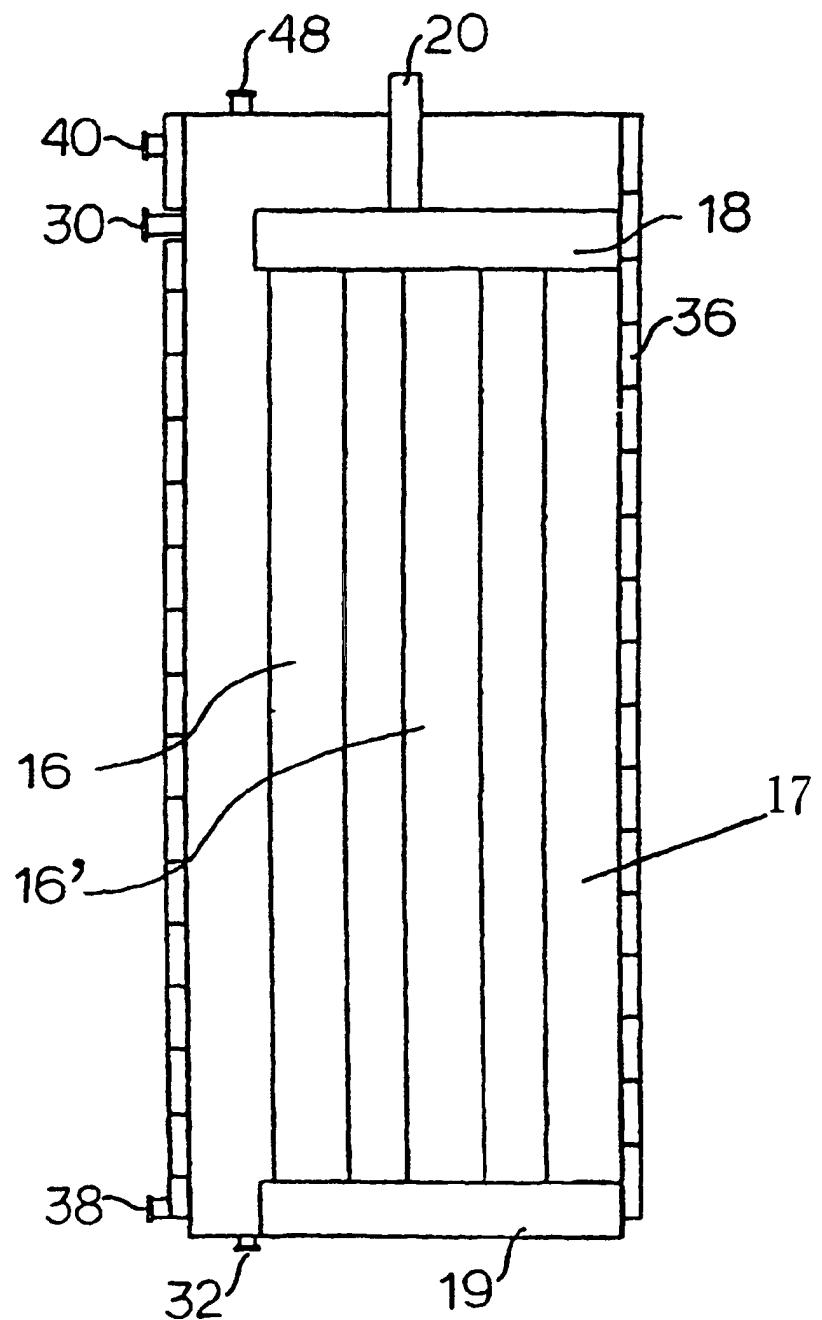


Fig. 5

Stand der Technik

