

Verfahren zur Herstellung von Polyisobuten

Beschreibung

- 5 Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren und eine Vorrichtung zur Herstellung von Polyisobuten bei niedrigen Temperaturen.

Die Herstellung von iso-Buten-haltigen Homo- und Copolymeren mit einem zahlenmittleren Molgewicht M_n von 500 bis 1000000 erfolgt im industriellen Maßstab unter *Lewis*-Säure Katalyse bei Temperaturen meist deutlich unter Raumtemperatur. Dabei kann die Reaktionstemperatur auf bis zu $-90\text{ }^{\circ}\text{C}$ abgesenkt werden.

10

Je höher das gewünschte zahlenmittlere Molgewicht M_n des Polyisobutens, desto niedriger ist in der Regel die Reaktionstemperatur. So kann niedermolekulares Polyisobuten mit einem zahlenmittleren Molgewicht M_n bis zu wenigen 1.000 bereits bei Temperaturen um $0\text{ }^{\circ}\text{C}$, oder nur wenig darunter, hergestellt werden. Für Polyisobuten mit einem zahlenmittleren Molgewicht M_n von einigen 10.000 benötigt man üblicherweise bereits Temperaturen im Bereich von $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ bis $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$. Für die Herstellung von hochmolekularem Polyisobuten mit einer Molmasse von mehr als 100.000 sind dagegen Reaktionstemperaturen nicht mehr als $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ erforderlich.

15

20 EP 322241 A2 offenbart ein Verfahren zur Herstellung von Polybutenen mit einem Molekulargewicht M_n von 500 bis 5000 durch Reaktion von Isobuten in Gegenwart von BF_3 unter bestimmten Reaktionsbedingungen.

- 25 EP 628575 A1 und WO 2013/62763 beschreiben verschiedene Reaktoren und deren Betriebsweise zur Herstellung von hochreaktiven Polyisobutenen.

Keines der genannten Dokumente geht auf das Energiemanagement bei der Reaktionsführung ein.

30

US 6525149 B1 beschreibt die Durchführung ionischer Polymerisationen in Rohrbündelreaktoren, wobei das Reaktionsgemisch in einem bestimmten Verhältnis zum Monomerzulauf im Kreislauf geführt wird. In den Beispielen werden konkrete Fließgeschwindigkeiten und Abmessungen der Reaktionszone offenbart, das Wärmemanagement bleibt jedoch offen.

35

US 2019/0118158 A1 beschreibt die Durchführung ionischer Polymerisationen, z.B. der Polymerisation von Isobuten zu Polyisobuten, in einem im Kreislauf betriebenen Wärmetauscherre-

aktorsystem (heat exchanger reactor system, HERS), wobei dieses Reaktorsystem spezielle Kanäle in Form von Parallelepipeden umfasst.

5 Nachteilig ist, dass derartige Reaktorsysteme in der Herstellung aufwendig sind, da die Seitenflächen verschweißt werden müssen. Schweißnähte sind einerseits kostenträchtig in der Herstellung und sind andererseits eine Quelle für Undichtigkeiten und Korrosion.

10 DE 102009019470 A1 offenbart die kationische Polymerisation von Monomeren, wobei zumindest die Vermischung der Ströme und bevorzugt auch die Polymerisation in Mikrostrukturen erfolgt. Die Mikrostrukturen ermöglichen hohe Wärmetauscherflächen, wodurch wird die Polymerisation nahezu isotherm durchgeführt werden kann, jedoch bringen die Mikrostrukturen den Nachteil, dass sie durch Polymerisatablagerungen schnell verstopfen. Daher werden die Reaktionen gemäß DE 102009019470 A1 ausschließlich im geraden Durchgang ohne Kreislauffahrweise durchgeführt, da im Kreis geführtes Reaktionsgemisch Polymer enthält, das Ablagerungen bzw. Verstopfung der Mikrostrukturen bewirken würde.

20 Aufgrund der niedrigen Reaktionstemperaturen sind diese Verfahren zur Herstellung von Polyisobuten sehr energieintensiv, insbesondere für die Erzeugung und Aufrechterhaltung niedriger Temperaturen sowie für die Abführung der Reaktionswärme auf einem tiefen Temperaturniveau.

25 Durch die niedrige Reaktionstemperatur scheidet der Einsatz günstiger Kühlmedien, besonders Wasser, insbesondere Flusswasser, für die Abführung der Reaktionswärme bei der Polymerisation zu Polyisobuten zumeist aus.

30 Es bestand daher die Aufgabe, ein Verfahren und eine Vorrichtung zur Herstellung von isobuten Homo- und Copolymeren bereitzustellen, mit dem der Energieaufwand bei der Aufrechterhaltung niedriger Temperaturen verringert und die Energieeffizienz der Vorrichtung optimiert wird. Eine isotherme Reaktionsführung mag aus chemischer Sicht anzustreben sein, ist jedoch unwirtschaftlich.

35 Zwar ist es üblich, gekühlte Apparate und Rohrleitungen gegen die Umgebungstemperatur zu isolieren, diese Isolierung kann jedoch nicht vollständig sein: Um die Bedienbarkeit und Funktionsfähigkeit von Anlagenbauteilen zu gewährleisten, die beweglich sind oder leicht zugänglich gehalten werden müssen, z.B. Pumpen oder Armaturen, wird die Isolierung an einer Vielzahl von Stellen durchbrochen, so daß Wärmebrücken geschaffen werden. Über derartige Wärmebrücken wird der Inhalt der Apparate, Armaturen und Rohrleitungen an diesen Stellen erwärmt, so daß einerseits die Energieeffizienz verringert wird. Wenn der Inhalt der Apparate und Rohr-

leitungen an diesen Stellen durch Anwesenheit von nicht desaktivierter Lewis-Säure noch reaktiv ist, wird durch die Erwärmung über die gewünschte Reaktionstemperatur andererseits zusätzlich die Reaktion beschleunigt, was zur Bildung von Nebenprodukten oder allgemein einer Uneinheitlichkeit des Produktes führen kann, da die Reaktionstemperatur, wie oben ausgeführt, einen starken Einfluß auf die Reaktion und besonders auf die Molmassenverteilung hat, was zu einer hohen Polydispersität des Produktes führt.

Die Aufgabe wurde gelöst durch ein Verfahren zur Herstellung von Polyisobutenen mit einem zahlenmittleren Molgewicht M_n von 500 bis 1000000 aus iso-Buten oder einem iso-Buten haltigen Monomergemisch, in dem man die Reaktion in einem Reaktionssystem durchführt, - für dessen Verhältnis aus gekühlter Oberfläche $O_{\text{Kühl}}$ und Reaktionsvolumen V die Ungleichung

$O_{\text{Kühl}} / V \geq 50 \text{ m}^2 / \text{m}^3$, bevorzugt mindestens 55, besonders bevorzugt mindestens 60, ganz besonders bevorzugt mindestens 70 und insbesondere mindestens $80 \text{ m}^2 / \text{m}^3$, und - für dessen Verhältnis aus gekühlter Oberfläche $O_{\text{Kühl}}$ und ungekühlter Oberfläche $O_{\text{NKühl}}$ die Ungleichung

$O_{\text{Kühl}} / O_{\text{NKühl}} \geq 5 [\text{m}^2 / \text{m}^2]$, bevorzugt mindestens 7, besonders bevorzugt mindestens 10 und ganz besonders bevorzugt mindestens $12 [\text{m}^2 / \text{m}^2]$ gilt.

Durch diese Maßnahmen werden Energieeinträge in das Reaktionsgemisch über die Oberfläche des Reaktionssystems möglichst gering gehalten.

Ein weiterer Vorteil ist es, daß die Reaktionstemperatur nicht niedriger gehalten werden braucht, als für das gewünschte Ergebnis der Polymerisation erforderlich. Andernfalls müsste die freiwerdende Polymerisationsenergie auf tieferem Temperaturniveau abgeführt werden, was den Wirkungsgrad der Kältemaschine zur Erzeugung des Kühlmediums verringern würde.

Definitionen

Als Reaktionssystem wird im Rahmen dieser Schrift der Teil der Anlage verstanden, in dem iso-Buten oder ein iso-Buten haltiges Monomergemisch unter Erhöhung des zahlenmittleren Molgewichts M_n zu Polyisobuten reagiert. Dies umfaßt in der Anlage besonders Reaktoren, Wärmetauscher, Leitungen, Pumpen, Armaturen, Stutzen und Flansche, bevorzugt Reaktoren, Wärmetauscher und Leitungen. Bevorzugt ist dies der Teil der Anlage, in dem sich das iso-Buten oder ein iso-Buten haltiges Monomergemisch in Kontakt mit mindestens einer Lewis-Säure befindet. Die Reaktion wird in der Regel beendet, indem die mindestens eine Lewis-

Säure deaktiviert wird, beispielsweise durch Zugabe von Wasser oder Alkoholen, bevorzugt Wasser. Daher werden die Anlagenteile und Apparate, mit denen das Reaktionsgemisch nach Desaktivierung der Lewis-Säure in Kontakt kommen, nicht mehr dem Reaktionssystem zugeordnet.

5

Besonders bevorzugt wird unter dem Reaktionssystem also der Teil der Anlage verstanden, in dem das iso-Buten oder ein iso-Buten haltiges Monomergemisch in Kontakt mit einer nicht-desaktivierten Lewis-Säure steht, so daß der Apparat, in dem die Desaktivierung stattfindet, dem Reaktionssystem nicht mehr hinzugerechnet wird. Ganz besonders bevorzugt umfaßt das Reaktionssystem also den Reaktor und die Wärmetauscher, Pumpen, und Leitungen, die vom Reaktor bis zu dem Eingang des Apparats führen, in dem die Desaktivierung stattfindet. Eine weitere Möglichkeit zur Beendigung der Reaktion ist die Entfernung von monomerem Isobuten aus dem Lewis-Säure haltigen Reaktionsgemisch, beispielsweise durch Destillation oder Extraktion, bevorzugt ein- oder mehrstufige Destillation. Denkbar ist auch ein vollständiger Umsatz des monomeren Isobuten. Generell findet die Reaktion dann nicht mehr statt, wenn keine reaktive Lewis-Säure und kein monomeres Isobuten mehr in Kontakt miteinander stehen.

Das Reaktionssystem umfaßt dabei mindestens einen Teil, beispielsweise ein bis drei, bevorzugt ein oder zwei oder besonders bevorzugt einen Teil, in dem das Reaktionsgemisch über eine wärmeleitfähige Fläche in direktem Kontakt steht mit einem kälteren Medium als dem Reaktionsgemisch in Kontakt steht und mindestens einem Teil, beispielsweise ein bis drei, bevorzugt ein oder zwei oder besonders bevorzugt einen Teil, in dem dies nicht der Fall ist.

Das Reaktionsgemisch wird über mindestens einen gekühlten Wärmetauscher im Kreis geführt. In dieses im Kreislauf geführte Reaktionsgemisch wird frischer Isobutenhaltiger Zulauf zugeführt und die entsprechende Menge an Reaktionsprodukt entnommen, um die Gesamtmenge an Reaktionsgemisch konstant zu halten.

Zur Homogenisierung sowohl des Reaktionsgemischs als auch der Wärmetönung während der Reaktion sollte das Volumen des im Kreislauf geführten Reaktionsgemischs bevorzugt mindestens das 15fache des frischen Isobutenhaltigen Zulaufs betragen, bevorzugt mindestens das 20fache und besonders bevorzugt mindestens das 25fache.

Das 100fache Volumen des frischen Isobutenhaltigen Zulaufs sollte nicht überschritten werden, da ansonsten die für die Pumpleistung aufgewandte Energie das Gesamtverfahren unwirtschaftlich macht, bevorzugt sollte das 80fache, besonders bevorzugt das 70fache, ganz besonders bevorzugt das 60fache und insbesondere das 50fache nicht überschritten werden.

Ferner wird über eine hohe Pumpleistung Energie in das System eingebracht, die wiederum per Kühlung aus dem Reaktionsgemisch entfernt werden muss. Ein hohes Kreislaufvolumen umzupumpen wirkt daher der Optimierung der Energieeffizienz entgegen.

- 5 Die Vermischung des frischen Isobutenhaltigen Zulaufs mit dem Reaktionsgemisch erfolgt in der Regel durch Energieeintrag durch Scherenergie. Dies kann beispielsweise in dynamischen Mischapparaten, d.h. durch Vermischen mittels Rührer oder durch Umpumpen (Naturumlauf oder Zwangsumlauf) bzw. Umpumpen mit statischen Mischorganen wie statischen Mischern oder Düsen im Umpumpkreis, durch statische Mischapparate wie statische Mischer, Düsen, Blenden, Y- oder T-Stücke oder durch dynamische Mischapparate wie Mischpumpen erfolgen. Bevorzugt erfolgt die Vermischung über eine Mischstrecke mit statischen Mischern oder Düsen, bevorzugt statischen Mischern.

- 15 Wärmetauscher sind dabei ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus temperierbaren Rohrreaktoren, Rohrbündelwärmetauschern, Plattenwärmetauschern und temperierbaren Rohrreaktoren mit Einbauten, bevorzugt Rohrbündelwärmetauschern und Plattenwärmetauschern, besonders bevorzugt sind Rohrbündelwärmetauscher.

- Denkbar, wenn auch weniger bevorzugt ist die Durchführung in mindestens einem Rührkesselreaktor oder einer Kaskade aus mindestens zwei Rührkesselreaktoren, bevorzugt 2 bis 5, besonders bevorzugt 2 bis 3 Rührkesselreaktoren, die jeweils über einen Mantel und/oder innenliegende Wärmetauscher gekühlt werden.

- Es stellt einen Vorteil der vorliegenden Erfindung dar, dass sie in diesen konventionellen Reaktoren durchgeführt werden kann und keine komplizierten Reaktorsysteme gemäß der US 2019/0118158 A1 erfordert.

- Die gekühlte Oberfläche $O_{\text{Kühl}}$ ist die Fläche aller Anlagenteile des Reaktionssystems, die mit einem kälteren Medium als dem Reaktionsgemisch in den betreffenden Anlagenteilen über eine wärmeleitfähige Fläche in direktem Kontakt steht. Dabei beträgt die Temperaturdifferenz zwischen dem kälteren Medium und dem Reaktionsgemisch beispielsweise mindestens 5 K, bevorzugt mindestens 8 K, besonders bevorzugt mindestens 10 K und ganz besonders bevorzugt mindestens 12 K.

- Eine höhere Temperaturdifferenz zwischen dem kälteren Medium und dem Reaktionsgemisch als 30 K bringt in der Regel keinen Vorteil, bevorzugt beträgt die Temperaturdifferenz nicht mehr als 25, besonders bevorzugt nicht mehr als 20, ganz besonders bevorzugt nicht mehr als 18 und insbesondere nicht mehr als 15 K. Hohe Temperaturdifferenzen bewirken eine Unterkühlung des Reaktionsgemischs nahe an der Wandung, so dass dort Polyisobuten mit einem

höheren Molgewicht gebildet wird. Ferner wird dort durch die Temperaturabsenkung lokal die Viskosität erhöht, so dass eine Vermischung erschwert und die Verweilzeit an der Reaktorwandung erhöht wird. Dies hat zur Folge, dass das mittlere Molgewicht des Polyisobuten ungleicher wird, also die Polydispersität ansteigt.

5

Bei dem kälteren Medium kann es sich beispielsweise um Sole, besonders Glykol/Wasser-Gemische, oder Ammoniak handeln. Möglich ist auch die Verwendung organischer Kohlenwasserstoffe, wie beispielsweise Propan, Butan-Isomerengemische oder Ethen, oder teilweise oder vollständig fluorierter Kohlenwasserstoffe.

10

Bei den wärmeleitfähigen Flächen handelt es sich beispielsweise um die Flächen der Wärmetauscherrohre oder -platten oder Ummantelungen von Reaktoren oder Rohren, die das kältere Medium führen.

- 15 Mit $O_{Kühl}$ ist dabei die Innenseite der genannten Flächen bezeichnet, die in direktem thermischem Kontakt mit dem Reaktionsgemisch steht, sowie einer etwaigen Gasphase darüber.

- Die ungekühlte Oberfläche $O_{Nkühl}$ ist demgegenüber die Fläche aller im Reaktionssystem befindlichen Anlagenteile bezeichnet, die mit einem Medium in direktem wärmeleitendem Kontakt steht, das eine höhere Temperatur als das Reaktionsgemisch aufweist. Auch hier wird die Innenseite der genannten Flächen herangezogen. Das Medium, das eine höhere Temperatur als das Reaktionsgemisch aufweist, ist bevorzugt die Umgebungsatmosphäre unter den jeweils herrschenden Bedingungen. Die jeweiligen Flächen sind in der Regel nach außen wärmeisoliert, wodurch sie dennoch eine höhere Temperatur als das Reaktionsgemisch aufweisen. Typische ungekühlte Oberflächen sind besonders Pumpen, Armaturen, Ventile sowie Rohre, sofern sie nicht mit einem Mantel (Begleitkühlung) versehen sind, der ein kälteres Medium führt.

20

25

30

Zur Abgrenzung von $O_{Kühl}$ und $O_{Nkühl}$ und zur Berechnung der betreffenden Oberflächen werden dabei die Stellen herangezogen, an denen die Temperatur der Wandung gleich der Temperatur des Reaktionsgemischs oder höher ist.

- Das Reaktionsvolumen V ist das gesamte von Anlagenbauteilen umschlossene Volumen des Reaktionssystems, in dem iso-Buten oder ein iso-Buten haltiges Monomerengemisch unter Erhöhung des zahlenmittleren Molgewichts M_n reagiert. Die oben bei der Definition des Reaktionssystems beschriebenen bevorzugten Ausführungsformen sind hier entsprechend anzuwenden.

35

Als Volumen ist dabei das Volumen bezeichnet, das von der oben definierten Oberfläche umschlossen wird.

Bei dem Reaktionsvolumen kann es sinnvoll sein, zwischen Leitungen und Behältern zu unterscheiden:

Als Leitungen werden in dieser Schrift solche Maschinen und Apparate bezeichnet, die ein Oberfläche : Volumen-Verhältnis (O/V) von mindestens $4 \text{ m}^2 / \text{m}^3$ aufweisen, bevorzugt mindestens 8, besonders bevorzugt mindestens, ganz besonders bevorzugt mindestens 16 und insbesondere mindestens $40 \text{ m}^2 / \text{m}^3$. Dies sind besonders Rohrleitungen, die eine Nennweite (NW) von 100 mm bis 1000 mm, bevorzugt 300 bis 500 mm aufweisen.

Hierfür ist es nicht relevant, ob die Oberfläche gekühlt oder ungekühlt ist.

Eine Rohrleitung der NW 100 mm weist z.B. ein O/V-Verhältnis von ca. $40 \text{ m}^2/\text{m}^3$ auf, NW 250 mm ein O/V von $16 \text{ m}^2/\text{m}^3$ und NW 1000 mm ein O/V von $4 \text{ m}^2/\text{m}^3$ auf. Das O/V-Verhältnis ist allein vom Radius r des Rohres abhängig: $O/V=2/r$.

Als Behälter werden in dieser Schrift solche Maschinen und Apparate bezeichnet, die ein geringeres Oberfläche : Volumen-Verhältnis aufweisen, als die oben definierten Leitungen.

Nimmt man einen Behälter als idealen Zylinder mit kreisrundem, flachem Boden und Deckel an, so sind typische O/V-Verhältnisse bei einem Radius r von 0,5 m und einer Höhe $h = 1 \text{ m}$ $O/V = 6 \text{ m}^2 / \text{m}^3$, bei $r = 1 \text{ m}$ und $h = 1 \text{ m}$ ist $O/V = 4$, bei $r = 0,5 \text{ m}$ und $h = 0,5 \text{ m}$ ist $O/V = 8$ und bei $r = 1 \text{ m}$ und $h = 5 \text{ m}$ ist $O/V = 2,4 \text{ m}^2 / \text{m}^3$. Allgemein gilt für einen solchen idealen Zylinder $O/V=(2 \times h + 2 \times r)/(r \times h)$.

Aus diesen O/V-Verhältnissen ist ersichtlich, daß zur Erreichung des erfindungsgemäßen Verhältnisses von $O_{\text{Kühl}} / V \geq 50 \text{ m}^2 / \text{m}^3$ die Kühlung besonders der Leitungen einen starken Einfluß hat, da diese nach der obigen Festlegung ein hohes O/V-Verhältnis aufweisen, also eine im Verhältnis zu ihrem Volumen hohe Oberfläche, über die ein Wärmetausch stattfinden kann. Bevorzugt beträgt das Verhältnis von $O_{\text{Kühl}} / V$ mindestens 55, besonders bevorzugt mindestens 60, ganz besonders bevorzugt mindestens 70 und insbesondere mindestens $80 \text{ m}^2 / \text{m}^3$.

Ein Verhältnis von $O_{\text{Kühl}} / V$ von $250 \text{ m}^2 / \text{m}^3$ wird dabei bevorzugt nicht überschritten, besonders bevorzugt beträgt das Verhältnis von $O_{\text{Kühl}} / V$ nicht mehr als 200, ganz besonders bevorzugt nicht mehr als 175, insbesondere nicht mehr als $150 \text{ m}^2 / \text{m}^3$. Hohe Verhältnisse $O_{\text{Kühl}} / V$ sind

für die Erzielung einer isothermen Reaktionsführung essentiell, was für eine erfindungsgemäße Optimierung der Energieeffizienz nicht erforderlich ist.

- Erfindungsgemäß muß das Verhältnis von nichtgeköhlter Oberfläche zu geköhlter Oberfläche
5 mindestens 5 [m^2 / m^2] betragen, bevorzugt mindestens 7, besonders bevorzugt mindestens 10
und ganz besonders bevorzugt mindestens 12 sein [m^2 / m^2].

- Dadurch ist es möglich, den Temperaturanstieg im nichtgeköhlten Reaktionssystem auf nicht
mehr als 2,5 K, bevorzugt nicht mehr als 2,2, besonders bevorzugt nicht mehr als 2,0 und ganz
10 besonders bevorzugt nicht mehr als 1,8 K gegenüber der Eingangstemperatur in das nichtge-
köhlte Reaktionssystem zu begrenzen. Durch diese Begrenzung des Temperaturanstiegs wird
das Reaktionsgemisch geringeren Temperaturschwankungen ausgesetzt, die zu einem unein-
heitlichen Produktgemisch führen würden.

- 15 Hingegen ist es nicht erforderlich, die Reaktion isotherm durchzuführen, also ohne Temperatur-
anstieg. Eine isotherme Reaktionsführung würde jedoch eine hohe geköhlte Fläche erfordern.
Es wurde gefunden, dass ein Temperaturanstieg im nichtgeköhlten Reaktionssystem von 0,3 K
oder mehr hinnehmbar ist, ohne dass das Produktgemisch übermäßig uneinheitlich wird, bevor-
zugt 0,5 K oder mehr, besonders bevorzugt 0,75 K oder mehr, ganz besonders bevorzugt 1,0 K
20 oder mehr und insbesondere 1,5 K oder mehr.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist eine Produktionsanlage zur Herstellung
von Polyisobuten, umfassend zumindest die folgenden Anlagenteile:

- mindestens ein Apparat zur Bereitstellung des iso-Buten haltigen Monomerengemischs, aus-
gewählt aus der Gruppe bestehend aus Leitung, Tank und Pufferbehälter,
25 - mindestens zwei Vorratsbehälter für mindestens eine Lewis-Säure und mindestens einen
Cokatalysator,
- Dosierungsvorrichtung für die mindestens eine Lewis-Säure und mindestens einen Cokataly-
sator in das iso-Buten haltige Monomerengemisch
- 30 - Kälteanlage
- mindestens ein Reaktionssystem zur Umsetzung des iso-Buten haltigen Monomerenge-
mischs, umfassend mindestens einen Reaktor, Wärmetauscher und Leitungen
- mindestens einen Behälter zur Beendigung der Reaktion durch Eindosierung von Wasser oder
Alkohol, und
- 35 - mindestens ein Destillationsapparat zur Aufarbeitung des Reaktionsgemischs,

in dem

im Reaktionssystem das Verhältnis aus gekühlter Oberfläche $O_{\text{Kühl}}$ und Reaktionsvolumen V die Ungleichung

$O_{\text{Kühl}} / V \geq 50 \text{ m}^2 / \text{m}^3$, bevorzugt mindestens 55, besonders bevorzugt mindestens 60, ganz besonders bevorzugt mindestens 70 und insbesondere mindestens $80 \text{ m}^2 / \text{m}^3$, und

- 5 - für dessen Verhältnis aus gekühlter Oberfläche $O_{\text{Kühl}}$ und ungekühlter Oberfläche $O_{\text{NKühl}}$ die Ungleichung

$O_{\text{Kühl}} / O_{\text{NKühl}} \geq 5 [\text{m}^2 / \text{m}^2]$, bevorzugt mindestens 7, besonders bevorzugt mindestens 10 und ganz besonders bevorzugt mindestens $12 [\text{m}^2 / \text{m}^2]$

gilt.

10

Die für das Verfahren gemachten Ausführungen gelten auch für die erfindungsgemäße Produktionsanlage.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist die Verwendung einer derartigen Produktionsanlage zur Herstellung von Polyisobuten mit einem zahlenmittleren Molgewicht M_n von 500 bis 1000000 aus iso-Buten oder einem iso-Buten haltigen Monomergemisch.

15

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von Polyisobuten aus einem iso-Buten haltigen Monomergemisch in Gegenwart mindestens einer Lewis-Säure in einer derartigen Produktionsanlage.

20

Unter Polyisobuten werden im Rahmen dieser Schrift iso-Buten in einpolymerisierter Form enthaltende Homo- und Copolymere verstanden.

25

Für die Herstellung solcher iso-Buten in einpolymerisierter Form enthaltender Homo- oder Copolymere eignen sich als Isobuten-Quelle in einer bevorzugten Ausführungsform sowohl Rein-Isobuten als auch in einer anderen bevorzugten Ausführungsform Isobuten-haltige C4-Kohlenwasserstoffströme, beispielsweise C4-Raffinate, insbesondere "Raffinat 1", C4-Schnitte aus der Isobutan-Dehydrierung, C4-Schnitte aus Steamcrackern und aus FCC-Crackern (fluid catalysed cracking), sofern sie weitgehend von darin enthaltenem 1,3-Butadien befreit sind. Ein C4-Kohlenwasserstoffstrom aus einer FCC-Raffinerieeinheit ist auch als "b/b"-Strom bekannt. Weitere geeignete Isobuten-haltige C4-Kohlenwasserstoffströme sind beispielsweise der Produktstrom einer Propylen-Isobutan-Cooxidation oder der Produktstrom aus einer Metathese-

30 Einheit, welche in der Regel nach üblicher Aufreinigung und/oder Aufkonzentrierung eingesetzt werden. Geeignete C4-Kohlenwasserstoffströme enthalten in der Regel weniger als 500 ppm, vorzugsweise weniger als 200 ppm, Butadien. Die Anwesenheit von 1-Buten sowie von cis- und trans-2-Buten ist weitgehend unkritisch. Typischerweise liegt die Isobutenkonzentration in den

35

genannten C4-Kohlenwasserstoffströmen im Bereich von 40 bis 60 Gew.-%. So besteht Raffinat 1 in der Regel im wesentlichen aus 30 bis 50 Gew.-% Isobuten, 10 bis 50 Gew.-% 1-Buten, 10 bis 40 Gew.-% cis- und trans-2-Buten sowie 2 bis 35 Gew.-% Butanen; beim erfindungsgemäßen Polymerisationsverfahren verhalten sich die unverzigten Butene im

5 Raffinat 1 in der Regel praktisch inert und nur das Isobuten wird polymerisiert. In einer bevorzugten Ausführungsform setzt man als Monomerquelle für die Polymerisation einen C4-Kohlenwasserstoffstrom mit einem Isobuten-Gehalt von 1 bis 100 Gew.-%, insbesondere von 1 bis 99 Gew.-%, vor allem von 1 bis 90 Gew.-%, besonders bevorzugt von 30 bis 60 Gew.-%, insbesondere einen Raffinat 1-Strom, einen b/b-Strom aus einer FCC-Raffinerieeinheit, einen

10 Produktstrom einer Propylen-Isobutan-Cooxidation oder einen Produktstrom aus einer Metathese-Einheit ein.

Bevorzugt beträgt der Gehalt an isobuten im C4-Kohlenwasserstoffstrom mindestens 40, besonders bevorzugt mindestens 45 Gew%.

15 Insbesondere bei Verwendung eines Raffinat 1-Stromes als Isobutenquelle hat sich die Verwendung von Wasser als alleinigem oder als weiterem Initiator bewährt, vor allem wenn man bei Temperaturen von -20°C bis +30°C, insbesondere von 0°C bis +20°C, polymerisiert. Bei Temperaturen von -20°C bis +30°C, insbesondere von 0°C bis +20°C, kann man bei

20 Verwendung eines Raffinat 1-Stromes als Isobutenquelle jedoch auch auf den Einsatz eines Initiators verzichten.

Das genannte Isobuten-haltige Monomerengemisch kann geringe Mengen an Kontaminanten wie Wasser, Carbonsäuren oder Mineralsäuren enthalten, ohne dass es zu kritischen

25 Ausbeute- oder Selektivitätseinbußen kommt. Es ist zweckdienlich, eine Anreicherung dieser Verunreinigungen zu vermeiden, indem man solche Schadstoffe beispielsweise durch Adsorption an feste Adsorbentien wie Aktivkohle, Molekularsiebe oder Ionenaustauscher, aus dem Isobuten-haltigen Monomerengemisch entfernt.

30 Der Anteil an anderen Comonomeren als Isobuten im Polyisobuten beträgt in der Regel nicht mehr als 10 Gew%, bevorzugt nicht mehr als 7,5 Gew%, besonders bevorzugt nicht mehr als 5 Gew%, ganz besonders bevorzugt nicht mehr als 2,5 Gew% und insbesondere nicht mehr als 1 Gew%.

35 Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren können Polyisobutene mit einem zahlenmittleren Molgewicht M_n von 500 bis 1000000 hergestellt werden, bevorzugt 500 bis 250000, besonders bevorzugt 550 bis 200000, ganz besonders bevorzugt 650 bis 100000, insbesondere 750 bis 50000 g/mol.

Die Polydispersität, also der Quotient aus gewichtsmittlerem M_w und zahlenmittleren Molgewicht M_n ($PDI = M_w/M_n$) beträgt von 1,05 bis als 3,5, vorzugsweise von 1,05 bis 2,5, insbesondere von 1,05 bis 2,0 und vor allem von 1,1 bis 1,85 auf. Typische Werte für PDI liegen bei optimaler Verfahrensführung bei 1,2 bis 1,7.

Das Molgewicht wird bestimmt per Gelpermeationschromatographie mit Polystyrol als Standard.

Unter diesen Polyisobutenen sind solche mit einem hohen Gehalt an terminal angeordneten ethylenischen Doppelbindungen (α -Doppelbindungen) bevorzugt, besonders solche mit einem Gehalt an α -Doppelbindungen von wenigstens 50 Mol-%, bevorzugt wenigstens 60 Mol-%, besonders bevorzugt wenigstens 70 Mol-%, ganz besonders bevorzugt wenigstens 80 Mol-% und insbesondere mindestens 90 Mol-%. Diese werden als hochreaktive Polyisobutene bezeichnet und die Ausbildung der terminalen ethylenisch ungesättigten Doppelbindungen ist besonders empfindlich gegen eine Variation der Reaktionstemperatur.

Das erfindungsgemäße Verfahren wird je nach gewünschtem Molgewicht des Polyisobuten bei verschiedenen Reaktionstemperaturen betrieben:

In einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung, wenn ein Polyisobuten mit einem zahlenmittleren Molgewicht M_n von 500 bis 5000 angestrebt wird, beträgt die Reaktionstemperatur im Reaktionsgemisch bevorzugt von minus 5 (-5) bis 25 °C.

Besonders bevorzugt handelt es sich bei diesem Homo- oder Copolymer um ein hochreaktives Polyisobuten mit einem Gehalt an endständigen Vinylidengruppen von mindestens 70 mol%, bevorzugt mindestens 80 mol%, besonders bevorzugt mindestens 90 mol%.

In einer alternativen bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung, wenn ein zahlenmittleres Molgewicht M_n von 10000 bis 100000 angestrebt wird, beträgt die Reaktionstemperatur im Reaktionsgemisch bevorzugt von -10 bis -30 °C.

In einer alternativen bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung, wenn ein zahlenmittleres Molgewicht M_n von mindestens 150000 bis 1000000 angestrebt wird, beträgt die Reaktionstemperatur im Reaktionsgemisch bevorzugt von -50 bis -90 °C.

Die mittlere Verweilzeit im Reaktionssystem ohne Durchmischung, z.B. durch Umwälzung, Rühren oder Rückvermischung sollte in der Regel unter 2 Stunden betragen, bevorzugt unter 90 Minuten und besonders bevorzugt unter 60 Minuten.

Die Polymerisation wird in der Regel bei einem Druck von 700 mbar bis 20 bar, insbesondere bei einem Druck von 1 bar bis 10 bar, vor allem bei einem Druck von 1,2 bar bis 7 bar, durchgeführt. Ein Überdruck bringt normalerweise bei der verwendeten C₄-Kohlenwasserstoffmischung
5 und bei einigen gegebenenfalls mitverwendeten inerten Verdünnungsmitteln Vorteile.

Als Polymerisationsreaktor für das erfindungsgemäße Verfahren können im Prinzip alle für derartige Flüssigphasen-Polymerisationen geeigneten diskontinuierlich oder kontinuierlich betriebenen Reaktortypen verwendet werden, beispielsweise Rührkessel, Rührkesselkaskaden,
10 Rohrreaktoren oder Schlaufenreaktoren. Erfolgt die Polymerisation gemäß dem erfindungsgemäßen Verfahren bei oder oberhalb der Siedetemperatur von gegebenenfalls mitverwendeten inerten Verdünnungsmitteln oder des zu polymerisierenden Monomers, so wird sie vorzugsweise in Druckgefäßen, beispielsweise in Autoklaven oder in Druckreaktoren, durchgeführt.

15 Weiterhin ist wichtig, daß polymerisationsfähige Verbindungen in Behältern bewegt werden, beispielsweise durch Rühren, Naturumlauf oder Umpumpen (Zwangsumlauf).

Die Polymerisation gemäß dem erfindungsgemäßen Verfahren kann in Gegenwart eines inerten Verdünnungsmittels durchgeführt werden. Das verwendete inerte Verdünnungsmittel sollte geeignet sein, die während der Polymerisationsreaktion in der Regel auftretende Erhöhung der
20 Viskosität der Reaktionslösung soweit zu verringern, dass die Abführung der entstehenden Reaktionswärme gewährleistet werden kann. Als Verdünnungsmittel sind solche Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemische geeignet, die gegenüber den eingesetzten Reagenzien inert sind. Geeignete Verdünnungsmittel sind beispielsweise aliphatische Kohlenwasserstoffe wie n-Butan,
25 n-Pentan, n-Hexan, n-Heptan, n-Octan und Isooctan, cycloaliphatische Kohlenwasserstoffe wie Cyclopentan und Cyclohexan, aromatische Kohlenwasserstoffe wie Benzol, Toluol und die Xylole, und halogenierte Kohlenwasserstoffe, insbesondere halogenierte aliphatische Kohlenwasserstoffe wie Methylchlorid, Dichlormethan, Trichlormethan (Chloroform), 1,1-Dichlorethan, 1,2-Dichlorethan, Trichlorethan und 1-Chlorbutan sowie halogenierte aromatische Kohlenwasserstoffe und in den Alkylseitenketten halogenierte Alkylaromaten wie Chlorbenzol, Monofluormethylbenzol, Difluormethylbenzol und Trifluormethylbenzol, sowie Mischungen der vorgenannten
30 Verdünnungsmittel. Zweckmäßigerweise werden die Verdünnungsmittel vor ihrem Einsatz von Verunreinigungen wie Wasser oder Mineralsäuren befreit, beispielsweise durch Adsorption an feste Adsorbentien wie Aktivkohle, Molekularsiebe oder Ionenaustauscher. Als Verdünnungsmittel oder als Bestandteile der genannten Lösungsmittelgemische fungieren natürlich auch die
35 inerten Anteile der als Einsatzstoff verwendeten Isobuten-haltigen C₄-Kohlenwasserstoffmischung.

In einer bevorzugten Ausführungsform werden dem Reaktionsgemisch keine weiteren Verdünnungsmittel zugesetzt, die die Wärmekapazität des Reaktionsgemischs erhöhen und zwingend mit abgekühlt werden müssen.

- 5 Das Reaktionsgemisch kann dabei ein- oder mehrphasig, bevorzugt einphasig sein. Typischerweise liegen gasförmige, flüssige und feste Bestandteile nebeneinander vor, bevorzugt wird das Reaktionsgemisch flüssig gehalten, wobei in dem flüssigen Reaktionsgemisch auch feste Bestandteile, beispielsweise Polymer oder Lewis-Säure, enthalten sein können.
- 10 Vorzugsweise wird die Polymerisation gemäß dem erfindungsgemäßen Verfahren unter weitgehend aprotischen, insbesondere unter weitgehend wasserfreien Reaktionsbedingungen durchgeführt. Unter weitgehend aprotischen beziehungsweise weitgehend wasserfreien Reaktionsbedingungen versteht man, dass der Wassergehalt (bzw. der Gehalt an protischen Verunreinigungen) im Reaktionsgemisch weniger als 50 Gew.-ppm und insbesondere weniger als 5
- 15 Gew.-ppm beträgt. In der Regel wird man daher den Einsatzstoff vor seiner Verwendung durch physikalische und/oder durch chemische Maßnahmen trocknen. Insbesondere hat es sich bewährt, als Verdünnungsmittel eingesetzte aliphatische oder cycloaliphatische Kohlenwasserstoffe nach üblicher Vorreinigung und Vortrocknung mit einer metallorganischen Verbindung, beispielsweise einer Organolithium-, Organomagnesium- oder Organoaluminium-Verbindung, in
- 20 einer Menge zu versetzen, die ausreicht, um die Wasserspuren aus dem Lösungsmittel weitgehend zu entfernen. Das so behandelte Lösungsmittel wird dann vorzugsweise direkt in das Reaktionsgefäß einkondensiert. In ähnlicher Weise kann man auch mit der Isobuten-haltigen C₄-Kohlenwasserstoffmischung verfahren. Auch die Trocknung mit anderen üblichen Trockenmitteln wie Molekularsieben oder vorgetrockneten Oxiden wie Aluminiumoxid, Siliciumdioxid, Calciumoxid oder Bariumoxid, ist geeignet. Die halogenierten Lösungsmittel, für die eine Trocknung mit Metallen wie Natrium oder Kalium oder mit Metallalkylen nicht in Betracht kommt, werden mit dafür geeigneten Trocknungsmitteln, beispielsweise mit Calciumchlorid, Phosphorpen-
- 25 toxid oder Molekularsieb, von Wasser oder Wasserspuren befreit.
- 30 Zum Reaktionsabbruch wird das Reaktionsgemisch vorzugsweise deaktiviert, beispielsweise durch Zugabe ausreichender Mengen einer protischen Verbindung, insbesondere durch Zugabe von Wasser, Alkoholen wie Methanol, Ethanol, n-Propanol und Isopropanol oder deren Gemische mit Wasser, oder durch Zugabe einer wässrigen Base, z. B. einer wässrigen Lösung eines Alkali- oder Erdalkalihydroxids wie Natriumhydroxid, Kaliumhydroxid, Magnesiumhydroxid oder
- 35 Calciumhydroxid, eines Alkali- oder Erdalkalicarbonats wie Natrium-, Kalium-, Magnesium- oder Calciumcarbonat, oder eines Alkali- oder Erdalkalihydrogencarbonats wie Natrium-, Kalium-, Magnesium- oder Calciumhydrogencarbonat.

Die Aufarbeitung des Reaktionsgemischs umfaßt mindestens eine Phasentrennung, in der das zum Abbruch der Reaktion zugegebene Wasser, Alkohol oder wäßrige Lösung von der organischen Phase des Reaktionsgemischs abgetrennt wird. Dies kann optional durch Zugabe von weiterem Wasser oder wäßrigen Lösungen zur Wäsche des Reaktionsgemischs unterstützt werden.

Anschließend werden in dem Reaktionsgemisch enthaltene Leichtsieder destillativ entfernt.

Bei den Leichtsiedern kann es sich um unumgesetztes Isobuten, nicht reagierende Bestandteile des als Ausgangsstoff verwendeten C4-Kohlenwasserstoffstroms und Lösungsmittel handeln. Ferner werden niedrige Oligomere, beispielsweise Diisobuten, Triisobuten usw., abgetrennt.

Unumgesetztes Isobuten sowie die niederen Oligomere werden vorzugsweise zumindest teilweise wieder in die Reaktion zurückgeführt.

Die destillative Abtrennung dieser Leichtsieder kann diskontinuierlich oder bevorzugt kontinuierlich und ein- oder mehrstufig, bevorzugt ein oder zweistufig, besonders bevorzugt zweistufig erfolgen. Bevorzugt wird eine kontinuierliche und mindestens zweistufige destillative Abtrennung, wobei die jeweils letzte Stufe im Vakuum erfolgt, beispielsweise von 10 mbar bis Normaldruck, bevorzugt 20 bis 900 mbar und besonders bevorzugt 30 bis 800 mbar und einer Temperatur von 60 bis 250 °C, bevorzugt 80 bis 200 und besonders bevorzugt 100 bis 190 °C.

Selbstverständlich kann die Destillation auch in einem Fallfilm-, Dünnschicht- oder Wischblattverdampfer erfolgen. Dazu wird das Gemisch, bevorzugt mehrmals im Kreislauf, unter vermindertem oder normalem Druck, beispielsweise von 10 mbar bis Normaldruck, bevorzugt 20 bis 900 mbar und besonders bevorzugt 30 bis 800 mbar und einer Temperatur von 60 bis 250 °C, bevorzugt 80 bis 200 und besonders bevorzugt 100 bis 190 °C durch den Apparat geführt.

Vorteilhaft kann ein inertes Gas, bevorzugt Argon oder ein stickstoffhaltiges Gas, besonders bevorzugt Argon, Stickstoff oder ein Gemisch aus Luft und Stickstoff (Magerluft), ganz besonders bevorzugt Stickstoff in den Destillationsapparat eingeleitet werden, beispielsweise 0,1 – 1, bevorzugt 0,2 – 0,8 und besonders bevorzugt 0,3 – 0,7 m³/m³h, bezogen auf das Volumen des flüssigen Gemisches.

In einer besonders bevorzugten Variante kann die Entgasung auch in einem Behälter mit entgasungsfördernden Einbauten erfolgen.

Mögliche Apparate zur Entgasung sind auch Schaufeltrockner mit oder bevorzugt ohne Kühlzone, optional mit Zwangsaustragsorganen.

- 5 Solche einsetzbaren Schaufeltrockner weisen bevorzugt keine Trennung in Heiz- und Kühlzone auf, um nicht eine sprunghafte Absenkung der Temperatur zu bewirken. Stattdessen steigt die Temperatur des Rückstandes im Verlauf des Durchgangs des Rückstandes durch den Apparat an, bevorzugt um einen Temperaturgradienten, der sich im Verlauf des Durchgangs des Rückstandes durch den Apparat um nicht mehr als 50 °C verändert, und besonders bevorzugt keine wesentliche Temperaturänderung im Verlauf des Durchgangs des Rückstandes durch den Apparat, d.h. weniger als 20 und insbesondere weniger als 10 °C.

- 15 Derartige Schaufeltrockner sind im wesentlichen horizontal aufgebaut, die Förderung des Rückstandes erfolgt in der Regel über ein- oder zwei Misch- und Knetwellen im Inneren des Apparates. In der Fachliteratur werden diese Apparate auch als Partikelbettreaktor, Knetrockner oder Knetreaktor bezeichnet.

- Bevorzugt ist, dass der Schaufeltrockner eine Zwangsförderung in axialer Richtung aufweist. Die Zwangsförderung wird beispielsweise durch eine Schrägstellung der Oberflächen der Förderelemente erreicht.

- 20 Der axiale Transport durch den Apparat kann bevorzugt durch Anordnung von Förder-, Knet- und/oder Mischelementen, beispielsweise Scheibenelementen, Wellen, Schnecken, Blättern, Wischern oder Rotoren erfolgen.

- 25 Bevorzugt wird zur Einengung der Verweilzeitverteilung im Schaufeltrockner der produktführenden Innenraum mit blendenartigen Scheiben in verschiedene Segmente getrennt. Besonders bevorzugt werden mindestens zwei Scheiben eingesetzt.

- 30 Die Beheizung erfolgt über die Wand und kann in beliebiger Art und Weise erfolgen. Bevorzugt erfolgt die Beheizung nicht nur über die Aussenwandung des Apparates, sondern auch über die Einbauten wie Reinigungshaken, Segmentierscheiben, und Knetwelle.

- Die thermische Energie, die über die Wandungen in den Reaktorinhalt eingetragen wird, beträgt üblicherweise mehr als 120 kJ/kg Reaktorinhalt und weniger als 2400 kJ/kg Reaktorinhalt, bevorzugt mehr als 220 kJ/kg Reaktorinhalt und weniger als 1800 kJ/kg Reaktorinhalt, besonders
35 bevorzugt mehr als 300 kJ/kg Reaktorinhalt und weniger als 1400 kJ/kg Reaktorinhalt und ganz besonders bevorzugt mehr als 360 kJ/kg Rückstand und weniger als 900 kJ/kg Reaktorinhalt.

Die Aufheizstrecke des auf den Schaufeltrockner aufgegebenen Reaktionsgemisches beträgt bevorzugt mehr als 10 % und weniger als 70 % der gesamten Länge des Schaufeltrockners, bevorzugt mehr als 20 % und weniger als 60 %, besonders bevorzugt mehr als 30 % und weniger als 50 % der gesamten Länge des Schaufeltrockners.

5

Im Apparat ist in der Regel ein mechanischer Energieeintrag von 5 W/kg oder mehr ausreichend, bevorzugt 10 oder mehr W/kg, besonders bevorzugt 20 oder mehr, ganz besonders bevorzugt 40 oder mehr, insbesondere 80 oder mehr und speziell 100 W/kg oder mehr. In der Regel bringt ein Energieeintrag von mehr als 200 W/kg keine Vorteile. Der angegebene spezifische Leistungseintrag ist hier als eingetragene Leistung pro Menge an Reaktionsgemisch im Apparat.

10

Weiterhin ist vorteilhaft, dass der Schaufeltrockner eine Zwangsreinigung der inneren, produktberührten Oberflächen von mindestens 50 %, bevorzugt mindestens 60 %, ganz besonders bevorzugt von mindestens 70 % und im speziellen mindestens 80 % dieser inneren, produktberührten Oberflächen aufweist. Die Zwangsreinigung wird die Nähe der Förderelemente zur Auslenkung bzw. durch die Nähe von Reinigungshaken zu den Förderelementen gewährleistet.

15

Derartige Apparate werden beispielsweise von der Firma List AG, Arisdorf, Schweiz, unter den Handelsnamen Discotherm® B oder List-CRP bzw. AP, sowie von der Firma Buss-SMSCanzler GmbH, Butzbach, Deutschland unter den Namen Reasol® oder Reactotherm® angeboten.

20

Optional können Austragsorgane für den Zwangsausstrag des Reaktionsaustrages vorhanden sein, beispielsweise Schnecken, bevorzugt Doppelschnecken.

25

Zumeist reichen jedoch die mechanischen Fördereinrichtungen des Apparates aus, um das Produkt aus dem Apparat auszutragen.

30

Als Lewis Säure kommen bevorzugt Borhalogenide, beispielsweise Bortrichlorid, Bortrifluorid oder Bortribromid, in Betracht, bevorzugt Bortrifluorid.

Die Reaktivität der Borhalogenide wird moderiert mit Hilfe von einem oder mehreren Cokatalysatoren, die zusammen mit dem Borhalogenid einen Komplex bilden.

35

Als Cokatalysatoren werden bevorzugt eingesetzt:

C₁- bis C₅-Alkanole, beispielsweise Methanol, Ethanol, n-Propanol, iso-Propanol, n-Butanol, sek-Butanol, iso-Butanol, tert-Butanol. Bevorzugt werden diese Alkanole auch als Gemisch zweier Alkanole eingesetzt, bevorzugt als Gemisch eines primären und eines sekundären Alkohols.

5

1 bis 20, bevorzugt 2 bis 10 Kohlenstoffatome aufweisende Aldehyde oder Ketone, beispielsweise Formaldehyd, Acetaldehyd, Propionaldehyd, n-Butyraldehyd, iso-Butyraldehyd, Aceton, Methylethylketon oder Diethylketon.

10 2 bis 10 Kohlenstoffatome aufweisende Ether, beispielsweise Dialkylether oder cyclische Ether. Beispiele dafür sind Dimethylether, Diethylether, Diisopropylether, Di-n-butylether, tert. Butylmethylether, Bis(chlorethyl)ether, Chlorethyl ethyl ether, Tetrahydrofuran oder Dioxan.

2 bis 20 Kohlenstoffatome aufweisende Carbonsäureester, beispielsweise Ameisensäure-C₁-

15 C₄-alkylester, Essigsäure-C₁-C₄-alkylester oder Buttersäure-C₁-C₄-alkylester.

Das Molverhältnis von Bortrihalogenid zur Summe aller Cokatalysatoren beträgt meist 2 : 1 bis 1 : 10, vorzugsweise von 1,5 : 1 bis 1 : 5, insbesondere von 1,25 : 1 bis 1 : 2, vor allem von 1 : 1 bis 1 : 1,5. Die Menge an Cokatalysator kann Einfluss auf die Einstellung des zu erzielenden

20 Molekulargewichtes des Isobutenhomopolymeren haben und damit zur gezielten Einstellung seines Molekulargewichtes dienen.

Die zu verwendende Menge an Polymerisationskatalysator richtet sich im Wesentlichen nach der Art des Cokatalysators und nach den Reaktionsbedingungen, insbesondere der Reaktions-

25 temperatur und dem angestrebten Molekulargewicht des Polymeren. Sie kann anhand weniger Stichversuche für das jeweilige Reaktionssystem ermittelt werden. Im Allgemeinen wird der Polymerisationskatalysator in Mengen von 0,0001 bis 1 Gew.-%, insbesondere 0,0005 bis 0,5 Gew.-%, vor allem 0,001 bis 0,1 Gew.-%, jeweils bezogen auf den Bortrihalogenid-Anteil im Katalysatorkomplex und auf eingesetztes Isobuten, verwendet.

30

Alternativ zu den bevorzugten Bortrihalogeniden können als Lewis-Säuren auch Aluminiumhalogenide, C₁- bis C₄-Alkylaluminiumhalogenide, C₁- bis C₄-Alkoxyaluminiumhalogenide, C₁- bis C₄-Alkoxy- C₁- bis C₄-alkylaluminiumhalogenide, Eisenhalogenide, Galliumhalogenide, Titanhalogenide, Zinkhalogenide, Zinndihalogenide und Zinntetrahalogenide. Unter diesen bevorzugt

35 sind Aluminiumhalogenide, C₁- bis C₄-Alkylaluminiumhalogenide, Eisenhalogenide und Titanhalogenide, besonders bevorzugt sind Aluminiumhalogenide und C₁- bis C₄-Alkylaluminiumhalogenide und ganz besonders bevorzugt Aluminiumhalogenide.

Unter den Halogeniden sind bei diesen letztgenannten Lewis-Säuren Chloride und Bromide bevorzugt, besonders bevorzugt sind die Chloride.

Auch die letztgenannten Lewis-Säuren werden zusammen mit den oben genannten Cokatalysatoren eingesetzt, Art und Menge der Cokatalysatoren sind auch auf diese Lewis-Säuren anwendbar.

Es ist ein Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens, daß die Energieeffizienz des Herstellungsverfahrens verbessert wird, da der Wärmeeintrag in das Reaktionsgemisch von außen verringert wird, die freiwerdende Reaktionswärme auf einem höheren Temperaturniveau abgeführt werden kann, was den Wirkungsgrad der Kältemaschinen verbessert und/oder geringere Mengen an Lösungsmittel bzw. Verdünnungsmittel eingesetzt werden können.

Durch Erhöhung der Energieeffizienz wird demzufolge der Energieverbrauch des Verfahrens gesenkt, was mittelbar die mit der Energieversorgung verbundenen Emission senkt.

Demzufolge ist ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ein Verfahren zur Verringerung von Emissionen, insbesondere der Kohlenstoffdioxid-Emissionen, bevorzugt bestimmt als Carbon-Footprint oder Ökobilanz, besonders bevorzugt gemäß DIN EN ISO 14021, DIN EN ISO 14067, hier besonders die Ausgabe 2019-02, DIN EN ISO 14044, hier besonders die Ausgabe 2006 + A1:2018 und/oder DIN EN ISO 14040, hier besonders die Ausgabe 2009-11, in dem man Polyisobuten nach dem erfindungsgemäßen Verfahren herstellt.

Ferner wird durch die erfindungsgemäßen Maßnahmen die Reaktionstemperatur konstanter gehalten als ohne. Ohne diese Maßnahmen entsteht im Reaktionsgemisch ein höherer Anstieg der Reaktionstemperatur, was aufgrund der Abhängigkeit insbesondere des gebildeten Molekulargewichts des Polyisobuten von der Temperatur zu einer vermehrten Bildung höhermolekularen Polyisobutens führt, also zu einer erhöhten Uneinheitlichkeit des Molekulargewichts des Polyisobuten, was sich in einer erhöhten Polydispersität ausdrückt. Durch die erfindungsgemäßen Maßnahmen kann also im Verfahren die Polydispersität des Polyisobuten verringert werden.

Beispiele

Das Reaktionssystem zur Herstellung von Polyisobuten mit einem Molekulargewicht um 1000 g/mol besteht aus einem Schlaufenreaktor, der in 2 Teilbereiche unterteilt werden kann: Den Wärmetauscher (geköhltes Reaktionsvolumen) (Reaktionstemperatur -15 °C als Ausgangstemperatur des Wärmetauschers), der aus einem Rohrbündelwärmetauscher mit den unten angegebenen Daten und Abmessungen besteht, bei dem das reagierende Medium (Raffinat 1, Isobutengehalt

46 Gew%, Feedtemperatur 4 °C) im Innenraum der Rohre über eine Schlaufe und mit Hilfe einer Pumpeinrichtung umgepumpt wird. Außerhalb der Rohre, aber innerhalb des Rohrbündel-Wärmetauschers sorgt das Kältemedium (flüssiger Ammoniak am Siedepunkt) für die Abführung der Reaktionswärme. Die innere Oberfläche dieser Wärmetauscherrohre stellt die gekühlte

5 Oberfläche dar.

Der zweite Teil des Reaktionssystems besteht im wesentlichen aus der Schleife, die erforderlich ist, um das Reaktionsmedium mittels einer Umpumpeinrichtung in Bewegung zu halten und dadurch für eine möglichst gleichmäßige Verteilung von Isobuten, entstandenem Polymer und

10 Verdünnungsmittel zu sorgen. Gleichzeitig begünstigt das Umpumpen des Reaktionsmediums in gewünschter Weise den Wärmeübergang im Wärmetauscher. Die Oberfläche der Schlaufe ist zwar meist isoliert, ist aber in der Regel bauartbedingt nicht gekühlt. Die innere Oberfläche aller in der Schlaufe befindlichen Rohrleitungen und Apparate (z.B. die Umpumpeinrichtung) stellen deshalb die ungekühlte Oberfläche dar.

15 Als Maß für die Effizienz des Rohrbündel-Wärmetauschers wird der Temperaturabfall über den Wärmetauscher verwendet, d.h. die Differenz zwischen der Temperatur am Ausgang und der am Eingang des Kühlers. Dies ist ein Maß für die abzuführenden Wärme aus dem ungekühlten Reaktionsvolumen. Je geringer der Temperaturabfall ausfällt, umso gleichbleibender wird die

20 Reaktionstemperatur der Polymerisation gehalten.

Beispiel 1

Im erfindungsgemäßen energieeffizienten Beispiel ist der Reaktor, ein gekühlter Rohrbündel-wärmetauscher, durch folgende Daten gekennzeichnet:

25

Anzahl der Rohre:	1.356
Durchmesser der Rohre:	0,016 m
Länge der Rohre:	3,00 m
Mantelfläche pro Rohr:	0,15 m ²
Volumen pro Rohr:	0,0006 m ³
Gekühlte Gesamtfläche:	204,5 m ²
Volumen der Rohre (gekühltes Reaktorvolumen):	0,82 m ³

Die nicht gekühlte Schlaufe des Reaktionssystems ist durch folgende Daten gekennzeichnet:

Länge Saugseite:	7,00 m
Länge Druckseite:	8,00 m
Durchmesser:	0,40 m
Fläche Schlaufe:	18,85 m ²
Volumen Schlaufe:	1,88 m ³
+ Volumen 2 Klöpperboden je	0,4 m ³
+ Fläche 2 Klöpperboden je	0,7 m ²
Außenfläche Reaktor (Durchmesser 0,9 m, Länge 3 m)	8,5 m ²
Ungekühlte Gesamtfläche	28,75 m ²
$O_{\text{Kühl}} / O_{\text{Nkühl}}$	7,11 [m ² / m ²]
Gesamtfläche Reaktionssystem:	223,3 m ²
Gesamtvolumen gekühltes Reaktionssystem:	0,82 m ³
Gesamtvolumen ungekühltes Reaktionssystem:	2,68 m ³
Gesamtvolumen	3,50 m ³

Verhältnis gekühlte Oberfläche zu Gesamtvolumen: $204,5 \text{ m}^2 / 3,50 \text{ m}^3 = 58,4 \text{ m}^2/\text{m}^3$

- 5 Verhältnis gekühlte Oberfläche zur nicht gekühlten: $204,5 \text{ m}^2 / 28,75 \text{ m}^2 = 7,11 [\text{m}^2 / \text{m}^2]$

Temperaturabfall über den Kühler: - 1,9 K

10 Beispiel 2

Im erfindungsgemäßen energieeffizienten Beispiel ist der Reaktor, ein gekühlter Rohrbündelwärmetauscher, durch folgende Daten gekennzeichnet:

15

Anzahl der Rohre:	1.356
Durchmesser der Rohre:	0,016 m
Länge der Rohre:	8,00 m
Mantelfläche pro Rohr:	0,40212 m ²
Volumen pro Rohr:	0,0016 m ³
Gekühlte Gesamtfläche:	545,28 m ²
Volumen der Rohre (gekühltes Reaktorvolumen):	2,18 m ³

Die nicht gekühlte Schlaufe des Reaktionssystems ist durch folgende Daten gekennzeichnet:

Länge Saugseite:	7,00 m
Länge Druckseite:	8,00 m
Durchmesser:	0,40 m
Fläche Schlaufe:	18,85 m ²
Volumen Schlaufe:	1,88 m ³
+ Volumen 2 Klöpperboden je	0,4 m ³
+ Fläche 2 Klöpperboden je	0,7 m ²
Außenfläche Reaktor (Durchmesser 0,9 m, Länge 8 m)	22,6 m ²
Ungekühlte Gesamtfläche	42,85 m ²
$O_{\text{Kühl}} / O_{\text{Nkühl}}$	12,73 [m ² / m ²]
Gesamtfläche Reaktionssystem:	588,1 m ²
Gesamtvolumen gekühltes Reaktionssystem:	2,18 m ³
Gesamtvolumen ungekühltes Reaktionssystem:	2,68 m ³
Gesamtvolumen (gekühlt + ungekühlt)	4,86 m ³

- 5 Verhältnis gekühlte Oberfläche zu Gesamtvolumen: $588,1 \text{ m}^2 / 4,86 \text{ m}^3 = 121,0 \text{ [m}^2/\text{m}^3]$
 Verhältnis gekühlte Oberfläche zur nicht gekühlten: $588,1 \text{ m}^2 / 42,85 \text{ m}^2 = 13,7 \text{ [m}^2 / \text{m}^2]$

Temperaturabfall über den Kühler: - 1,3 K

5 Dem Temperaturabfall im Kühler steht eine ebenso hohe Temperaturerhöhung durch die freigesetzte Reaktionswärme im ungekühlten Teil des Reaktionssystems gegenüber, die im Kühler abgeführt wird.

Man sieht, daß mit zunehmenden Quotienten $O_{\text{Kühl}} / V$ bzw. $O_{\text{Kühl}} / O_{\text{NKühl}}$ diese Temperaturerhöhung im Reaktionssystem niedriger ausfällt, so daß das Reaktionssystem geringeren Temperaturschwankungen ausgesetzt ist.

10

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Polyisobutenen mit einem zahlenmittleren Molgewicht M_n von 500 bis 1000000 aus iso-Buten oder einem iso-Buten haltigen Monomerengemisch, dadurch gekennzeichnet, daß man die Reaktion in einem Reaktionssystem durchführt,
 5 - für dessen Verhältnis aus gekühlter Oberfläche $O_{Kühl}$ und Reaktionsvolumen V die Ungleichung

$$O_{Kühl} / V \geq 50 \text{ m}^2 / \text{m}^3$$
, bevorzugt mindestens 55, besonders bevorzugt mindestens 60,
 10 ganz besonders bevorzugt mindestens 70 und insbesondere mindestens $80 \text{ m}^2 / \text{m}^3$,
 und
 - für dessen Verhältnis aus gekühlter Oberfläche $O_{Kühl}$ und ungekühlter Oberfläche $O_{N_{Kühl}}$ die Ungleichung

$$O_{Kühl} / O_{N_{Kühl}} \geq 5 [\text{m}^2 / \text{m}^2]$$
, bevorzugt mindestens 7 und besonders bevorzugt mindestens 10 $[\text{m}^2 / \text{m}^2]$, ganz besonders bevorzugt mindestens 12
 15 gilt,
 wobei man das Reaktionsgemisch über mindestens einen gekühlten Wärmetauscher im Kreis führt und man in dieses im Kreislauf geführte Reaktionsgemisch Isobutenhaltigen Zulauf führt und dem Kreislauf die entsprechende Menge entnimmt,
 20 wobei der Wärmetauscher ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus temperierbaren Rohrreaktoren, Rohrbündelwärmetauschern, Plattenwärmetauschern und temperierbaren Rohrreaktoren mit Einbauten.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Verhältnis aus gekühlter Oberfläche $O_{Kühl}$ und Reaktionsvolumen V $O_{Kühl} / V$ den Wert von $250 \text{ m}^2 / \text{m}^3$ nicht überschreitet.
 25
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei dem iso-Buten haltigen Monomerengemisch um reines Isobuten handelt.
 30
4. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei dem iso-Buten haltigen Monomerengemisch um einen C4-Kohlenwasserstoffstrom handelt, der neben iso-Buten auch 1-Buten und cis- und trans-2-Buten enthält.
5. Verfahren gemäß einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß man die Reaktion in Gegenwart mindestens einer Lewis-Säure ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Borhalogeniden, Aluminiumhalogeniden, C₁- bis C₄-
 35

Alkylaluminiumhalogeniden, C₁- bis C₄-Alkoxyaluminiumhalogeniden, C₁- bis C₄-Alkoxy-C₁- bis C₄-alkylaluminiumhalogeniden, Eisenhalogeniden, Galliumhalogeniden, Titanhalogeniden, Zinkhalogeniden, Zinndihalogeniden und Zinntetrahalogeniden ausführt.

5

6. Verfahren gemäß Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß man zusätzlich zu der Lewis-Säure mindestens einen Cokatalystor ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus C₁- bis C₅-Alkanolen, 1 bis 20 Kohlenstoffatome aufweisende Aldehyde oder Ketone, 2 bis 10 Kohlenstoffatome aufweisende Ether und 2 bis 20 Kohlenstoffatome aufweisende Carbonsäureester einsetzt.

10

7. Verfahren gemäß einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die gekühlte Oberfläche O_{Kühl} mit einem Kühlmedium in Kontakt steht, dessen Temperaturdifferenz zum Reaktionsgemisch mindestens 5 K beträgt.

15

8. Verfahren gemäß einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die gekühlte Oberfläche O_{Kühl} mit einem Kühlmedium in Kontakt steht, dessen Temperaturdifferenz zum Reaktionsgemisch nicht mehr als 30 K beträgt.

20

9. Verfahren gemäß einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das Volumen des im Kreislauf geführten Reaktionsgemischs bevorzugt mindestens das 15fache und nicht mehr als das 100fache des frischen Isobutenhaltigen Zulaufs beträgt.

25

10. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche dadurch gekennzeichnet, daß der Temperaturanstieg im nichtgeköhlten Reaktionsvolumen nicht mehr als 2,5 K gegenüber der Eingangstemperatur in das nichtgeköhlte Reaktionsvolumen beträgt, bevorzugt nicht mehr als 2,2, besonders bevorzugt nicht mehr als 2,0 und ganz besonders bevorzugt nicht mehr als 1,8 K.

30

11. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche dadurch gekennzeichnet, daß der Temperaturanstieg im nichtgeköhlten Reaktionsvolumen 0,3 K oder mehr beträgt.

35

12. Verfahren zur Herstellung von Polyisobutenen mit einem zahlenmittleren Molgewicht Mn von 500 bis 5000 gemäß einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Reaktionstemperatur im Reaktionsgemisch von -5 bis 25 °C beträgt.

13. Verfahren zur Herstellung von Polyisobutenen mit einem zahlenmittleren Molgewicht M_n von 10000 bis 100000 gemäß einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß die Reaktionstemperatur im Reaktionsgemisch von -10 bis -30 °C beträgt.
- 5 14. Verfahren zur Herstellung von Polyisobutenen mit einem zahlenmittleren Molgewicht M_n von 150000 bis 1000000 gemäß einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß die Reaktionstemperatur im Reaktionsgemisch von -50 bis -90 °C beträgt.
- 10 15. Verfahren zur Verringerung von Emissionen in der Herstellung von Polyisobutenen mit einem zahlenmittleren Molgewicht M_n von 500 bis 1000000 aus iso-Buten oder einem iso-Buten haltigen Monomerengemisch, insbesondere der Kohlenstoffdioxid-Emissionen, bevorzugt bestimmt als Carbon-Footprint oder Ökobilanz, besonders bevorzugt gemäß DIN EN ISO 14021, DIN EN ISO 14067, hier besonders die Ausgabe 2019-02, DIN EN ISO 14044, hier besonders die Ausgabe 2006 + A1:2018 und/oder 15 DIN EN ISO 14040, hier besonders die Ausgabe 2009-11, dadurch gekennzeichnet, daß man das Polyisobuten nach einem Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 11 herstellt.
- 20 16. Verwendung einer Produktionsanlage zur Herstellung von Polyisobutenen mit einem zahlenmittleren Molgewicht M_n von 500 bis 1000000 aus iso-Buten oder einem iso-Buten haltigen Monomerengemisch, umfassend zumindest die folgenden Anlagenteile:
- 25 - mindestens ein Apparat zur Bereitstellung des iso-Buten haltigen Monomerengemischs, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Leitung, Tank und Pufferbehälter,
- mindestens zwei Vorratsbehälter für mindestens eine Lewis-Säure und mindestens einen Cokatalysator,
- Dosierungsvorrichtung für die mindestens eine Lewis-Säure und mindestens einen Cokatalysator in das iso-Buten haltige Monomerengemisch
- 30 - Kälteanlage
- mindestens ein Reaktionssystem zur Umsetzung des iso-Buten haltigen Monomerengemischs, umfassend mindestens einen Reaktor, Wärmetauscher und Leitungen, wobei der Wärmetauscher ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus temperierbaren Rohrreaktoren, Rohrbündelwärmetauschern, Plattenwärmetauschern und temperierbaren Rohrreaktoren mit Einbauten, und
- 35 wobei man das Reaktionsgemisch über mindestens einen gekühlten Wärmetauscher im Kreis führen kann,
- mindestens einen Behälter zur Beendigung der Reaktion durch Eindosierung von Wasser oder Alkohol, und

- mindestens ein Destillationsapparat zur Aufarbeitung des Reaktionsgemischs,

in dem

- 5 im Reaktionssystem das Verhältnis aus gekühlter Oberfläche $O_{\text{Kühl}}$ und Reaktionsvolumen V die Ungleichung
- $O_{\text{Kühl}} / V \geq 50 \text{ m}^2 / \text{m}^3$, bevorzugt mindestens 55, besonders bevorzugt mindestens 60, ganz besonders bevorzugt mindestens 70 und insbesondere mindestens $80 \text{ m}^2 / \text{m}^3$, und
- 10 - für dessen Verhältnis aus gekühlter Oberfläche $O_{\text{Kühl}}$ und ungekühlter Oberfläche $O_{\text{N-Kühl}}$ die Ungleichung
- $O_{\text{Kühl}} / O_{\text{N-Kühl}} \geq 5 [\text{m}^2 / \text{m}^2]$, bevorzugt mindestens 7, besonders bevorzugt mindestens 10 und ganz besonders bevorzugt mindestens 12 $[\text{m}^2 / \text{m}^2]$ gilt.

15