

Reaktor und Verfahren zur kontinuierlichen Polymerisation

Die vorliegende Erfindung betrifft einen Reaktor, insbesondere einen Rohrreaktor, dessen Einsatz in einem Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung von Polymeren wie
5 insbesondere synthetischen Kautschuken, sowie das vorgenannte Verfahren selbst.

Aus US 4,282,925 ist ein Wärmetauscher bekannt, der ein im Wesentlichen rohrförmiges Gehäuse mit einer vertikal verlaufenden Mittelwelle aufweist. Der Wärmetauscher weist einen Schaber auf, der mit Hilfe von Schaberblättern an einer Innenseite des Gehäuses entlangläuft.

10 Nachteilig bei einem derartigen Wärmetauscher ist, dass er keine axiale Vermischung ermöglicht und somit bei einer stark exothermen Reaktion die Wärme sehr lokal am Eintritt des Rohrreaktors entsteht. Dies führt zu einer starken Temperaturerhöhung an dieser Stelle, da die Wärme auf Grund der geringen Kühlfläche im Bereich der Reaktionszone nur unzureichend abgeführt werden kann. Insgesamt sind die
15 Reaktionsbedingungen so nur schlecht zu kontrollieren und es ist kaum möglich, eine gewünschte Molekulargewichtsverteilung einzustellen.

Aus US 3,354,136 ist ein kontinuierlicher Polymerisationsreaktor bekannt, der ein rohrförmiges Gehäuse mit einer vertikal verlaufenden rotierenden Zentralhelix aufweist. Ferner enthält der Apparat mehrere konzentrisch angeordnete Kühlflächen, die über
20 rotierende Schaber abgereinigt werden. Über die Zentralhelix wird eine Förderung in axialer Richtung hervorgerufen, so dass eine Schlaufenströmung im Apparat über das Zentralrohr und die Ringspalte zwischen den Kühlflächen entsteht, wodurch eine homogene Durchmischung des Apparates erreicht wird. Durch das Abreinigen der Kühlflächen werden diese freigehalten, so dass eine konstant hohe Wärmeabfuhr
25 ermöglicht wird.

Nachteilig an diesem Apparat ist jedoch der relativ hohe Anteil an Polymerisationslösung im Zentralrohr. Diese kann bei einer schnellen und stark exothermen Polymerisationsreaktion zu Temperaturgradienten im Zentralrohr und somit zu unerwünscht breiten Molekulargewichtsverteilungen führen.

Durch die Anordnung von mehreren Ringspalten zur Erhöhung der Wärmeübertragungsfläche wird die Reinigung des Apparates in dem Fall erschwert, dass sich bei der Reaktion entstehende unlösliche Anteile auf den rotierenden Teilen innerhalb des Reaktors anlagern, und die Ringspalte somit zumindest partiell zusetzen
5 können. Dies führt zu einer Ungleichverteilung der Schlaufenströmung im Apparat und erschwert bzw. verhindert eine vollständige Reinigung/Spülung des Apparates mit einer chemischen Spüllösung, die die unlöslichen Anteile zerstört und aus dem Reaktor austrägt.

Aus US 3,495,951 ist ein Schraubenreaktor bekannt, der ein rohrförmiges Gehäuse mit
10 Kühlmantel aufweist. Im Zentrum des Gehäuses befindet sich ein Innenrohr, welches ebenfalls über ein Kühlmedium gekühlt werden kann. Im Ringspalt zwischen Zentrallrohr und Außenwand ist ein schraubenförmiges rotierendes Förderelement eingebracht, welches die Reaktionslösung von der Eintrittsöffnung am oberen Ende des Apparates zur Austrittsöffnung an der Unterseite des Apparates fördert. Durch dieses
15 Förderelement wird ein laminares Strömungsprofil vermieden und auch bei niedrigen Strömungsgeschwindigkeiten und kleinen Reynoldszahlen eine gleichförmige Durchströmung des Apparates mit hinreichender radialer Durchmischung erzielt, die einen guten Wärmetransport in der Reaktionslösung und somit eine gleichmäßige Temperierung in radialer Richtung ermöglicht.

Nachteilig an diesem Apparat für eine stark exotherme kontinuierliche Polymerisationsreaktion sind die fehlende axiale Vermischung und die Ausprägung einer Propfenströmung. Hierdurch wird eine breite Reaktionszone mit einer möglichst großen Fläche zur Wärmeabfuhr verhindert und es entsteht eine ungleichmäßige Temperaturverteilung im Reaktor, die eine unerwünscht breite
25 Molekulargesichtsverteilung fördert.

Aus US 4,383,093 ist ein Rohrreaktor mit einer rotierenden Spirale als Förderelement bekannt. Diese Spirale hat nur eine schwache Mischwirkung in axialer Richtung. Durch eine Kühlung nur durch die Außenwand des Reaktors ist die Kühlfläche in industriell relevantem Maßstab gering und der schlecht vermischte Holdup im Reaktorinnern groß
30 in Bezug auf die Kühlfläche. Somit können bei exothermen

Flüssigphasenpolymerisation radiale Temperaturgradienten entstehen, die zu einer unerwünscht breiten Molekulargewichtsverteilung führen.

Es ist die Aufgabe der Erfindung, einen Reaktor sowie ein Verfahren zur kontinuierlichen Polymerisation zu schaffen, mit deren Hilfe die Reaktionsbedingungen
5 der Polymerisation besser beeinflusst werden können und insbesondere die Einstellung einer gewünschten (engen) Molekulargewichtsverteilung erleichtert werden kann.

Die Lösung der Aufgabe erfolgt erfindungsgemäß durch einen Reaktor mit den Merkmalen des Anspruchs 1 sowie einem Verfahren mit den Merkmalen des Anspruchs 29. Bevorzugte Ausführungsformen der Erfindung sind in den Unteransprüchen
10 angegeben.

Der erfindungsgemäße Reaktor zur kontinuierlichen Polymerisation, der insbesondere zur Herstellung von synthetischen Kautschuken durch Polymerisation verwendet werden kann, umfasst zumindest ein im Wesentlichen rohrförmiges Reaktorgehäuse. Die Edukte für die Polymerisation, sowie Additive, Lösungsmittel und Aktivator zum
15 Starten der Polymerisation können über einen oder mehrere Zulaufstutzen am oberen Ende des Reaktors zugeführt werden. Zusätzlich können weitere Additive, Initiator oder Monomere über gegebenenfalls vorhandene weitere, über die Reaktorhöhe verteilte Zulaufstutzen zugeführt werden. In einer Ausführungsform der Erfindung wird die Polymerisationslösung am unteren Ende des Reaktors über einen oder mehrere Stutzen
20 abgeführt.

In einer weiteren Ausführungsform kann der Reaktor auch mit Zulaufstutzen am unteren Ende und Ablaufstutzen am oberen Ende oder in liegender Position betrieben werden.

Innerhalb des Reaktorgehäuses ist ein Verdrängerkörper eingebaut, der im
25 Wesentlichen entlang der geometrischen Mittelachse angeordnet ist.

Sowohl der Verdrängerkörper als auch die Außenwand des Reaktorgehäuses können über eine Kühl- oder Heizmedium gekühlt oder beheizt werden. Hierzu sind auf dem Reaktorgehäuse ein oder mehrere Kühlelemente wie beispielsweise Kühl- bzw. Heizmäntel, Halbrohrschlangen oder Heiz- bzw. Kühlschlangen aufgebracht. Der
30 Verdrängerkörper ist vorzugsweise ebenfalls mit ein oder mehreren Kühlelementen wie

einem Mantel oder entsprechenden Kanälen zur Temperierung versehen. Die Beheizung bzw. Kühlung kann sowohl auf Außen als auch Innen entweder über flüssige Heiz- bzw. Kühlmedien oder durch siedende bzw. kondensierende Medien erfolgen. Im Falle siedender Kühlmedien ist eine Anordnung als senkrechter Reaktor mit unten liegendem Antrieb und einem von oben in den Reaktor eingelassenen Verdrängerkörper bevorzugt, da dann die Brüden des Kühlmediums den Verdrängerkörper nach oben verlassen können.

Mögliche Kühlmittel sind hier sowohl für den einphasigen als auch für den mehrphasigen Einsatz Ethylen, Ethan, Propylen, Propan, Isobutan, Ammoniak etc. sowie kommerziell erhältliche Wärmeträgerfluide, die dem Fachmann hinlänglich bekannt sind.

Reaktionsraum ist der über die Reaktorhöhe zwischen Reaktorgehäuse und Verdrängerkörper verbleibende Ringspalt.

Der Reaktor besitzt einen Antrieb, der mit zumindest einem innerhalb des Ringspaltess drehbar angeordneten helixförmigen Mischelement verbunden ist. Vorzugsweise werden zwei oder mehr helixförmige Mischelemente über einen Antrieb gedreht, wobei die Mischelemente über eine zentrale Welle und eine an dieser Welle angebrachte Kreisscheibe mit dem Antrieb verbunden sind und zusammen den Rührer bilden. Die helixförmigen Mischelemente sind beispielsweise so angeordnet, dass ein, vorzugsweise zwei oder mehr Mischelemente wandnah oder mit Wandkontakt an der äußeren Reaktorwand und ein, vorzugsweise zwei oder mehr Mischelemente wandnah oder mit Wandkontakt an der inneren Wandung des Verdrängerkörpers entlanglaufen.

Vorzugsweise sind in Umfangsrichtung mindestens zwei, drei oder vier, helixförmige Mischelemente vorzugsweise in gleichmäßigem Abstand zueinander hintereinander angeordnet. Bei zwei Mischelementen ergibt sich damit in Umfangsrichtung ein Winkel $\alpha = 180^\circ \pm 5^\circ$, bei drei Mischelementen ein Winkel $\alpha = 120^\circ \pm 5^\circ$, bei vier Mischelementen ein Winkel $\alpha = 90^\circ \pm 5^\circ$ und so weiter. Dies führt zu einer zusätzlichen Zentrierung.

Die Förderrichtung in axialer Richtung der inneren und äußeren helixförmigen Mischelemente kann gleich oder entgegengesetzt sein, wobei eine entgegengesetzte

- Förderrichtung bevorzugt wird, da hierdurch eine sogenannte Schlaufenströmung erzeugt und somit eine besonders gute Durchmischung des Apparates in axialer Richtung erzielt wird. Durch die komplexe Strömungsform zwischen den helixförmigen Mischelementen am Reaktorgehäuse und an der Oberfläche des zylinderförmigen
- 5 Verdrängerkörpers, insbesondere bei entgegengesetzter Förderrichtung wird auch eine effektive radiale Vermischung erzielt. Diese radiale Vermischung kann in einer Ausführungsform zusätzlich durch das Anbringen von entsprechend orientierten Leitblechen an der Stützstruktur der helixförmigen Mischelemente oder durch eine entsprechende Formgebung der Stützelemente selbst noch unterstützt werden.
- 10 Am Ende des Rührers, welches nicht mit dem Antrieb verbunden ist, sind die Mischelemente vorzugsweise fest mit einer ringförmigen Scheibe verbunden, die zum Beispiel über entsprechende Gleitlager an der Innenseite des Reaktorgehäuses oder an der Außenseite des zylinderförmigen Verdrängerkörpers entlangläuft, und somit ein radiales Lager für den Rührer bilden kann.
- 15 Unter „wandnah oder wandberührend“ ist zu verstehen, dass der Abstand der Mischelemente zur Innenseite des Reaktorgehäuses und/oder zur Außenseite des zylinderförmigen Verdrängerkörpers beispielsweise 0 oder mehr als 0 bis 1 %, vorzugsweise 0 oder mehr als 0 bis 0,5 % bezogen auf den radialen Durchmesser des Reaktorgehäuses beträgt.
- 20 Unabhängig von der Reaktorgröße kann der Abstand der Mischelemente zur Innenseite des Reaktorgehäuses und zur Außenseite des zylinderförmigen Verdrängerkörpers beispielsweise 0 bis 2 mm betragen.
- In einer Ausführungsform in der der Abstand der Mischelemente zur Innenseite des Reaktor-gehäuses und zur Außenseite des zylinderförmigen Verdrängerkörpers 0 %
- 25 beträgt, d.h. in der Kontakt zwischen Mischelementen und der gekühlten oder geheizten Oberflächen besteht, wird die Innenseite des Reaktorgehäuses und die Außenseite des zylinderförmigen Verdrängerkörpers vollständig geschabt und damit ein guter Wärmeübergang vom Reaktionsmedium über die wärmeaustauschenden Oberflächen zum Kühlmedium sichergestellt, da die Ausbildung von Polymerbelägen, auch Gele
- 30 genannt, effektiv vermieden werden kann. Auch bei den oben genannten geringen

Abständen des Mischelements zur Innenseite des Reaktorgehäuses und zur Außenseite des zylinderförmigen Verdrängerkörpers in einer alternativen Ausführungsform bleibt der gute Wärmeübergang bestehen, da die Ausbildung von Strömungsgrenzschichten an den wärmetauschenden Oberflächen verhindert wird und Ablagerungen durch die starken Scherkräfte verhindert werden. Des Weiteren wird durch die wandnahen bzw. wandberührenden helixförmigen Mischelemente ein intensiver Austausch der laminaren Grenzschicht an den Wärmeübertragungsflächen gefördert, welcher ebenfalls zur Intensivierung des Wärmeübergangs beiträgt.

Die helixförmigen Mischelemente besitzen beispielsweise einen rechteckigen oder im Spezialfall quadratförmigen Querschnitt, wobei die eine Seite parallel wandnah oder wandberührend zu den wärmeaustauschenden Oberflächen des Reaktorgehäuses oder des zylinderförmigen Verdrängerkörpers läuft, die hierzu rechtwinklig verlaufende Oberfläche des Mischelements ist somit rechtwinklig zu den wärmeaustauschenden Oberflächen angeordnet, so dass die axiale Förderwirkung des Mischelements maximiert wird.

Die Breite der Mischelemente beträgt in radialer Richtung beispielsweise zwischen 10% und 100% der Ringspaltbreite, vorzugsweise 10% bis 50%, besonders bevorzugt 20% - 40%.

Die Anstellung der Helix der helixförmigen Mischelemente gegenüber der Gehäusewand in axialer Richtung (Steigung) kann zwischen $\beta = 90^\circ$ (senkrechte Mischelemente) und $\beta = 10^\circ$ betragen, vorzugsweise $\beta = 60^\circ$ - 30° , besonders bevorzugt $\beta = 50^\circ$ - 40° . Die Anstellungen der einzelnen Helices der helixförmigen Mischelemente können hierbei unterschiedlich sein, insbesondere die Anstellungen der inneren und äußeren Helices der helixförmigen Mischelemente können voneinander abweichen.

Um eine möglichst wandnahe oder wandberührende Anordnung der helixförmigen Mischelemente zu gewährleisten, ist eine Stützstruktur zwischen den äußeren und inneren Mischelementen vorteilhaft, die die mechanischen Kräfte, die während der Rotation auf die Mischelemente einwirken, aufnimmt, und eine mechanische Verformung der Mischelemente minimiert. Hierzu eignen sich 2 oder mehr,

vorzugsweise 4 oder 8 axial angeordnete Rohre, Stangen oder Flachprofile über die gesamte Länge des Rührers, die auf der mit dem Antrieb verbundenen Seite fest mit der Kreisscheibe und auf der anderen Seite fest mit der als Radiallager dienenden Ringscheibe verbunden, vorzugsweise verschweißt sind.

- 5 Bei der Fertigung des Rührers ist auf eine minimale Deformation durch den Fertigungsprozess zu achten, um die Toleranzen so gering zu halten, dass die oben genannten Wandabstände der helixförmigen Mischelemente über die gesamte Reaktorlänge eingehalten werden.

- In einer bevorzugten Ausführungsform ist nicht das gesamte helixförmige Mischelement wandnah oder wandberührend ausgeführt, sondern in den helixförmigen Mischelementen ist in der der wärmeaustauschenden Oberfläche zugewandten Seite eine Nut enthalten, in die ein Dichtband aus einem Material eingelegt ist, welches positive Gleiteigenschaften auf den wärmeaustauschenden Oberflächen aufweist, so dass im Falle von Wandberührung keine Schädigung der Oberflächen und keine übermäßigen Kräfte auf die Rührerstruktur auftreten. Bei dem verwendeten Material kann es sich beispielsweise um Polytetrafluorethen (PTFE), glasfaserverstärktes PTFE, Polyvinylidenfluorid (PVDF), Ethylen-Tetrafluorethylen-Copolymer (ETFE), Polyether-Ether-Keton (PEEK), Polyoxymethylen (POM), Polyethylen (PE) oder metallische Legierungen mit nichtfressenden Eigenschaften wie z.B. Albrmet handeln.
- 20 Um Fertigungstoleranzen bei der Herstellung der helixförmigen Mischelemente auszugleichen und den geforderten geringen Wandabstand oder Wandberührung über die gesamte Reaktorlänge zu gewährleisten, ist in die Nut zwischen Mischelement und dem Dichtband ein Federband eingelegt. Dieses sorgt insbesondere bei der Montage für ein gewisses Spiel, welches beim Einführen des Rührers in das Reaktorgehäuse erforderlich ist. Außerdem drückt es das Dichtband gegen die wärmetauschenden Oberflächen, so dass ein definierter Wandkontakt gewährleistet wird. Im Betrieb wird die Funktion des Federbands nicht mehr benötigt, da das Dichtband nach der Montage im Rahmen der tolerierten Wandabstände fixiert ist. Somit ist ein Zusetzen der Nut und des Federbands mit Polymerisationsprodukten (Gel) möglich und für den Betrieb nicht
- 30 störend.

Der oder die helixförmigen Mischelemente sind über den Antrieb antreibbar, wobei die Kraftübertragung durch mechanische oder magnetische Kupplung bewerkstelligt werden kann.

- Bei der Verwendung von Wellen zur mechanischen Kraftübertragung sind diese
- 5 vorzugsweise über eine zwischen der Welle und dem Reaktorgehäuse angeordnete doppelt wirkende Gleitringdichtung abgedichtet, wobei die Gleitringdichtung insbesondere ein für unter den Polymerisationsbedingungen inertes Sperrmedium enthält. Die Gleitringdichtung kann zwischen ihren beiden Gleitflächen einen Ringkammerraum einschließen, der mit der Sperrflüssigkeit gefüllt sein kann. Die
- 10 insbesondere unter Druck stehende Sperrflüssigkeit kann dabei beide Gleitringpaarungen schmieren. Dadurch wird vermieden, dass sich Edukte und/oder Produkte an den Gleitflächen anlagern und Undichtigkeiten verursachen können. Bei der Herstellung von synthetischen Kautschuken kann das Eindringen von Wasser, wie beispielsweise von Luftfeuchtigkeit aus der Umgebungsluft, in das Innere des
- 15 Reaktorgehäuses vermieden werden. Eine Verlangsamung der Polymerreaktion innerhalb des Reaktorgehäuses durch Wassereintritt und gegebenenfalls damit verbundener Katalysatordeaktivierung wird dadurch vermieden. Als Sperrmedium kann beispielsweise ein Lösungsmittel verwendet werden, das auch bei der Polymerisationsreaktion eingesetzt wird.
- 20 Besonders bevorzugt erfolgt das Abschaben des Gels mit einer Geschwindigkeit v an der Innenseite eines Reaktorgehäuses und der Außenseite des Verdrängerkörpers von $0,05 \text{ m/s} \leq v \leq 10 \text{ m/s}$, vorzugsweise $0,5 \text{ m/s} \leq v \leq 6 \text{ m/s}$, besonders bevorzugt $1 \text{ m/s} \leq v \leq 5 \text{ m/s}$ und ganz besonders bevorzugt $1,5 \text{ m/s} \leq v \leq 3 \text{ m/s}$. Bei derartigen Geschwindigkeiten und entsprechender Anstellung des helixförmigen Mischelements
- 25 kann ein hinreichend großer Massentransport in axialer Richtung aufgeprägt werden, der zu einer guten homogenen Mischung der Strömung in axialer Richtung führt und den Wärmeübergang zwischen der Strömung und dem Reaktorgehäuse verbessert. Durch die komplexe Strömungsform zwischen den helixförmigen Mischelementen am Reaktorgehäuse und an der Oberfläche des zylinderförmigen Verdrängerkörpers,
- 30 insbesondere bei entgegengesetzter Förderrichtung wird auch eine effektive radiale Vermischung erzielt.

Die Abreinigungsfrequenz der Wärmetauscheroberflächen liegt bevorzugt bei 0,2 - 12 s⁻¹, vorzugsweise bei 2 - 10 s⁻¹ und besonders bevorzugt bei 3-7 s⁻¹, um die Ausbildung einer Gelschicht effektiv zu verhindern. Hieraus ergibt sich bei festgelegter Umfangsgeschwindigkeit die Anzahl der über den Umfang verteilten helixförmigen Mischelemente.

Das Reaktorgehäuse, der Rührer und der Verdrängerkörper können aus allen dem Fachmann bekannten Materialien gefertigt sein, die unter den Reaktionsbedingungen eine ausreichende Festigkeit und Korrosionsbeständigkeit besitzen und behalten wie zum Beispiel handelsüblicher Stahl. Im Fall von Tieftemperaturanwendungen z.B. bei - 100° bis - 30°C ist beispielsweise austenitischer Stahl geeignet.

Bevorzugt ist das Reaktorgehäuse aus Edelstahl 1.4571 oder ähnlichen in der chemischen Industrie gebräuchlichen und beständigen Stählen gefertigt.

Vorzugsweise besteht die Innenseite des Reaktorgehäuses, die mit dem Reaktionsmedium in Kontakt kommt, aus Edelstahl 1.4404 mit reduziertem Ti-Anteil für bessere Poliereigenschaften der Innenfläche.

Vorzugsweise werden die wärmeübertragenden Oberflächen aus geeigneten Stählen mit besonders hohen Wärmeleitfähigkeiten gefertigt, um möglichst hohe Wärmedurchgangskoeffizienten zwischen Heiz- bzw. Kühlseite und Reaktionsraum zu erhalten.

Vorzugsweise weist der Wärmetauscher einen ein Teil des Reaktorgehäuses umschließenden Außenmantel auf, wobei vorzugsweise zwischen dem Außenmantel und dem Reaktorgehäuse eine spiralförmige Trennwand zur Ausbildung eines spiralförmigen Wärmetauscherkanals angeordnet ist. Durch eine konstruktiv einfache umzusetzende Maßnahme, lässt sich erreichen, dass ein Wärmetauschermedium spiralförmig an dem Reaktorgehäuse entlang fließt und dadurch entsprechend lange Wärme mit der Strömung innerhalb des Reaktorgehäuses austauschen kann. Dies ermöglicht einen besonders großen Wärmestrom, der zwischen der Strömung innerhalb des Reaktorgehäuses und dem Wärmetauschermedium ausgetauscht werden kann. Eine derartige Ausgestaltung des Wärmetauschers mit einem spiralförmigen Wärmetauscherkanal bietet sich insbesondere für einphasige Wärmetauschermedien an,

die bei der Aufnahme und/oder Abgabe von Wärme einen Phasenwechsel, beispielsweise Verdampfung und/oder Kondensation nicht durchführen. Bei Wärmetauschermedien, die bei der Aufnahme und/oder Abgabe von Wärme einen Phasenwechsel, beispielsweise Verdampfung und/oder Kondensation durchführen, wird insbesondere die Trennwand weggelassen, so dass sich innerhalb des Wärmetauschers durch den Phasenwechsel eine möglichst hohe Turbulenz ausbilden kann. Gleichzeitig wird die innere Begrenzung des Wärmetauschers durch das Reaktorgehäuse selbst ausgebildet. Ein zusätzlicher Wärmewiderstand zwischen der Strömung innerhalb des Reaktorgehäuses und dem Wärmetauscher wird dadurch vermieden. Das Wärmetauschermedium kann beispielsweise im Gegenstrom zur Strömung innerhalb des Reaktorgehäuses durch den spiralförmigen Wärmetauscherkanal geleitet werden oder aber in Strömungsrichtung, z.B. wenn eine hohe Kühlleistung zu Beginn der Polymerisation, d.h. stromaufwärts, erforderlich ist.

Für die Heizung bzw. Kühlung des Verdrängerkörpers können die gleichen Prinzipien und Konstruktionsmerkmale wie für das Reaktorgehäuse angewendet werden.

Besonders bevorzugt beträgt das Verhältnis der Summe A der Innenflächen des rohrförmigen Reaktorgehäuses A1 und die Außenfläche des innenliegenden Verdrängerkörpers A2 zu einem Volumen V des ringförmigen Reaktionsraumes zwischen Reaktorgehäuse und Verdrängerkörper $0,1 \text{ m}^2/\text{m}^3 \leq A/V \leq 100 \text{ m}^2/\text{m}^3$ bevorzugt $1 \text{ m}^2/\text{m}^3 \leq A/V \leq 60 \text{ m}^2/\text{m}^3$, besonders bevorzugt $5 \text{ m}^2/\text{m}^3 \leq A/V \leq 40 \text{ m}^2/\text{m}^3$, ganz besonders bevorzugt $8 \text{ m}^2/\text{m}^3 \leq A/V \leq 30 \text{ m}^2/\text{m}^3$.

Aufgrund des wandnahen oder wandberührenden helixförmigen Mischelements, das die Ausbildung von Grenzschichten an der Innenseite des Reaktorgehäuses verhindert, ist es möglich, einen vergleichsweise schlanken Rohrreaktor vorzusehen, dessen Reaktorgehäuse bezogen auf das umschlossene Volumen eine vergleichsweise große Innenfläche aufweist, insbesondere da der Verdrängerkörper ebenfalls kühlbar ausgeführt ist und von wandnahen oder wandberührenden helixförmigen Mischelementen ebenfalls abgereinigt wird. Aufgrund der vergleichsweise großen Innenfläche A des Reaktors kann eine entsprechend hohe Wärmetauscherleistung installiert werden. Gleichzeitig lässt sich eine im Wesentlichen homogene

Temperaturverteilung sowohl in radialer als auch in Richtung leichter erreichen. Gleichzeitig kann der Rohrreaktor größeren Innendrücken standhalten, ohne dass die Wandstärke zu groß gewählt werden muss. Dies ermöglicht es, die Reaktionsparameter auch über einen größeren Druckbereich einzustellen und zu kontrollieren.

- 5 Besonders bevorzugt wird ein Verhältnis L/D von Reaktorlänge L zu Reaktordurchmesser D zwischen 1 und 15, besonders bevorzugt zwischen 2 und 8, ganz besonders bevorzugt zwischen 3 und 6, wobei unter Reaktorlänge die Länge des Reaktorinnenraums und unter Reaktordurchmesser der Durchmesser des Reaktorinnenraums zu verstehen ist.
- 10 Bevorzugt beträgt das Verhältnis D/d von Reaktordurchmesser D und Verdrängerkörperdurchmesser d 1,1 bis 3,0, besonders bevorzugt 1,2 bis 2,0 und ganz besonders bevorzugt 1,3 bis 1,6.

Die Erfindung betrifft ferner die Verwendung des vorstehend beschriebenen Rohrreaktors, der wie vorstehend beschrieben aus- und weitergebildet sein kann, zur

- 15 Herstellung von synthetischen Kautschuken durch Polymerisation von polymerisierbaren Monomeren innerhalb des Reaktorgehäuses.

Unter synthetischen Kautschuken sind im Rahmen der Erfindung nicht natürlich vorkommende Elastomere zu verstehen. Bevorzugte synthetische Kautschuke sind Butyl-Kautschuk, Polybutadien (BR) und Poly-Styrol-Butadien (SBR), Ethylen-
20 Propylen-Dien-Kautschuk (EPDM), Poly-Acrylnitril-Butadien-Kautschuk (NBR), hydrierter Poly-Acrylnitril-Butadien-Kautschuk (H-NBR), Fluorkautschuke (FKM), Polychloropren (CR) und Polyethylen-Vinyl-Acetat (EVA bzw. ÈVM) zu verstehen, wobei vorgenannte synthetischen Kautschuke beispielsweise eine Molmasse von 5,000 bis 5,000,000 g/mol aufweisen können.

- 25 Besonders bevorzugte synthetische Kautschuke sind Butyl-Kautschuk und Polybutadien (BR), ganz besonders bevorzugt Butyl-Kautschuk mit einer Molmasse von 300,000 bis 1,000,000 g/mol und Polybutadien (BR) mit einer Molmasse von 5,000 bis 1,000,000 g/mol, wobei Butyl-Kautschuk mit einer Molmasse von 300,000 bis 1,000,000 g/mol noch weiter bevorzugt ist.

Butyl-Kautschuk ist ein Copolymer von Isobuten (2-Methylpropen) und Isopren (2-Methylbuta-1,3-dien). Der Anteil von Wiederholungseinheiten im Butylkautschuk, die sich von Isopren ableiten, liegt beispielsweise zwischen >0% und 5 %, vorzugsweise zwischen 1.8 und 2.3 mol %.

- 5 Die Polymerisation erfolgt typischerweise als Copolymerisation von Isobuten und Isopren bei Temperaturen von -100°C bis -30°C, vorzugsweise -100°C und -40°C und besonders bevorzugt -100°C bis -60°C in Gegenwart eines Katalysators. Als Lösungsmittel können beispielsweise für den sogenannten „Slurry-Prozess“
- 10 Chlormethan für den sogenannten „Solution-Prozess“ Kohlenwasserstoffe wie insbesondere offenkettige oder cyclische, verzweigte oder unverzweigte Pentane, Hexane oder Heptane oder Mischungen davon eingesetzt werden, wobei vorgenannte Pentane und Hexane oder Mischungen davon bevorzugt sind.

- Als Katalysatoren können je nach Prozessführung in an sich bekannter Weise Aluminiumchlorid oder Aluminiumalkylhalogenide wie beispielsweise
- 15 Diethylaluminiumchlorid, Ethylaluminiumdichlorid, Dimethylaluminiumchlorid Methylaluminiumdichlorid oder Mischungen davon eingesetzt werden. Der Katalysator oder die Katalysatoren werden beispielsweise mit geringen Mengen protischer Lösungsmittel wie beispielsweise Wasser, Salzsäure, Chlorwasserstoff oder aliphatischen Alkoholen wie Methanol aktiviert und den zu polymerisierenden
- 20 Monomeren im Lösungsmittel suspendiert oder gelöst zugegeben, wobei als Lösungsmittel vorzugsweise das Lösungsmittel verwendet wird in dem die Polymerisation stattfindet.

- Aufgrund der konstruktiven Ausgestaltung des Rohrreaktors lassen sich die Reaktionsbedingungen innerhalb des Rohrreaktors wegen der intensiven axialen und
- 25 radialen Vermischung gut vorhersehen und entsprechend leicht beeinflussen und kontrollieren. Die mittlere Viskosität des Reaktorinhalts liegt je nach angestrebtem Umsatz der Monomere im Bereich von einigen Zehn bis einigen Hundert mPas. Viskositäten werden, wenn nicht anderweitig angegeben, mittels Kapillarviskosimetrie bei einer Temperatur von 23°C nach ISO 1628 bestimmt oder darauf bezogen.

- Durch die intensive Vermischung läuft die Reaktion im gesamten Reaktionsvolumen gleichmäßig ab, so dass die gesamte Wärmeübertragungsfläche zur Wärmeabfuhr genutzt werden kann. Ebenso bleibt die Viskosität im gesamten Reaktionsvolumen auf Grund der intensiven Vermischung gering, und nimmt z.B. nicht mit fortschreitendem
- 5 Reaktionsverlauf bei einer Propfenströmung zu, so dass die erzielten Wärmeübergänge über die gesamte Wärmeübertragungsfläche konstant hoch bleiben. Hierzu trägt auch die Entfernung von Belägen bzw. die Erneuerung der Grenzschicht an den Wärmeübertragungsflächen durch die wandnahen bzw. wandberührenden helixförmigen Mischelemente bei.
- 10 Nachfolgend wird die Erfindung unter Bezugnahme auf die anliegenden Zeichnungen anhand bevorzugter Ausführungsbeispiele näher erläutert.

Es zeigen:

- Fig. 1: eine schematische Seitenansicht eines Reaktors
- Fig. 2: eine schematische Schnittansicht des Reaktors mit Flüssigkeitskühlung
- 15 Fig. 3: eine schematische Seitenansicht des Rührers mit 2 innenliegenden helixförmigen Mischelementen und 2 aussenliegenden helixförmigen Mischelementen
- Fig. 4: eine schematische Schnittansicht des Verdrängerkörpers für Flüssigkeitskühlung
- 20 Fig. 5: eine schematische Schnittansicht des Verdrängerkörpers für Verdampfungskühlung
- Fig. 6: eine schematische Schnittansicht eines helixförmigen Mischelements mit federnd gelagertem Dichtband
- Fig. 7: eine schematische Detailansicht des Federbands zur federnden Lagerung
25 des Dichtbands
- Fig. 8: eine schematische Schnittansicht des Reaktors für Verdampfungskühlung

Der in Fig. 1 dargestellte Reaktor 1 weist eine geometrische Mittelachse 3 auf, die parallel zu einer Schwerkraftrichtung 2, das heißt vertikal, ausgerichtet ist. Der Reaktor 1 weist ein rohrförmiges Reaktorgehäuse 4 auf, das stirnseitig über angeflanschte Stirnplatten 5 geschlossen ist. Über mindestens einen Einlass 6 können Edukte in das rohrförmige Reaktorgehäuse 4 eingeleitet werden. Über einen Auslass 7 kann das entstandene Produkt den Reaktor 1 verlassen. Innerhalb des Reaktors befindet sich durch die Rührwirkung eine annähernd ideal gemischte Reaktionslösung. Durch kontinuierliche Zuführung der Edukte durch den Einlass 6 wird kontinuierlich Reaktionslösung durch Auslass 7 aus dem Reaktorgehäuse 4 verdrängt. Der Reaktor 1 wird somit kontinuierlich zur Durchführung einer kontinuierlichen Polymerisation betrieben.

Wie in Fig. 2 dargestellt, kann die bei der Polymerisation entstehende Reaktionswärme über einen Wärmetauscher 10 im Reaktorgehäuse 4 und über einen Wärmetauscher 13 im innenliegenden Verdrängerkörper 14 abgeführt werden. Die Wärmetauscher sind auf der dem Reaktionsraum abgewandten Seite über ihre Außenmäntel begrenzt (22 für Wärmetauscher 10, 23 für Wärmetauscher 13). Im Falle einer Beheizung bzw. Kühlung ohne Phasenwechsel im Kühlmedium sind der Wärmetauscher 10 im Reaktorgehäuse 4 und der Wärmetauscher 13 im innenliegenden Verdrängerkörper 14 mit spiralförmigen Trennwänden (16 für Wärmetauscher 10, 15 für Wärmetauscher 13 (Fig. 4)) versehen, die in den Wärmetauschern 10 und 13 spiralförmige Wärmetauscherkanäle (18 für Wärmetauscher 10, 17 für Wärmetauscher 13 (Fig. 4) begrenzen, wodurch eine definierte Strömung des Wärmetauschermediums vom Einlass des Wärmetauschermediums (8 für Wärmetauscher 10 im Reaktorgehäuse, 11 für Wärmetauscher 13 im Verdrängerkörper 14) zum Auslass des Wärmetauschermediums (9 für Wärmetauscher 10 im Reaktorgehäuse, 12 für Wärmetauscher 13 im Verdrängerkörper 14) erzielt wird. Durch hinreichend hohe Ströme des Wärmetauschermediums durch die Wärmetauscher 10 und 13 wird in den spiralförmigen Wärmetauscherkanälen 18 und 17 eine hochturbulente Strömung mit hohen Reynoldszahlen erzeugt, wodurch ein hoher Wärmeüberganskoeffizient an den Wärmetauscheroberflächen auf der Seite des Wärmetauschermediums (20 für Wärmetauscher 10, 21 für Wärmetauscher 13) erzielt wird. Ferner wird im Falle der bei exothermen Polymerisationsreaktionen üblichen Kühlung durch hohe

Kühlmediumsströme die Erwärmung der Kühlmedien entlang der Wärmetauscherkanäle limitiert, so dass eine gleichmäßige Temperierung des Reaktionsraums 19 ermöglicht wird. Prinzipiell ist es möglich, sowohl im Reaktorgehäuse als auch im Verdrängerkörper mehrere Wärmetauscher hintereinander anzuordnen, die jeweils über
5 separate Ein- und Auslässe verfügen, so dass die Erwärmung des Kühlmediums weiter reduziert werden kann und die gleichmäßige Temperierung des Reaktionsraums weiter verbessert wird.

Im Reaktionsraum 19 ist ein Rührer enthalten, im Ausführungsbeispiel bestehend aus 2 helixförmigen Mischelementen 24, die wandnah oder wandberührend zum
10 Reaktorgehäuse 4 angeordnet sind und 2 helixförmigen Mischelementen 26, die wandnah oder wandberührend zur Außenseite des Verdrängerkörpers 14 angeordnet sind. Die Anzahl der inneren und äußeren Helices wird durch die Abreinigungsfrequenz der Wärmetauscheroberflächen auf der Produktseite 32 und 33 bestimmt. Bei zunehmendem Reaktordurchmesser und konstanter Umfangsgeschwindigkeit der
15 Rührelemente am Reaktorgehäuse erhöht sich somit die Anzahl der Mischelemente, um eine annähernd konstante Abreinigungsfrequenz von $3-7\text{ s}^{-1}$ zu erhalten.

Die helixförmigen Mischelemente 24 und 26 sind über eine Kreisscheibe 28 mit der Antriebswelle 30 verbunden. Am der Antriebswelle abgewandten Ende des Rührers sind die helixförmigen Mischelemente 24 und 26 mit einer Ringscheibe 29 verbunden,
20 die ein enges Spiel mit dem Reaktorgehäuse 4 und/oder dem Verdrängerkörper 14 aufweist, und somit für eine zusätzliche Zentrierung des Rührers sorgt. Zur Stabilisierung des Rührers dient eine Stützkonstruktion bestehend aus 2 oder mehr Stützprofilen 31, die an den Berührungsstellen mit den Helices 24 und 26 mit diesen fest verbunden (verschweißt) sind. Ferner sind die Stützprofile 31 mit der Kreisscheibe
25 28 und der Ringscheibe 29 fest verbunden (verschweißt). Die Stützprofile können aus Stangen oder Rohren oder aus flachen Profilen bestehen.

Durch die wandnahen bzw. wandberührenden Mischelemente werden die Wärmetauscheroberflächen auf der Produktseite (32 für Wärmetauscher 10, 33 für Wärmetauscher 13) abgereinigt, so dass keine unlöslichen Polymeranteile (Gel)
30 anhaften und der Wärmeübergangskoeffizient auf der Produktseite nicht beeinträchtigt wird. Des Weiteren wird hierdurch die Grenzschicht an den Wärmetauscheroberflächen

ständig erneuert, so dass der Wärmefluss vom inneren des Reaktionsraums an die Wärmetauscheroberflächen intensiviert wird.

Im Ausführungsbeispiel sind die äußeren Helices 24 in Drehrichtung abwärtsfördernd ausgerichtet, die inneren Helices 26 aufwärtsfördernd. Hierdurch wird der
5 Produktflussrichtung vom Eintritt 6 zum Austritt 7 eine Schlaufenströmung aufgeprägt, so dass innerhalb des Reaktionsraums 19 eine annähernd ideale Durchmischung und eine annähernd homogene Temperaturverteilung vorliegt, die zu einer engen und definierten Molgewichtsverteilung bei der Polymerisationsreaktion führt.

In der Fertigung ist es sehr aufwändig und kostenintensiv, ein helixförmiges
10 Mischelement mit einer solchen Genauigkeit zu fertigen, dass die geforderten minimalen Wandabstände oder sogar Wandkontakt an allen Stellen des Reaktors gewährleistet sind. Daher wird das helixförmige Mischelement mit einem größeren Wandabstand gefertigt und die Wandnähe bzw. Wandberührung wird über ein federnd gelagertes Dichtband innerhalb einer über das gesamte helixförmige Mischelement
15 verlaufenden Nut sichergestellt.

In Fig. 6 ist ein Querschnitt durch ein helixförmiges Mischelement 24 und 26 mit einer über ein Federband 35 federnd gelagertes Dichtband 36 dargestellt. Das Federband 35 wird in die Nut eingelegt. Das Dichtband wird mit Spiel in die Nut des helixförmigen Mischelementes eingepasst. Die Dichtbänder 36 der äußeren helixförmigen
20 Mischelemente 24 stehen vor dem Einführen des Rührers in den Reaktionsraum 19 am Reaktorgehäuse 4 leicht über, die Dichtbänder 36 der inneren helixförmigen Mischelemente 26 stehen vor dem Einführen des Rührers in den Reaktionsraum 19 am Verdrängerkörper 14 leicht über. Beim Einführen des Rührers werden die Dichtbänder gegen die Federkraft des Federbandes in die Nut gedrückt, so dass sie nach dem
25 Einführen des Rührers durch das Federband gegen das Reaktorgehäuse bzw. den Verdrängerkörper gedrückt werden. Hierdurch wird eine wandberührende Position der Dichtbänder erreicht, bei etwaigen Fertigungstoleranzen liegt das Dichtband zumindest noch sehr wandnah innerhalb der oben erwähnten Toleranzen, so dass eine ausreichende Wandabreinigung und Grenzschichterneuerung gewährleistet bleibt.

30 Im laufenden Betrieb kann sich die Nut mit nichtlöslichen Polymeranteilen (Gel) oder anderen Feststoffen zusetzen, das Dichtband bleibt jedoch in seiner Position zwischen

Federband und Reaktorgehäuse bzw. zwischen Federband und Verdrängerkörper mit einem hinreichend kleinen Wandabstand fixiert, lediglich die Funktion des Federbands ist beeinträchtigt, allerdings wird diese nach dem Einführen des Rührers im Betrieb nicht mehr benötigt.

- 5 Fig. 7 zeigt eine Ausführungsform des Federbands 35. Die Federkraft kann hier durch die Art des Materials, die Materialdicke und die Ausstellung der Federarme beeinflusst und leicht eingestellt werden.

Fig. 5 zeigt eine Ausführungsform des Verdrängerkörpers 14 für eine Siedekühlung mit einem verdampfenden Kühlmedium, wie z.B. Ethylen, Propan oder Ammoniak. Im

- 10 Vergleich zur Ausführung für Wärmetauschermedien ohne Phasenwechsel entfällt die spiralförmige Trennwand im Wärmetauscher des Verdrängerkörpers. Um die Druckverluste im Kühlmedium zu reduzieren, empfiehlt sich ein größerer Abzugsstutzen für das 2-phasige Austrittsgemisch. Fig. 8 zeigt eine schematische Schnittansicht eines Reaktors mit Siedekühlung. Hierbei empfiehlt es sich, die
- 15 Antriebswelle 30 am unteren Ende des Reaktors anzuordnen, und Einlässe 11 und Auslässe 12 für das Wärmetauschermedium in den Verdrängerkörper am oberen Ende des Reaktors anzuordnen, um ein Entweichen des 2-phasigen Kühlmediums aus dem Kühlmittelraum zu gewährleisten.

Eine Bezugszeichenliste ist nachstehend angegeben:

- 1 Reaktor
- 2 Schwerkraftrichtung
- 3 Geometrische Mittelachse
- 5 4 Rohrförmiges Reaktorgehäuse
- 5 Stirnplatten
- 6 Einlässe
- 7 Auslässe
- 8 Einlässe Wärmetauschermedium für Wärmetauscher im Reaktorgehäuse (10)
- 10 9 Auslässe Wärmetauschermedium für Wärmetauscher im Reaktorgehäuse (10)
- 10 Wärmetauscher im Reaktorgehäuse
- 11 Einlässe Wärmetauschermedium für Wärmetauscher im Verdrängerkörper (13)
- 12 Auslässe Wärmetauschermedium für Wärmetauscher im Verdrängerkörper (13)
- 13 Wärmetauscher im Verdrängerkörper
- 15 14 Verdrängerkörper
- 15 Spiralförmige Trennwand für Wärmetauscher im Verdrängerkörper (13)
- 16 Spiralförmige Trennwand für Wärmetauscher im Reaktorgehäuse (10)
- 17 Spiralförmiger Wärmetauscherkanal im Wärmetauscher im Verdrängerkörper (13)
- 20 18 Spiralförmiger Wärmetauscherkanal im Wärmetauscher im Reaktorgehäuse (13)
- 19 Reaktionsraum

- 20 Wärmetauschoberfläche auf der Seite des Wärmetauschoermediums für Wärmetauschoer im Reaktorgehäuse (10)
- 21 Wärmetauschoberfläche auf der Seite des Wärmetauschoermediums für Wärmetauschoer im Verdrängerkörper (13)
- 5 22 Außenmantel des Wärmetauschers im Reaktorgehäuse (10)
- 23 Außenmantel des Wärmetauschers im Verdrängerkörper (13)
- 24 Äußeres helixförmiges Mischelement, wandnah oder wandberührend zu Reaktorgehäuse 4
- 26 Inneres helixförmiges Mischelement, wandnah oder wandberührend zu Verdrängerkörper 14
- 10
- 28 Kreisscheibe
- 29 Ringscheibe
- 30 Antriebswelle
- 31 Stützprofile
- 15 32 Wärmetauschoberfläche auf der Produktseite für Wärmetauschoer im Reaktorgehäuse (10)
- 33 Wärmetauschoberfläche auf der Produktseite für Wärmetauschoer im Verdrängerkörper (13)
- 34 Drehrichtung
- 20 35 Federband
- 36 Dichtband
- 37 Nut
- 38 Rührer

Beispiel

In einen Versuchsreaktor mit einer Reaktorlänge L von 320mm und einem Reaktordurchmesser D 100mm ($L/D = 3,2$) mit einem zentralen Verdrängerkörper mit einem Verdrängerkörperdurchmesser d von 70mm ($d/D = 0,7$) und einem Rührer mit 4
5 helixförmigen Mischelementen über die gesamte Reaktorlänge, wobei jeweils 2 der helixförmigen Mischelementen wandnah an der äußeren Oberfläche am Reaktorgehäuse und 2 der helixförmigen Mischelemente wandnah an der Oberfläche des innenliegenden Verdrängerkörpers entlanglaufen (Abstand jeweils ca 1 mm), wurde eine Eduktlösung,
bestehend aus 33,5 Gew-% Lösungsmittel (Alkan), als Monomere 1,5 Gew-% Isopren
10 und 65 Gew-% Isobuten kontinuierlich dosiert. Der Eduktstrom wurde hierbei so bemessen, dass sich im Reaktor eine mittlere Verweilzeit von 15 Minuten ergab. Der Reaktor war vollständig mit Flüssigkeit gefüllt.

Zur Aktivierung der Polymerisationsreaktion wurde zusätzlich eine Lösung des Initiators (Ethylaluminiumdichlorid, EADC) in einer solchen Menge zudosiert, dass am
15 Reaktoraustritt der Mengenanteil an Polymer in der Gesamtlösung zwischen 10 und 15 Gew-% betrug. Der Initiator wurde im gleichen Lösungsmittel wie die Monomere gelöst.

Die Polymerisation erfolgt unter Kryobedingungen, d.h. die Eduktlösung und die Lösung enthaltend den Initiator wurden vor dem Eintritt in den Reaktor auf eine
20 Eintrittstemperatur von -80 bis -60°C abgekühlt, ebenso wurde der Reaktor über eine Flüssigkeitskühlung auf der Mantelseite auf einer konstanten Reaktionstemperatur von -65°C gehalten. Eine Kühlung des innenliegenden Verdrängerkörpers war in diesem Maßstab auf Grund des hohen Oberflächen- zu Volumenverhältnisses von Gehäusewand zu Reaktionsraum nicht erforderlich.

25 Die Umfangsgeschwindigkeit der äußeren helixförmigen Mischelemente betrug ca. 0,5 m/s.

Bei vorgenannten Bedingungen erhielt man reproduzierbar Butylkautschuk (Copolymer von Isobuten und Isopren) mit einer engen Molmassenverteilung mit einer Molmasse von 420 – 480 kg/mol und einer Polydispersität von 2,3 bis 2,6.

- Die Laufzeiten des Reaktors lagen im Bereich von 5-10 Tagen ohne Reduktion der Wärmeübertragungseigenschaften, ehe eine Entfernung des nicht löslichen Polymeranteils erforderlich war, insbesondere aus den abführenden Leitungen und von Teilen des Rührers, die zu einem Druckanstieg im Reaktor und zu einer Reduktion des
- 5 Reaktionsraums d.h. zu einer Reduzierung der Verweilzeit führen.