

REAKTOREN ZUR SUBSTANZPOLYMERISATION AM BEISPIEL VON ACRYLNITRIL

W. PIPPEL

Technische Universität Dresden, Sektion Chemie,
Wissenschaftsbereich Technische Chemie

Eingegangen am 28 Juni 1983
Vorgelegt von Prof. Dr. I. SZEBÉNYI

Summary

Masspolymerization of acrylonitril and its technical realization in continuous and batch reactors were studied based on morphological and technical considerations.

The detailed study made it obvious, that masspolymerization of acrylonitril in industrial scale involves some serious difficulties.

A set of basic practical solutions, found in lab-scale equipments is presented and can serve as a basis for the research work in the future.

Einleitung

Im Wissenschaftsbereich Technische Chemie der Technischen Universität Dresden wird seit Anfang der 70er Jahre gemeinsam mit dem Wissenschaftsbereich Hochpolymere und Textilchemie das Forschungsthema „Zusammenhang zwischen Reaktionsführung, Polymeraufbau und Eigenschaften vorwiegend faserbildender Polymerer“ (Themenleiter: Prof. Dr. W. Berger und Prof. Dr. W. Pippel) bearbeitet. Die Zuordnung der Aufgaben wurde zwischen den beiden Bereichen so vorgenommen, daß die Technische Chemie neben der mathematischen Modellierung der komplizierten Prozesse der Aufbaureaktionen (radikalische und ionische Polymerisation, Polykondensation, Polyaddition, polymeranaloge Verknüpfungen) ihre Aufgaben vorwiegend darin sieht, die durch die Verflechtung von Stoff- und Wärmetransport mit der chemischen Umsetzung bedingten Wirkmechanismen zu erforschen, bei der Gestaltung diskontinuierlich und kontinuierlich betriebener chemischer Reaktoren zu berücksichtigen und dafür Auslegungs- und Berechnungsgrundlagen zu erarbeiten.

Im Rahmen des genannten Hauptthemas sollten die Möglichkeiten der technischen Realisierung der Substanzpolymerisation von Acrylnitril (mit Zusätzen) geprüft werden. Es galt, mögliche Alternativlösungen für das in der

Vortrag auf der wissenschaftlichen Tagung anlässlich der 200-Jahr-Feier der Technischen Universität Budapest am 9. März 1983

DDR laufende WOLPRYLA-Verfahren zu finden, wonach ein verspinnbares Produkt durch Lösungspolymerisation von Acrylnitril mit geringen Zusätzen an Acrylsäuremethylester und Allylsulfonat in Dimethylformamid als Lösungsmittel hergestellt wird. Wesentliche Gesichtspunkte für die technische Realisierung der Substanzpolymerisation sind die höhere Raum-Zeit-Ausbeute sowie die Einsparung der Abtrennung des Lösungsmittels. Die zum Zwecke einer Entscheidungsfindung durchgeführten Untersuchungen wurden etwa 1970 begonnen und endeten 1980. Sie umfassen eine Reihe von Graduirungsarbeiten (Diplomarbeiten und Dissertationen), einige davon wurden gemeinsam mit dem Wissenschaftsbereich Hochpolymere und Textilchemie betreut. In den Arbeiten wurden Erfahrungen gesammelt, die sich fruchtbar auf theoretisch-methodische Entwicklungen auswirkten und Anregungen für Problemlösungen ergaben, die über den Rahmen der eigentlichen Problemstellung hinausgingen. In dem vorliegenden Beitrag soll über wesentliche Ergebnisse in Überblicksform berichtet werden.

Einige Bemerkungen zu Problemen der technischen Reaktionsführung der Substanzpolymerisation

Bedingt durch den höheren Ordnungsgrad des hochpolymeren Endzustandes gegenüber dem monomeren Ausgangszustand verlaufen die Aufbaureaktionen allgemein unter einer ständigen Entropieabnahme im Reaktionssystem. Beim Überschreiten eines bestimmten Temperatur-Grenzwertes, der sog. Ceiling-Temperatur, ist der Vorgang rückläufig. Hochmolekulare Verbindungen spalten in niedermolekulare auf (vgl. hierzu das Cracken in der Petrolchemie). Das ist ein wichtiger Grund dafür, daß bei den stets exothermen Polymerisationsreaktionen in der technischen Reaktionsführung ein bestimmtes, wenigstens annähernd isothermes Prozeßregime unterhalb der Ceiling-Temperatur zu gewährleisten ist. Bei einer Lösungspolymerisation (auch: Suspensions- und Emulsionspolymerisation) wird ein großer Teil der freiwerdenden Prozeßwärme durch das Lösungsmittel aufgenommen (Verdünnungsprinzip), so daß der direkte und indirekte Wärmeaustausch „entlastet“ wird. Darüber hinaus bleibt die Reaktionsmasse wegen der Verdünnung bis zu hohen Umsätzen fließfähig, wodurch ein konvektiver Temperaturengleich im Innern des Reaktionssystems und ein guter Wärmeübergang an den Gefäßwänden ermöglicht wird.

Bei der Substanzpolymerisation entfallen diese beiden Vorteile. Die freiwerdende Reaktionswärme bewirkt eine gegenüber der Lösungspolymerisation stärkere Temperaturerhöhung, die Reaktionsmasse wird breiartig und zähviskos, läßt sich schwer verrühren und fördern, wodurch der konvektive Wärmeaustausch stark behindert wird. Die eingangs genannten Vorteile der

Substanz- gegenüber der Lösungspolymerisation müssen also durch erhöhte Anstrengungen bei der Reaktorgestaltung erkauft werden, damit folgenden Gesichtspunkten Rechnung getragen werden kann:

- Gewährleistung der Transportfähigkeit und Durchmischung der Reaktionsmasse
- Verhinderung von Ablagerungen an den Gefäßwänden
- hohe spezifische Wärmeaustauschfläche

Zur Morphologie der Substanzpolymerisation von Acrylnitril

Eine wesentliche Besonderheit der Substanzpolymerisation von Acrylnitril besteht darin, daß das Polymere im Monomeren unlöslich ist. Bereits bei 0,1% Umsatz ist eine Trübung zu erkennen, danach fällt das Polymere in Form eines mehr oder weniger voluminösen Niederschlages aus, welcher das Monomere umschließt. Bei etwa 10% Umsatz kann das Polymere bereits das gesamte Reaktionsgefäß in Form eines Schwammes ausfüllen, Ablagerungen an den Wänden und Röhrelementen entstehen. Durch den Einschluß der Radikale in die feste Phase werden die Abbruchmechanismen erschwert, die Polymerisationsreaktion beschleunigt, was infolge der erschwerten Wärmeabfuhr zu einem „Durchgehen“ der Reaktion führen kann. Es waren daher neben der kinetischen Erforschung des Reaktionssystems Untersuchungen zur Morphologie der Substanzpolymerisation des Acrylnitrils erforderlich. Über die Ergebnisse ist in einer Publikation [1] berichtet worden.

Hier seien nur kurz einige wesentliche Ergebnisse genannt:

Polymerisation im nichtdurchmischten System

Aus Versuchen in Ampullen und Dilatometern zeigte THOMAS [2, 3], daß Polyacrylnitril aus stark zerklüfteten, globulären Teilchen mit unregelmäßiger Form aber relativ einheitlicher Größe (Durchmesser mehrere 100 nm) besteht, die wiederum aus kleineren Teilchen mit Durchmessern zwischen 10 und 100 nm zusammengesetzt sind. Nach SVEREVA, BORT und OKLADNOV [4] wachsen die Teilchen des Massepolyacrylnitrils mit steigendem Umsatz und erreichen bei einem Umsatz von 1% Durchmesser von 100 bis 250 nm. Bei höheren Umsätzen können sie Durchmesser von 1 bis 2 μm erreichen. Diese Teilchen sind ihrerseits aus kleineren diskreten Elementen in der Größenordnung von 6 bis 8 nm aufgebaut. Die Zahl der Teilchen bleibt während der Polymerisation fast konstant und beträgt 10^{12} bis 10^{14} pro cm^3 in Abhängigkeit von den Reaktionsbedingungen.

Polymerisation im gerührten System

Massepolyacrylnitril, das in gerührten Systemen bei diskontinuierlicher oder kontinuierlicher Betriebsweise hergestellt wurde, besitzt im Vergleich zu Massepolyacrylnitril, das in ungerührten Systemen hergestellt wurde, wesentliche Unterschiede in seiner Morphologie. Typisch ist die Bildung von Teilchen mit größeren Durchmessern als sie bei der Polymerisation in ruhenden Systemen auftreten. Es werden zwei Typen dieser Teilchen gefunden, die sich in Größe, Form und Dichte stark unterscheiden. Typ 1 wird bei der Massepolymerisation des Acrylnitrils und bei Copolymerisation mit Acrylsäuremethylester (bis 10%) mit 0,1 bis 0,5 Masse-% Azobisisobutyronitril (AIBN) oder einem peroxidischen Starter bei Reaktionstemperaturen zwischen 25 und 65 °C und Rührerdrehzahlen zwischen 100 und 500 min⁻¹ erhalten. Als peroxidische Starter wurden Benzoylperoxid, Cumylhydroperoxid (CHP), t-Butylhydroperoxid, Acetylcyclohexanonsulfonylperoxid, Diisopropylperoxidicarbonat und Isobutyrylperoxid verwendet. Die Zerfallsgeschwindigkeitskonstanten dieser Starter liegen in weiten Grenzen (bei 50 °C zwischen $k = 10^{-3} \text{ h}^{-1}$ und $k = 1 \text{ h}^{-1}$). Die Teilchen des Typs 1 entstehen unter den angegebenen Bedingungen unabhängig davon, ob die Polymerisation diskontinuierlich oder kontinuierlich durchgeführt wird. Die Durchmesser der Teilchen liegen zwischen 100 und 500 μm . Sie sind sehr hohlraumreich und weisen eine strahlige, stark verästelte Struktur auf. Die Elemente dieser Strukturen sind globuläre Teilchen, die Durchmesser von 100 bis 500 nm aufweisen. Diese Teilchen sollen als Primärteilchen bezeichnet werden. Aus ihnen bauen sich die größeren Teilchen, die Sekundärteilchen auf. Die Primärteilchen werden schon bei einem Umsatz von 0,2% mit einem Durchmesser von 100 nm beobachtet. Mit Erhöhung des Umsatzes wachsen diese Teilchen und lagern sich bei einem Umsatz von 0,5% zu Aggregaten zusammen, in denen die Teilchen noch nicht miteinander verwachsen sind. Im weiteren Verlauf der Polymerisation wachsen die Aggregate durch Anlagerung und Bildung neuer Primärteilchen an exponierten Stellen unter Ausbildung strahlenförmiger, stark verästelter Fortsätze. Die Primärteilchen weisen auf ihrer Oberfläche wiederum buckelförmige Erhebungen auf, die darauf schließen lassen, daß sie aus Teilchen zusammengesetzt sind, die um eine Größenordnung kleiner sind als sie selbst.

Die Teilchen vom Typ 2 entstehen bei Verwendung spezieller Starter-systeme wie z. B. Hydroperoxid/SO₂, Hydroperoxid/Thionylchlorid, Hydroperoxid/Sulfurylchlorid. Als Hydroperoxid kann t-Butylhydroperoxid oder Cumylhydroperoxid verwendet werden. Besonders gute Ausprägung erfahren die Teilchen bei kontinuierlicher Betriebsweise des Reaktors im stationären Zustand. Es sind globuläre Teilchen mit Durchmesser zwischen 10 und 50 μm . Die Strukturelemente der Teilchen vom Typ 2 sind ebenfalls globuläre Teilchen in der Größenordnung von 100 bis 500 nm Durchmesser. Sie entspre-

chen in ihrem Durchmesser den Primärteilchen des Typs 1, sind jedoch im Sekundärteilchen unregelmäßiger angeordnet, dichter gepackt und stärker verwachsen. Daneben werden Teilchen beobachtet, die noch eine Größenordnung kleiner sind. Die verschiedenen Teilchen können in der Suspension des Polymers vom Typ 2 auch nebeneinander vorliegen, während beim Typ 1 nur Sekundärteilchen beobachtet wurden. Das bedeutet, daß sich die Primärteilchen vom Typ 1 bei Anwesenheit von Sekundärteilchen immer vorwiegend am Sekundärteilchen bilden, während sich die Primärteilchen beim Typ 2 auch unabhängig vom Sekundärteilchen bilden und sich dann auf dem Sekundärteilchen niederschlagen oder Keime von neuen Sekundärteilchen bilden.

Reaktorsysteme und Wirkmechanismen

Ausgehend von den Kenntnissen über Kinetik und Morphologie sind eine Reihe von Reaktorsystemen untersucht worden, die hinsichtlich der Durchmischung der Reaktionsmasse und des Wärmetransportes ein breites Spektrum überstreichen.

Reaktoren mit Mischvorrichtungen

Kontinuierlich betriebener Durchflußrührwerkskessel unter Bildung von Polymereteilchen des Typs 1

Da anfänglich nur die Kenntnisse über die Morphologie in ungerührten Systemen vorlagen, wurde der Versuch unternommen, die Reaktion in einem kontinuierlich betriebenen Durchflußmischreaktor durchzuführen.

Es wurde ein Umsatz angestrebt, bei dem die Reaktionsmasse noch gut fließfähig ist. Das ausgefallenen Polymere sollte kontinuierlich abgetrennt und das Monomere im Kreislauf zurückgeführt werden. Die verwendete Apparatur erwies sich für die Substanzpolymerisation von Acrylnitril mit Startersystemen, die zu Teilchen des Typs 1 führen, als kaum geeignet. Die voluminösen Teilchen lagerten sich an den Gefäßwänden ab und setzten sich an dem Rührer fest, was dazu führte, daß nach Erreichung eines Umsatzes von 10 bis 15% die Reaktionsmasse vom Rührer nicht mehr durchmischt wurde. Verbesserungen am Rührer (Einführung eines Ultra-Turrax-ähnlichen Rührers) sowie eine Verchromung der Gefäßwand oder Bedeckung mit einer Teflonschicht führten zu keinen wesentlich günstigeren Ergebnissen.

Doppelwellenknetzscheibenreaktor (DWK)

Aus den Beobachtungen im Durchflußrührwerkskessel wurde der Schluß gezogen, einen mechanischen Wirkmechanismus zu verwenden, bei welchem sich die Oberflächen der Gefäßinnenwand und der Einbauelemente fortwährend gegenseitig lückenlos reinigen. Derartige Effekte werden bei Doppelwellenknetapparaturen (DWK) mit rotierenden Einbauelementen, wie in Abb. 1, erzielt. Hierbei wird die Reaktionsmasse gut verrührt, so daß ein guter Wärmetransport an die Oberflächen gewährleistet ist. Das günstige Verhältnis von Wärmeaustauschfläche zum Volumen der Reaktionsmasse sorgt in Verbindung mit der ständigen Umwälzung der Reaktionsmasse für Isothermie. Es wurde eine Apparatur nach dem Prinzip von Abb. 1 gebaut, wobei sowohl die rotierenden Einbauten als auch der Gefäßkörper als Wärmetauscher ausgerüstet waren.

Technische Daten und Reaktionsparameter:

Reaktorvolumen:	300 ml
Reaktorfüllungsgrad:	80%
Knetwellendrehzahl:	58 min ⁻¹
Reaktionstemperatur:	70 °C
Initiatorkonzentration:	1,0 Gew.-% Azobisisobutyronitril
Wärmedurchgangszahl:	1200...100 kJ/m ² hK im Umsatzbereich 0...50%

Die Untersuchungen wurden im diskontinuierlichen Betrieb durchgeführt. Eine Übertragung auf die kontinuierliche Prozeßführung ist prinzipiell möglich, entsprechende Apparaturen werden für verschiedene Zwecke, so z. B. für die Plastverarbeitung, industriell gefertigt.

Der DWK-Reaktor brachte gegenüber dem einfachen Rührwerkskessel den Vorteil, daß der Umsatz bis auf 50% gesteigert werden konnte. Da bei 10—15% Umsatz eine Art Phasenumkehrung stattfindet (flüssiges Monomer ist vollständig von der festen Phase aufgesaugt) verfestigt sich von diesem

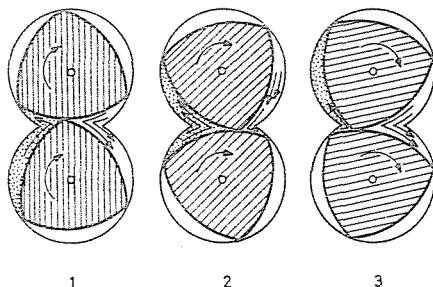


Abb. 1. Wirkprinzip der Doppelwellenknetapparatur

Umsatz an die Reaktionsmasse immer mehr, bis sie eine Konsistenz erreicht, die ein weiteres Drehen der rotierenden Elemente unmöglich macht. Infolge der verminderten Wärmeabfuhr kommt es zu örtlichen Überhitzungen, die erhaltenen Produkte sind für eine Weiterverarbeitung ungeeignet. In einer Reihe von Experimenten wurde versucht, durch Zusätze die Konsistenz der Reaktionsmasse so zu beeinflussen, daß eine Bewegung der rotierenden Elemente mit nicht allzu hohem Drehmoment noch möglich ist. Als Verdünnungsmittel wurden 35—50 Mol-% Methanol oder n-Heptan hinzugefügt. Der Umsatz des Acrylnitrils konnte auf 85% erhöht werden bei gleichzeitig günstiger Beeinflussung der Polymereigenschaften, da der entstehende Polymerbrei noch rührfähig war. Ähnliche Ergebnisse wurden bei Zusatz geringer Mengen an Lösungsmittel (Dimethylformamid) erzielt.

Die Untersuchungen ergaben, daß der DWK-Reaktor für pastöse Materialien gut geeignet ist, da aber die Reaktionsmasse im Falle der Substanzpolymerisation fest wird, ist dieses mechanische Wirkprinzip für das untersuchte Reaktionssystem nur bei Verwendung von Zusätzen mit Verdünnungs- oder Lösungsmittelcharakter geeignet.

Mehrphasenmischreaktor

Um im Unterschied zum DWK-Reaktor eine Durchmischung der Reaktionsmasse auch bis zu hohen Umsätzen zu ermöglichen, wurde der Mehrphasenmischreaktor entwickelt [5], in dem flüssige, pastöse oder feste Stoffe verarbeitet werden können.

Der Mehrphasenmischreaktor (Abb. 2) besteht aus einem vertikal angeordneten zylindrischen und druckfesten Reaktionsgefäß 1. Durch den Boden 2 und den Deckel 3 werden unterschiedlich gestaltete Mischwerkzeuge 4, 5 in den Reaktionsraum 1 eingeführt. Das im Reaktorboden 2 gelagerte hochoberflächige Mischwerkzeug 4 mit konzentrierter Energiezuführung übernimmt die Durchmischung der Reaktionsmasse und die Zerkleinerung der mit steigendem Umsatz entstehenden Agglomerate ohne Kompaktierung so, daß reaktive Zentren freigelegt werden und die Reaktionsmasse insgesamt eine wesentlich größere, zur Wärmeübertragung mit den Reaktorwandungen befähigte Oberfläche erhält. Bei bodennaher Anordnung vermeidet dieses Mischwerkzeug auch Produktablagerungen am Reaktorboden. Der durch den Deckel 3 eingeführte, langsamlaufende und wandgängige Krähler 5, der die Form eines nach unten offenen Rahmenrührers oder die eines Wendelrührers haben kann, dient gleichzeitig als Mischwerkzeug, Produktabstreifer oder Strombrecher. Dieses Mischwerkzeug führt auch die Reaktionsmasse dem Bodenrührer 4 zur Zerkleinerung zu. Da beide Mischwerkzeuge voneinander unabhängig angetrieben werden, können die Rührregime den unterschiedlichsten Aufgaben-

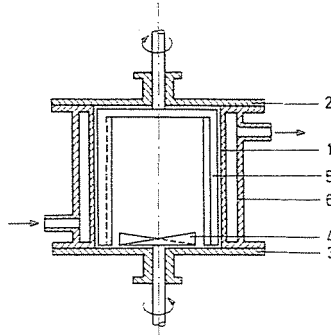


Abb. 2. Aufbau des Mehrphasenmischreaktors

stellungen individuell angepaßt oder nach reaktionsspezifischen Kriterien verändert werden. In diesem Reaktor wurden bei der Substanzpolymerisation von Acrylnitril Umsätze bis zu 80% erhalten. Das Polymere fällt als feinkörniges Produkt mit näherungsweise kugelförmigen, relativ glatten Oberflächen an. Werden dem eingesetzten Acrylnitril geringe Mengen Acrylsäuremethylester (3,7 Mol-%) beigemischt, so kann das Copolymere nach Auflösung in Dimethylformamid mittels Naßspinntechnologie zu Synthesefasern verarbeitet werden.

Kontinuierlich betriebener Durchflußrührwerkskessel unter Bildung von Polymereteilchen des Typs 2 [6]

Durch die Untersuchungen wurde immer deutlicher, daß in einem gerührten Reaktor nur dann mit einem technisch vertretbaren Energieaufwand gearbeitet werden kann, wenn der Teilchenbildungsprozeß so gesteuert wird, daß Teilchen des Typs 2 entstehen.

Mit Hilfe des Initiatorsystems Hydroperoxid/Säurechlorid läßt sich die Substanzpolymerisation von Acrylnitril im halbkontinuierlichen oder kontinuierlichen Verfahren gut beherrschen. Bei Temperaturen zwischen 20 und 50 °C wird die Reaktion durch Zugabe von Säurechlorid zum hydroperoxidhaltigen Monomeren gestartet, bei Beendigung der Säurechloridzugabe bricht die Polymerisation durch den raschen Verbrauch des Säurechlorids ab. Damit ergibt sich die Möglichkeit, durch geregelte Säurechloridzugabe die Polymerisationstemperatur in engen Grenzen zu halten.

In einem Durchflußrührreaktor mit Temperiermantel wurden bis zu Acrylnitrilumsätzen von 30% noch fließfähige Suspensionen erhalten. Die Polymereteilchen haben runde, angenähert kugelförmige Gestalt. Die Schüttdichten des Polymeren liegen zwischen 0,25 und 0,3 g/cm³. Die aus dem Reaktor

fließende Suspension kann in einer Zentrifuge getrennt werden. Die flüssige Phase wird im Kreislauf geführt, das feuchte Polymere wird in Lösungsmittel gelöst, entmonomerisiert und dem Spinnprozeß zugeführt.

Reaktoren ohne Mischvorrichtungen

In einem nichtdurchmischten Reaktionsraum kann die Substanzpolymerisation von Acrylnitril nur dann durchgeführt werden, wenn die spezifische Wärmeaustauschfläche hinreichend groß gestaltet wird, was bei dünnen Schichten oder Tropfen der Fall ist.

Dünnschichtreaktor

Es wurde ein scheibenförmiger Reaktor mit einem Satz von Distanzringen in der Stärke von 1,5 bis 5 mm gebaut. Zwischen den Scheiben befand sich die Reaktionsmasse, deren Temperatur mittels Thermoelement gemessen werden konnte. Die Gefäßwände waren aus verchromtem Kupfer, wodurch ein guter Wärmeaustausch mit dem Thermostatenbad gewährleistet war. Es erwies sich als zweckmäßig, die Innenwände mit Aluminiumfolien auszulegen. So wurde verhindert, daß die Reaktionsmasse nach erfolgter Reaktion an den Scheiben haften blieb. Für die Auslegung einer großtechnischen Anlage, die in Form eines Förderbandreaktors auch im Fließbetrieb arbeiten könnte, war es wichtig zu wissen, wie dick eine Reaktionsschicht gewählt werden kann, ohne daß durch Auftreten hoher Temperaturgradienten ein unbrauchbares Produkt entsteht. Als Prozeßkriterium wurde die Temperaturdifferenz zwischen der Mitte des Reaktionsgefäßes und dem Kühlmedium im Temperierbad gewählt. Hierzu wurde in der Plattenapparatur die Schichtdicke durch die verschiedenen Distanzringe variiert. Es zeigte sich, daß bei einer Reaktionstemperatur von 60 °C (Bad) bis zu einer Schichtdicke von 3 mm der Polymerisationsprozeß ohne wesentliche Temperaturerhöhung (<2,5 °C) bis zu Umsätzen von 90% abläuft (Abb. 3). Es bilden sich brauchbare Produkte, die zu Fäden versponnen werden können. Erst bei weiterer Vergrößerung der Schichtdicke kann es zu einem unkontrollierten Reaktionsverlauf in der Schichtmitte kommen. Ist die Reaktionsgeschwindigkeit und damit die pro Zeiteinheit produzierte Wärmemenge größer, muß die Schichtdicke niedriger gewählt werden. Bei einer Temperatur von 70 °C betrug sie 1,9 mm.

Beim senkrechten Anordnen des Dünnschichtreaktors im Temperierbad sowie bei Versuchen, die unter Druck durchgeführt wurden, erhielt man bei hohen Umsätzen ein durchsichtiges Reaktionsprodukt.

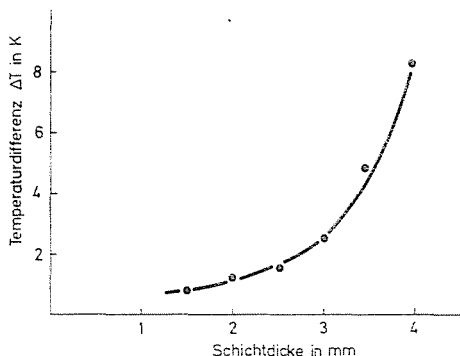


Abb. 3. Einfluß der Schichtdicke auf die maximale Temperaturdifferenz zwischen Reaktorinnerem und Temperiermedium in der Dünnschichtapparatur bei der Substanzpolymerisation von Acrylnitril

Temperatur des Bades: 60 °C. Zusammensetzung der Reaktionsmischung: 94,14 Mol-% Acrylnitril, 3,26 Mol-% Acrylsäuremethylester, 1,0 Gew.-% Azobisisobutyronitril, 0,3 Gew.-% Thioglykolsäureethylester

Sprühurm

Der Grundgedanke für den Einsatz eines solchen Reaktortyps war, die Reaktion des Acrylnitrils in kleinen Tröpfchen ablaufen zu lassen und die entstehende Reaktionswärme durch Verdampfung bzw. Verdunstung des restlichen Monomeren abzuführen. Dadurch müßte der Prozeß thermisch stabil sein. Die Polymerisationsenthalpie des Acrylnitrils beträgt $\Delta_R H = -72,3$ kJ/mol, die Verdampfungsenthalpie $\Delta_V H = 30,2$ kJ/mol. Hieraus folgt, daß eine völlige Verdampfung des restlichen Monomeren nach der Gleichung

$$-\Delta_R H \cdot X = (1 - X)\Delta_V H$$

im Idealfall bei einem Umsatz X von

$$X = \frac{\Delta_V H}{-\Delta_R H + \Delta_V H} \approx 30\%$$

erreicht werden kann. Ein großtechnischer Reaktor, der nach diesem Wirkprinzip arbeitet, könnte sehr effektiv sein, wenn es gelingt, kurze Reaktionszeiten zu realisieren. In den durchgeführten Versuchen wurden Redox-Starter-systeme (tertiär-Butylhydroperoxid/SO₂) verwendet.

Zur Untersuchung dieses Wirkprinzips waren zunächst systematische Messungen an einzelnen Tropfen erforderlich. Hierzu wurden in einer speziellen, temperierbaren, durchsichtigen Meßkammer Tropfen an ein Kleinstthermoelement von etwa 0,1—0,2 mm Durchmesser gebracht. Anhand der Temperaturänderung im Tropfen und der unter dem Mikroskop feststellbaren

Volumenkontraktion des Tropfens wurde der Fortgang der Reaktion verfolgt. Es wurden Bildserien und auch Filme aufgenommen.

Folgender Parameterbereich wurde untersucht:

Tropfendurchmesser:	0,5—5,0 mm
Starttemperatur:	60—75 °C
Konzentration des <i>t</i> -Butylhydroperoxids (<i>t</i> -BHP) im Acrylnitril:	0,05—1,0 mol/l
Konzentration des SO ₂ im Acrylnitril:	1,6 mol/l
in der Gasphase:	20—35 Vol-%
Laminare Strömung der Gasphase (Re < 100)	

Die Polymerisation des am Kleinstthermoelement hängenden Tropfens wurde nach zwei verschiedenen Methoden gestartet:

- Durch Vereinigung eines SO₂-haltigen Tropfens mit einem *t*-BHP-haltigen Tropfen
- Durch Eindiffusion des SO₂ aus der Gasphase in den *t*-BHP-haltigen Tropfen

Abb. 4 zeigt einen charakteristischen Zeitverlauf von Tropfentemperaturerhöhung ΔT und relativen Tropfenvolumen $(d/d_0)^3$ für zwei unterschiedliche Tropfenanfängsdurchmesser bei einem Polymerisationsstart nach Methode a. Es ist zu erkennen, daß die Temperaturerhöhung im Tropfen beim Übergang zu kleineren Tropfendurchmessern abnimmt.

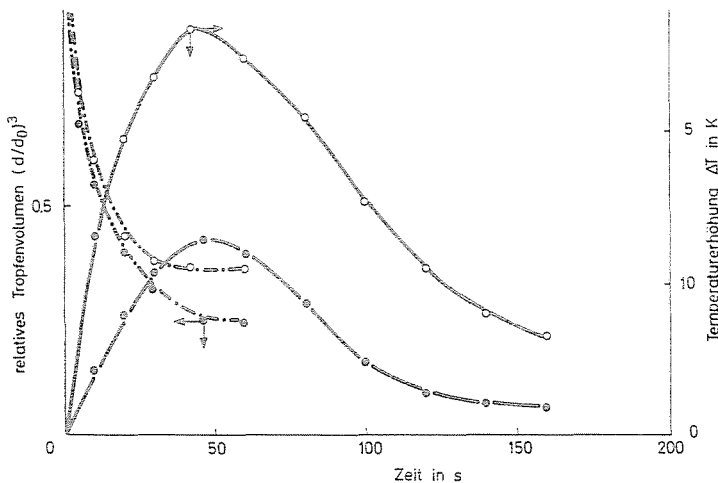


Abb. 4. Charakteristischer Zeitverlauf von relativem Tropfenvolumen und Temperaturerhöhung im Tropfen für zwei unterschiedliche Tropfenanfängsdurchmesser d_0
 ○ $d_0 = 4,5 \text{ mm}$, ● $d_0 = 1,5 \text{ mm}$. Konzentration von *t*-BHP: 0,1 mol/l

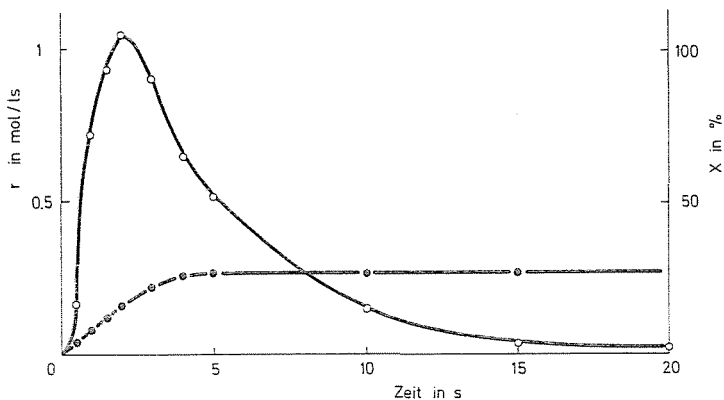


Abb. 5. Zeitverlauf der Bruttopolymerisationsgeschwindigkeit r_p und des Acrylnitrilumsatzes X im Tropfen (berechnet aus experimentell bestimmten $\Delta T(t)$ - und $(d/d_0)^3(t)$ -Kurven)
 ○ Bruttopolymerisationsgeschwindigkeit r_p , ● Umsatz X . Konzentration von *t*-BHP: 1,0 mol/l. Tropfenanfangedurchmesser d_0 : 2,0 mm

Aus diesen Meßkurven wurde die Bruttopolymerisationsgeschwindigkeit und der Umsatz des Acrylnitrils berechnet (Beispiel in Abb. 5). Die für diese Berechnung notwendigen Wärme- und Stoffübergangskoeffizienten wurden in getrennten Versuchen in der gleichen Meßzelle durch Verdunsten von Acrylnitril an einer Mikroheizwendel ermittelt.

Die in der Meßkammer gewonnenen Ergebnisse ließen sich auch auf ein 7 m hohes, temperierbares Fallrohr übertragen. Es zeigte sich jedoch, daß die Fallzeit der Tropfen noch zu gering war (2—4 Sekunden für Tropfen von 1 bis 5 mm Durchmesser). Selbst bei sehr hohen Initiatorkonzentrationen (*t*-BHP: 1,0 Mol/l) wurden nur Umsätze von maximal 17% erhalten, wobei durch die hohe Initiatorkonzentration die mittlere Molmasse des Polymeren wesentlich zu niedrig war. Da der Bau sehr langer Fall- oder Sprühstrecken sicher keine vernünftige technologische Lösung ist, müßte die Bruttopolymerisationsgeschwindigkeit des Acrylnitrils im Vergleich zu dem hier angewandten radikalischen System um mehr als eine Größenordnung erhöht werden.

Zusammenfassung

Ausgehend von grundlegenden Bemerkungen zur technischen Reaktionsführung und zur Morphologie der Substanzpolymerisation von Acrylnitril wurden die im Wissenschaftsbereich Technische Chemie der Technischen Universität Dresden durchgeführten Untersuchungen zur Gestaltung diskontinuierlich und kontinuierlich betriebener Reaktoren für die Substanzpolymerisation des Acrylnitrils vorgestellt.

Auch bei näherer Untersuchung hat sich gezeigt, daß eine Durchführung der Substanzpolymerisation von Acrylnitril im größeren Maßstab auf erhebliche technologische Schwierig-

keiten stößt. Es wurden eine Reihe prinzipieller Lösungen gefunden und vorgestellt, die im Labormaßstab bearbeitet wurden und Grundlage für weitere Entwicklungsarbeiten sein können.

Literatur

1. HELM, E., BERGER, W., PIPPEL, W.: *Acta Polymerica* 33 (1982) 300
2. THOMAS, W. M., PEELON, I. I.: *J. Polymer Sci.* 13 (1954) 329—353
3. THOMAS, W. M.: *Fortschr. Hochpolymer. Forsch.* 2 (1961) 401
4. SVEREVA, G. F., BORT, D. N., OKLADNOV, N. A.: *Vysokomol. Soed. A* 14 (1972) 775
5. PIPPEL, W., ENGLER, J.: *Chem. Techn.* 32 (1980) 618

Prof. Dr. W. PIPPEL T. U. Dresden, Sektion Chemie, Dresden D. D. R.