

DEUTSCHE DEMOKRATISCHE REPUBLIK



(12) Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

PATENTSCHRIFT

(19) **DD** (11) **249 189 A1**

4(51) B 01 D 3/06

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21)	WP B 01 D / 290 568 3	(22)	26.05.86	(44)	02.09.87
(71)	VEB Komplette Chemieanlagen Dresden, 8012 Dresden, Ernst-Thälmann-Straße 25–29, DD				
(72)	Michalke, Klaus, Dipl.-Ing.; Maaß, Hans-Jürgen, Dr.-Ing.; Lehmann, Peter, Dipl.-Ing.; Herrmann, Hans-Joachim, Dipl.-Chem.; Hennig, Klaus; Flügel, Renate, Dipl.-Ing.; Linke, Dieter, DD				
(54)	Vorrichtung zur Entspannungsverdampfung von hierbei schaubildenden Polyurethanrohstoffen				

(57) Die Erfindung beinhaltet die thermische Entfernung von flüchtigen Verunreinigungen aus solchen Polyurethanrohstoffen, die hierbei zur Schaumbildung neigen. Die Vorrichtung soll so ausgebildet sein, daß bei der Entspannungsverdampfung der Druck von Zone zu Zone niedriger und der entstehende Schaum mechanisch zerstört wird. Dies wird erreicht, indem im oberen Teil eines senkrecht stehenden zylindrischen Behälters eine Flüssigkeitsverteileinrichtung und unterhalb dieser schaubrechende Prallbleche angeordnet sind. Im mittleren Teil des Behälters ist eine Füllkörperschicht und im unteren Teil ist zwischen der Füllkörperschicht und dem Flüssigkeitsspiegel der Gasabzugsstutzen vorgesehen, welcher über einen Abscheider mit einer Vakuumpumpe in Verbindung steht. Am Boden des Behälters befindet sich der Flüssigkeitsauslaß. Die Brüden strömen mit der zu entgasenden Flüssigkeit im Gleichstrom durch die Füllkörperschicht. Die Erfindung wird bei der thermischen Reinigung von Polyurethanrohstoffen angewendet, insbesondere bei der Entwässerung von Polyetheralkohol und bei der Entmonomerisierung von halogensubstituierten Alkylphosphaten.

DEUTSCHE DEMOKRATISCHE REPUBLIK



(12) Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

PATENTSCHRIFT

(19) **DD** (11) **249 189 A1**

4(51) B 01 D 3/06

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21)	WP B 01 D / 290 568 3	(22)	26.05.86	(44)	02.09.87
------	-----------------------	------	----------	------	----------

(71)	VEB Komplette Chemieanlagen Dresden, 8012 Dresden, Ernst-Thälmann-Straße 25-29, DD
(72)	Michalke, Klaus, Dipl.-Ing.; Maaß, Hans-Jürgen, Dr.-Ing.; Lehmann, Peter, Dipl.-Ing.; Herrmann, Hans-Joachim, Dipl.-Chem.; Hennig, Klaus; Flügel, Renate, Dipl.-Ing.; Linke, Dieter, DD

(54)	Vorrichtung zur Entspannungsverdampfung von hierbei schaumbildenden Polyurethanrohstoffen
------	---

(57) Die Erfindung beinhaltet die thermische Entfernung von flüchtigen Verunreinigungen aus solchen Polyurethanrohstoffen, die hierbei zur Schaumbildung neigen. Die Vorrichtung soll so ausgebildet sein, daß bei der Entspannungsverdampfung der Druck von Zone zu Zone niedriger und der entstehende Schaum mechanisch zerstört wird. Dies wird erreicht, indem im oberen Teil eines senkrecht stehenden zylindrischen Behälters eine Flüssigkeitsverteilereinrichtung und unterhalb dieser schaumbrechende Prallbleche angeordnet sind. Im mittleren Teil des Behälters ist eine Füllkörperschicht und im unteren Teil ist zwischen der Füllkörperschicht und dem Flüssigkeitsspiegel der Gasabzugsstutzen vorgesehen, welcher über einen Abscheider mit einer Vakuumpumpe in Verbindung steht. Am Boden des Behälters befindet sich der Flüssigkeitsauslaß. Die Brüden strömen mit der zu entgasenden Flüssigkeit im Gleichstrom durch die Füllkörperschicht. Die Erfindung wird bei der thermischen Reinigung von Polyurethanrohstoffen angewendet, insbesondere bei der Entwässerung von Polyetheralkohol und bei der Entmonomerisierung von halogensubstituierten Alkylphosphaten.

ISSN 0433-6461

11 Seiten

Zur PS Nr. *249 189*

ist eine Zeitschrift erschienen.

(Teilweise bestätigt gem. § 18 Abs. 1 d. Änd.Ges.z.Pat.Ges.)

Vorrichtung zur Entspannungsverdampfung von hierbei schaum-
bildenden Polyurethanrohstoffen

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung wird bei der Entfernung von leicht flüchtigen
5 niedermolekularen Verunreinigungen aus solchen Polyurethan-
rohstoffen angewendet, die hierbei zur Schaumbildung neigen.
Dies sind insbesondere Polyetheralkohole und halogensubsti-
tuierte Alkylphosphate. Sie kommt daher in der chemischen
Industrie bei der Reinigung von Rohstoffen zum Einsatz, die
10 zur Polyurethanherstellung dienen.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Verschiedene Polyurethanrohstoffe sind vor ihrem Einsatz bei
der Polyurethanherstellung zu reinigen, wobei die flüchtigen
Bestandteile, wie Wasser und niedermolekulare Produkte ent-
15 fernt werden. So ist beispielsweise bei der Herstellung des
Polyäthers das Wasser, Propylenoxid und Propylenchlorhydrin
zu entfernen.

Vorrichtungen zum Entfernen von flüchtigen Bestandteilen
durch Entspannungsverdampfung sind bekannt. So wird in der
20 DE-AS 2441304 eine Vorrichtung beschrieben, die aus einem
geschlossenen Turm besteht, an dessen oberem Teil ein Ein-
laufstutzen für die zu entgasende Feststoff-Flüssigkeits-
dispersion und ein Gasauslaß angeordnet sind. Am Boden des
Turmes ist ein Ablaufstutzen für die entgaste Flüssigkeit
25 vorgesehen. In dem Turm befindet sich ein beiderseits offenes
Zentralrohr, welches in den Turmkopf ragt und mit seinem
unteren Teil über dem Flüssigkeitsspiegel endet.

Um das Zentralrohr sind dachförmige Einbauten und ringwannenförmige Auffangschalen angebracht, über die die entgasende Flüssigkeit strömt. Das Zentralrohr besitzt eine Vielzahl von Öffnungen, welche zur Gasabfuhr dienen. Die Anordnung dieses
5 Zentralrohres bewirkt einen gleichgroßen Betriebsdruck an allen Stellen des Turmes.

Diese Vorrichtung ist jedoch zur Entspannungsverdampfung von Flüssigkeit, die hierbei schäumt, nicht geeignet.

Aus der DE-OS 2740672 ist ein Verfahren zur Herstellung von
10 organischen Polymer-Polyol-Dispersionen aus Polyhydroxylverbindungen und wäßrigen Polymerdispersionen durch teilweises Entwässern der Reaktionsmischung in einem Flüssigkeitskreislauf bekannt, gemäß dem die zu entwässernde Flüssigkeit in einen unter vermindertem Druck stehenden Fallstromverdampfer ent-
15 spannt wird. Das hierbei gebildete Flüssigkeits-Dampfgemisch strömt im Gleichstrom in einen darunter liegenden Brüdenabscheider, aus dem der Wasserdampf abgezogen wird. In dem Fallstromverdampfer erfolgt hierbei eine Erwärmung der zu entwässernden Flüssigkeit. Innerhalb der Entspannungsvorrichtung
20 herrscht an jeder Stelle der gleiche Betriebsdruck.

Auch diese Vorrichtung ist zum Entwässern von Flüssigkeiten, die dabei zum Schäumen neigen, nicht geeignet.

Die Entspannung von hierbei schaubildenden Polyvinylchlorid-Dispersionen mit einem Restmonomergehalt oberhalb von 5 %
25 ist aus der DD-PS 217527 bekannt. Gemäß einer Lehre wird die unter dem Polymerisationsdruck stehende Dispersion stufenweise so entspannt, daß nach einer ersten Stufe der Druck auf weniger als 0,2 MPa abgesunken ist, wobei der Mengenstrom so bemessen wird, daß sich zwischen den Stufen eine Verweilzeit
30 von 5 bis 2000 Stunden ergibt. Nach der Entspannung erfolgt ein Verdüsen der Dispersion unter Vakuum, wobei das freiwerdende Vinylchlorid abgesaugt wird. Über der entgasten Flüssigkeit bildet sich dabei eine stationäre Schaumphase aus.

Die Begrenzung der stationären Schaumphase erfordert jedoch eine komplizierte Abstimmung zwischen Verweilzeit, Durchsatz und Druckreduzierung.

Ziel der Erfindung

- 5 Ziel der Erfindung ist es, die bei der Polyurethanherstellung zum Einsatz kommenden Rohstoffe mit geringem apparativen und kostenmäßigen Aufwand so zu reinigen, daß die flüchtigen niedermolekularen Bestandteile annähernd vollständig entfernt werden.

10 Darlegung des Wesens der Erfindung

- Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, eine Vorrichtung zur Entspannungsverdampfung von hierbei schaumbildenden Polyurethanrohstoffen zu entwickeln, die so ausgebildet ist, daß die Entspannungsverdampfung der Flüssigkeit in mehreren
15 Zonen derart erfolgt, daß der Druck von Zone zu Zone niedriger wird und daß der bei der Entspannungsverdampfung entstehende Schaum mechanisch zerstört wird.

- Die Aufgabe wird erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß im oberen Teil eines senkrecht stehenden zylindrischen Behälters
20 eine Flüssigkeitsverteilereinrichtung und unterhalb dieser schaumbrechende Prallbleche angeordnet sind. Im mittleren Teil des Behälters ist eine Füllkörperschicht und im unteren Teil ist zwischen der Füllkörperschicht und dem Flüssigkeitsspiegel der Gasabzugsstutzen vorgesehen. Der Gasabzugsstutzen
25 steht über einen Abscheider mit einer Vakuumpumpe in Verbindung. Am Boden des Behälters befindet sich der Flüssigkeitsauslaß. Die Prallbleche sind als Hohlkegel oder als Hohlkegelstumpf ausgebildet. Zweckmäßigerweise sind mehrere Prallbleche übereinander angeordnet, wobei ihre Oberflächen zueinander
30 einen Winkel von 90° bilden.

Beim Betrieb der Vorrichtung wird die zu reinigende Flüssigkeit mit Hilfe der Flüssigkeitsverteilereinrichtung in dem oberen Teil des Behälters verteilt. Da die Flüssigkeit unter Druck steht, erhitzt ist und in dem Behälter ein Unterdruck

herrscht, verdampfen dabei die in der Flüssigkeit enthaltenen flüchtigen Bestandteile, wie niedermolekulare Produkte, nicht umgesetzte Monomere oder Wasser. Der in dieser Zone vorliegende Betriebsdruck ist höher als der Druck in jener Zone, in der sich der Gasabzugsstutzen befindet. Bei dieser Entspannungsverdampfung entsteht Schaum, der jedoch durch den Aufprall der Flüssigkeitsstrahlen auf die Prallbleche weitgehend zerstört wird. Das Flüssigkeits-Dampf-Gemisch tritt danach im Gleichstrom durch die darunterliegende Füllkörperschicht, in der einerseits ein intensiver Stoffaustausch und andererseits ein vollständiger Abbau des restlichen Schaumes stattfindet. Die Füllkörperschicht enthält zumeist schüttbare Füllkörper, beispielsweise Raschigringe, sogenannte Hochleistungsfüllkörper u. dgl. Sie bewirkt einen Druckverlust in dem Behälter, wodurch in diesem zum Gasabzugsstutzen hin ein gleichmäßig sinkendes Druckniveau entsteht. Dieses sinkende Druckniveau bewirkt wiederum ein weiteres Verdampfen der flüchtigen Bestandteile.

Unter Polyurethanrohstoffen werden im Sinne der Erfindung solche Ausgangsstoffe für die Polyurethanherstellung verstanden, die reaktiven Wasserstoff enthalten. Dies sind u. a. Polyetheralkohole auf Basis Alkylenoxid (Äthylenoxid, Propylenoxid). Weiterhin werden darunter Zusatzstoffe für die Polyurethanherstellung verstanden, die eine flammenhemmende Wirkung besitzen. Dies sind halogensubstituierte Alkylphosphate, wie der Phosphorsäureester Tris-(chlorpropyl)-phosphat. Diese Polyurethanrohstoffe haben die Eigenschaft, bei der Entspannungsverdampfung im Vakuum stark zu schäumen. Andere Ausgangsstoffe für die Polyurethanherstellung, wie Isocyanate, Katalysatoren, Gleitmittel und Füllstoffe werden im Sinne der Erfindung nicht als Polyurethanrohstoffe verstanden.

Ausführungsbeispiel

Die Erfindung wird nachstehend an einer Vorrichtung zur Reinigung von Polyetheralkohol, welcher aus einem Gemisch von Äthylenoxid und Propylenoxid (Verhältnis 3:1) hergestellt wurde, näher erläutert. In der Zeichnung ist ein Längsschnitt durch eine solche Vorrichtung dargestellt.

Der Behälter 1, in dem die Entspannungsverdampfung erfolgt, ist zylindrisch ausgebildet und senkrecht angeordnet. Am Deckel des Behälters 1 ist der Rohprodukteintrittsstutzen 2 vorgesehen, der die Drossel 3 zugeordnet ist. Der Rohprodukteintrittsstutzen 2 ist mit der Flüssigkeitsverteilereinrichtung 4 verbunden, die ringförmig ausgebildet ist und Austrittsöffnungen für die austretende Flüssigkeit aufweist. Im oberen Teil des Behälters 1 sind unterhalb der Flüssigkeitsverteilereinrichtung 4 die Prallbleche 5 übereinander angeordnet. Sie sind als Hohlkegel und als Hohlkegelstumpf ausgebildet. Sie sind so übereinander angeordnet, daß ihre Mantelflächen zueinander einen rechten Winkel bilden. Ihre Anordnung erfolgt derart, daß die aus der Flüssigkeitsverteilereinrichtung 4 austretende und dabei schaubildende Flüssigkeit unmittelbar auf die Prallbleche 5 auftrifft. Durch den hierbei erfolgenden Aufprall der Flüssigkeitsstrahlen auf die Schaumblasen und auf die Prallbleche 5 wird ein wesentlicher Teil des hier vorliegenden Schaumes zerstört. Dies ist etwa 80 % der insgesamt entstehenden Schaummenge. Das erste Manometer 6 dient zur Ermittlung des in dieser Zone vorliegenden Druckes.

Unterhalb der Prallbleche 5 ist der Verteilerboden 7 vorgesehen, mit dessen Hilfe eine gleichmäßige Verteilung der nach unten laufenden Flüssigkeit erreicht wird. Dabei trägt auch der Verteilerboden 7 zur Zerstörung des Schaumes bei. In dem mittleren Teil des Behälters 1 befindet sich unterhalb des Verteilerbodens 7 die Füllkörperschicht 8, welche aus durchbrochenen Raschigringen besteht, die einen Durchmesser von 25 mm besitzen. Die Füllkörperschicht 8 fördert mit ihrer sehr

großen Oberfläche den Verdampfungsprozeß der flüchtigen Bestandteile, nämlich des Wassers aus dem Polyether.

Andererseits trägt sie auch sehr stark zur Zerstörung des eintretenden und neu entstehenden Schaumes bei. Darüber

5 hinaus bewirkt sie einen Druckverlust zwischen der darüber liegenden Zone, in der sich die Prallbleche 5 befinden, und der darunter liegenden Zone, in die der Gasabzugsstutzen 9 mündet. Die Füllkörperschicht 8 liegt auf dem Rost 10 und wird von diesem gehalten.

10 Der Gasabzugsstutzen 9 ist an dem unteren Teil des Behälters 1 angeordnet, jedoch noch oberhalb des Flüssigkeitsspiegels 11. Er steht über eine Kondensationseinrichtung mit einer Vakuumpumpe in Verbindung. Mit Hilfe des Manometers 12 wird der Druck in der Zone gemessen, in der der
15 Gasabzugsstutzen 9 in den Behälter 1 mündet. In dem unteren Teil des Behälters 1 wird die von den flüchtigen Bestandteilen befreite Flüssigkeit gesammelt. Dabei wird mit Hilfe des Füllstandsreglers 13 ein bestimmter Füllstand gewährleistet. Zur Temperaturmessung der Flüssigkeit ist das
20 Temperaturmeßglied 14 vorgesehen. Am Boden des Behälters 1 ist der Flüssigkeitsauslaß 15 angebracht, durch den die von den flüchtigen Bestandteilen befreite Flüssigkeit den Behälter 1 verläßt. Über dem Boden des Behälters 1 ist die Stickstoffzuführung 16 angeordnet, welche mit Öffnungen
25 versehen ist. Mit Hilfe dieser Stickstoffzuführung 16 kann Stickstoff durch die Flüssigkeit geblasen und dadurch noch in der Flüssigkeit verbliebene flüchtige Bestandteile entfernt werden.

Beim Betrieb der Vorrichtung wird kontinuierlich der unter
30 einem Druck von 0,3 MPa stehende, zu entwässernde Polyetheralkohol mit Hilfe der Drossel 3 entspannt. Die Temperatur des Polyethers beträgt vor der Drossel 3 120 °C, sein Wassergehalt liegt bei 2,5 Ma.-%. Mit Hilfe der Flüssigkeitsverteilereinrichtung 4 wird der aus ihr austretende Polyether
35 auf den gesamten Behälterumfang gleichmäßig verteilt.

Da in dem oberen Teil des Behälters 1 nur ein Druck von 160 kPa herrscht, verdampft bei dem Entspannungsprozeß an dieser Stelle der größte Teil des Wassers, wobei eine starke Schaumbildung auftritt. Die aus der Flüssigkeits-
5 verteilereinrichtung 4 austretenden Polyetherstrahlen treffen auf die Prallbleche 5 und zerstören dabei einen Teil des in dieser Zone vorliegenden Schaumes.

Der flüssige Polyether, ein Teil des Schaumes und der gebildete Wasserdampf strömen danach im Gleichstrom durch
10 die Füllkörperschicht 8. An der Oberfläche der Füllkörper bildet sich dabei ein Flüssigkeitsfilm, aus dem Wasser verdampft. Der nach untenhin abnehmende Druck fördert den Verdampfungsprozeß. Andererseits hindern die Füllkörper die Schaumblasen an ihrem Weg nach unten. An den Kanten der
15 Füllkörper tritt eine Scherwirkung auf, wodurch die Schaumblasen zerstört werden.

Der flüssige Polyether gelangt daraufhin in den unteren Teil des Behälters 1, in dem auf Grund der Anordnung des Gasabzugsstutzens 9 der niedrigste Druck vorliegt. Er be-
20 trägt in dieser Zone nur noch 10 kPa. Auf Grund der ständigen Verringerung des Druckes in der Füllkörperschicht 8 verdampft aus dem Polyether auf dem Weg in den unteren Teil des Behälters 1 fortlaufend weiteres Wasser. Der Wassergehalt des Polyethers beträgt daher in dem unteren Teil
25 des Behälters 1 nur noch 0,5 Ma.-%. Die Temperatur des Polyethers hat sich bei dieser Entspannungsverdampfung auf 90 °C verringert.

Zur weiteren Verringerung des Wassergehaltes kann über die Stickstoffzuführung 16 Stickstoff durch den Polyether ge-
30 blasen werden. Der entwässerte Polyether verläßt schließlich durch den Flüssigkeitsauslaß 15 den Behälter 1. Sofern eine weitergehende Wasserentfernung aus dem Polyether erforderlich ist, wird man ihn in eine zweite Entspannungsvorrichtung führen, die genauso ausgebildet ist, wie die vorstehend be-
35 schriebene, die jedoch bei verringertem Druck arbeitet, wobei

der aus der ersten Entspannungsvorrichtung kommende vorge-
reinigte Polyether vor Eintritt in die zweite Entspannungs-
vorrichtung in einem Wärmeübertrager wieder auf 120 °C er-
wärmt wird.

Patentansprüche:

1. Vorrichtung zur Entspannungsverdampfung von hierbei schaum-
bildenden Polyurethanrohstoffen, bestehend aus einem senk-
recht stehenden zylindrischen Behälter, der einen Gasabzugs-
5 stutzen, im oberen Teil eine Flüssigkeitsverteilereinrich-
tung und im unteren Teil einen Flüssigkeitsauslaß aufweist,
dadurch gekennzeichnet, daß im oberen Teil des Behälters (1)
unterhalb der Flüssigkeitsverteilereinrichtung (4) schaum-
brechende Prallbleche (5), im mittleren Teil eine Füllkörper-
10 schicht (8) und im unteren Teil zwischen der Füllkörper-
schicht (8) und dem Flüssigkeitsspiegel (11) der Gasabzugs-
stutzen (9) angeordnet ist.
2. Vorrichtung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß
die Prallbleche (5) als Hohlkegel oder als Hohlkegelstumpf
15 ausgebildet sind.
3. Vorrichtung nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet,
daß mehrere Prallbleche (5) übereinander angeordnet sind,
wobei ihre Oberflächen zueinander einen Winkel von 90° bil-
den.

Hierzu 4 Seiten Zeichnung

