

Opfindelsen angår en fremgangsmåde ved fremstilling af et polymerisat af vinylchlorid som angivet i krav 1's indledning, ved hvilken fremgangsmåde reaktoren kan åbnes til den omgivende atmosfære uden udslipning af uomsat restmonomer til atmosfæren, så at al restmonomer genvindes til fornyet anvendelse.

Polymerisationen af vinylchlorid, vinylidenchlorid eller en blanding deraf i et vandigt medium er generelt blevet udført under anvendelse af en polymerisationsreaktor indeholdende det vandige medium under hermetisk eller gastæt tillukning. Ved kontinuerlig gentagelse af polymerisationerne må reaktorens indre inspiceres fra tid til anden.

Når inspektionen udføres, er det normal praksis, at når polymerisationen er afsluttet, udtages den vandige dispersion af polymerisatet af reaktoren. Derpå indføres der først nitrogen og derefter frisk luft til erstatning af den gasformige monomer, som er blevet tilbage i reaktoren, idet den gasformige monomer ledes ud i den omgivende atmosfære. Derefter kan man inspicere reaktoren. Denne fremgangsmåde er uønskværdig på grund af luftforureningen, idet udledningen til atmosfæren omfatter betydelige rumfang gasformig monomer. Endvidere er fremgangsmåden ufordelagtig, fordi erstatningen af den gasformige monomer med frisk luft ikke kan blive fuldstændig, selv ved lang tids indføring af frisk luft med henblik på at beskytte inspektionspersonalet mod den toksicitet, som den uomsatte gasformige monomer udviser, skønt koncentrationen er lav.

Formålet med den foreliggende opfindelse er derfor at anvise en hidtil ukendt fremgangsmåde uden den kendte tekniks ovennævnte problemer.

Fremgangsmåden ifølge opfindelsen er ejendommelig ved det i krav 1's kendetegnende del anførte.

Ved den omhandlede fremgangsmåde ifølge opfindelsen kan den eller de uomsatte gasformige monomere, der forbliver i polymerisationsreaktoren, efter at den vandige dispersion af polymerisat er blevet overført til modtager-tanken, uddrives helt og tillige med alle andre gasformige komponenter erstattes med vanddamp. Den således uddrevne

eller udtømte gasformige monomer skilles derpå fra vanddampen på konventionel måde under anvendelse af en kondensator, og den således fraskilte monomer eller monomerblanding samles i en gasbeholder, medens det fremkomne kondensationsvand, som stadig indeholder uomsat monomer, 5 behandles ved hjælp af en strippingdestillationskolonne, hvor monomer eller monomere skilles fra for at ledes til gasforrådet.

Fremgangsmåden ifølge opfindelsen sikrer fuldstændig 10 genvinding af uomsat monomer eller monomere, hvorved man undgår uønsket udledning af sådan uomsat monomer til omgivelserne, når polymerisationsreaktoren åbnes, f.eks. med henblik på inspektion. Det er en væsentlig fordel ved den foreliggende opfindelse, at 15 problemerne omkring arbejdernes sundhed og luftforurening hidrørende fra tilstedeværelsen af uomsat monomer elimineres.

Fra Chem.Eng. 05 JUN 1967, vol.74, 145-152 kendes en fremgangsmåde til fremstilling af polyvinylchlorid i en vandig suspension, hvor man efter afsluttet polymerisation overfører 20 den opnåede polymersuspension til en modtagertank, og hvor den benyttede reaktor renses for resterende vinylchloridmonomer ved hjælp af vand insprøjtet i reaktoren fra dens top under højt tryk.

Der opnås imidlertid store og helt overraskende fordele 25 i flere henseender ved at erstatte vandet som uddrivningsmiddel for monomer ifølge den nævnte kendte teknik med vanddamp ifølge opfindelsen.

Først og fremmest må det erindres, at til fuldstændig uddrivning af den resterende monomerdamp af reaktoren 30 må reaktoren fyldes helt med uddrivningsmidlet, som enten kan være vand ifølge den kendte teknik eller vanddamp ifølge opfindelsen. Fremstillingen af et så stort rumfang rensset vand fremstillet ved ionbytning eller anden rensemetode er meget kostbar, hvortil kommer energiforbruget til op- 35 pumpning af vandet til toppen af reaktoren. Når uddrivningsmidlet for monomer er vanddamp som ifølge opfindelsen, er denne vanddamp ifølge sagens natur ren og uden indhold af urenheder, som kan skade den næste polymerisationscyklus,

og massen af damp til fyldning af reaktoren er meget mindre end vandet og kræver praktisk taget ikke noget energiforbrug til sin transport.

Desuden er vinylchloridmonomer mere eller mindre opløselig i vand, så at vandet, der benyttes som uddrivningsmiddel, ved sin udtømmning af reaktoren uundgåeligt indeholder monomer opløst i sig. Det er meget besværligt at skille sig af med et sådant stort rumfang vand indeholdende et toksisk stof opløst deri som vinylchloridmonomer, uden at man fremkalder forurening af omgivelserne. Det er helt umuligt at genvinde og genbruge den monomerdamp, som udtømmes af reaktoren opløst i et stort rumfang vand.

Når på den anden side den resterende monomerdamp uddrives af reaktoren med vanddamp som ifølge opfindelsen, skubbes monomerdampen ud fra reaktorens bundåbning uden at være opløst i uddrivningsmidlet, så at den monomerdamp, som udtømmes af reaktoren, meget let kan samles og genbruges med minimal fortynding med vanddamp eller vand som et kondensat af vanddampen, og der er ikke noget problem med forurening af omgivelserne eller tab af monomeren, som kan genvindes og genbruges i en senere polymerisationscyklus.

Opfindelsen skal forklares nærmere i forbindelse med tegningen, som viser et diagram over produktionen af vinylchloridpolymerisater under anvendelse af fremgangsmåden ifølge opfindelsen.

Vinylchloridmonomer eller en monomerblanding bestående i hovedsagen af vinylchlorid suspensions- eller emulsionspolymeriseres i et vandigt medium i en polymerisationsreaktor 1, som er lukket hermetisk under polymerisationsreaktionen. Efter afsluttet polymerisationsreaktion genvindes det meste af den eller de uomsatte gasformige monomere, der resterer i reaktoren, og ledes til et gasforråd 5, og den vandige dispersion af polymerisat, der er dannet i reaktoren 1, overføres til en modtagertank 3 nedenunder gennem en udtømningsventil 2. Derpå udlignes trykket i polymerisationsreaktoren 1 og modtagertanken 3.

Denne udligning af tryk tilsigter en lettelse af ubesværet overføring af den vandige dispersion af polymerisat fra reaktoren til modtagertanken, og den udføres ved åbning af ventilerne 4 og 6 i den ledning, som forbinder de gasformige faser af reaktoren og modtagertanken, hvorpå man
5 åbner ventilen 2 for at tillade den vandige dispersion at strømme ned i modtagertanken ved tyngdekraftens hjælp eller pumpning, medens samtidig gassen i modtagertanken 3 skubbes og flyttes ind i reaktoren 1 og gasforrådet 5
10 gennem ledningerne.

Det anbefales, at man efter udtømmningen af den vandige dispersion af polymerisat fra polymerisationsreaktoren 1 til modtagertanken 3 vasker reaktorens vægge med vanddamp under tryk, som udledes fra et automatisk renseapparat
15 (ikke vist på tegningen), der er installeret i reaktoren, til rensning af vægoverfladerne for vandig dispersion eller vandigt medium, som måtte hæfte dertil.

Den vandige dispersion af polymerisatet, som er blevet overført til modtagertanken 3, afvandes derpå og tørres,
20 hvorefter følger de sædvanlige behandlinger til fremstilling af det færdige polyvinylchloridprodukt. Når polymerisationsreaktoren er blevet tømt og fyldt med frisk luft, er den parat til den næste polymerisation.

Ifølge opfindelsen fejes gasserne i polymerisationsreaktoren ud og erstattes med vanddamp efter hver eller efter
25 et antal polymerisationer før åbningen af polymerisationsreaktoren til den omgivende atmosfære, efterfulgt af de sædvanlige trin.

Erstatningen af monomeren eller andre gasser med vanddamp i polymerisationsreaktoren 1 udføres ved, at man lukker udtømningsventilen 2 og udligningsventilen 6 og åbner
30 ventilen 10 og leder vanddamp ind i reaktoren 1 gennem ventilen 9. Vanddampen virker til gradvis at skubbe laget af uomsat gasformig vinylchloridmonomer nedad. I dette tilfælde
35 blander vanddampen sig ikke med den gasformige monomer, da vægtfylden af vinylchloridmonomeren er mere end 3 gange så stor som damps vægtfylde ved samme tryk og samme temperatur. Den nedadgående gasformige monomer og dampen ledes

derpå gennem ventilen 10 til en kondensator 11, hvor vanddampen kondenseres til dannelse af kondensationsvand, som ledes til udløbstanken 8, medens den gasformige monomer befries for vanddampen. Den således befriede gasformige monomer ledes derpå til gasforrådet 5 ved hjælp af en blæser 12 gennem ventilen 13.

Hastigheden af den vanddamp, som blæses ind i polymerisationsreaktoren, bør kontrolleres omhyggeligt. En for stor hastighed fremskynder blandingen af vanddamp med gasformig monomer, hvilket naturligvis medfører en betydelig nedsættelse af effektiviteten af erstatningen af gasserne med vanddamp. Således er hastigheden af den indblæste vanddamp som nævnt 150 m pr. sekund eller derunder, bestemt ved indblæsningsdysen, medens hastigheden for vanddampindledningen som nævnt er 300 kg pr. time eller derunder pr. m² horisontalt tværsnitsareal af polymerisationsreaktoren, som er af lodret type.

Det kondensationsvand, som samles i udløbstanken 8, sendes ved hjælp af en pumpe 14 til strippingdestillationskolonnen 15, hvor det befries for deri opløst monomer. Den vinylchloridmonomer, som fordampes i strippingdestillationskolonnen 15, ledes til gasforrådet 5 ved hjælp af en blæser 12 gennem en ventil 7, medens vandet, som er næsten frit for monomer, f.eks. med et indhold på en del pr. million eller derunder, ledes ud fra strippingdestillationskolonnen 15. Den monomer, som samles og genvindes i gasforrådet 5, kan tilbageføres efter om fornødent at være rensat på passende måde, f.eks. ved destillation.

Ved indblæsningen af vanddamp i polymerisationsreaktoren kan kondensation af vanddampen på reaktorvæggene effektivt forebygges ved passage af varmt vand gennem de kapper, som omgiver reaktoren. Erstatningen af gasserne i reaktoren kan naturligvis gøres mere eller mindre fuldkommen ved forlængelse af tiden for vanddampindblæsningen eller ved forøgelse af det totale rumfang af indblæst vanddamp. Normalt er et totalt rumfang af indblæst vanddamp svarende til tre eller flere gange rumfanget af reaktoren med en varighed på nogle minutter til 1/2 time tilstrækkeligt til

nedsættelse af koncentrationen af monomer i reaktoren til en værdi under 5 dele pr. million, hvilket er en almindelig lovbehaftet øverste grænse for forurening af omgivelserne.

Nedenstående eksempler illustrerer fremgangsmåden ifølge opfindelsen.

Eksempel 1

Den sædvanlige suspensionspolymerisation af vinylchlorid i et vandigt medium foretages i en polymerisationsreaktor med 130 m³ kapacitet under anvendelse af 45 ton vinylchlorid dispergeret i 60 ton vand i nærværelse af hydroxypropylmethylcellulose og polyvinylalkohol som dispergeringsmidler og 2-ethylhexylperoxydicarbonat som polymerisationsinitiator. Efter afslutning af polymerisationen med ca. 60% monomeromdannelse genvindes uomsat monomer ved fordampning og overføring til et gasforråd. Derpå udlignes trykket mellem beholderen og modtagertanken ved åbning af ventilerne, og den vandige dispersion af polymerisat overføres fra reaktoren til modtagerbeholderen som beskrevet ovenfor. Derefter blæses der vanddamp ind i reaktoren fra toppen under et tryk på 0,5 kg/cm² (absolut tryk) ved dysen, medens uomsat gasformig monomer, der stadig resterer i reaktoren, samtidig udtømmes fra bunden af reaktoren. Hastigheden for indblæsning af vanddamp i kg pr. time pr. m² vandret tværsnitsareal i reaktoren og den lineære hastighed for vanddampindblæsningen ved dysen i meter pr. sekund varierer som angivet i tabel I.

Der udføres forsøg med den varierede hastighed og den varierede hastighed for dampindblæsning i 10 minutter, og ved afslutningen af en sådan vanddampindblæsning bestemmes koncentrationen af vinylchloridmonomer i gassen, som resterer i reaktoren, og mængden af vanddampforbrug i hvert forsøg. Resultaterne fremgår af tabel I.

Tabel I.

| Forsøg nr. | Hastighed for vanddampindblæsning kg/h/m ² | Hastighed for vanddampindblæsning m/sek. | Monomer koncentration dele pr. million | Vanddampforbrug kg |
|------------|--|---|---|-----------------------|
| 1 | 120 | 23 | 8,5 | 280 |
| 2 | 200 | 38 | 3,1 | 468 |
| 3 | 280 | 53 | 1,5 | 655 |
| 4 | 350 | 67 | 25,0 | 817 |

Den således i reaktoren indblæste vanddamp udtømmes fra dens bund ledsaget af den gasformige vinylchloridmonomer og ledes til kondensatoren, hvorfra det dannede kondensationsvand overføres til udløbstanken, og den for vanddamp befriede gasformige monomer samles i gasforrådet.

Kondensationsvandet indeholder 500-600 dele pr. million vinylchloridmonomer ifølge ovenstående forsøg.

Det i udløbstanken samlede kondensationsvand overføres til strippingdestillationskolonnen ved pumpning, hvorfra vinylchloridmonomeren befriet for vandet ledes til gasforrådet.

Det fremkomne vand analyseres for monomerindhold, og det viser sig, at monomerindholdet er under den sporbare grænse ved gaschromatografi.

Eksempel 2.

Processen i eksempel 1 gentages, blot at trykket for vanddampen er 0,15 kg/cm² absolut ved dysen. Resultaterne fremgår af tabel II.

Tabel II.

| Forsøg nr. | Hastighed for vanddampindblæsning kg/h/m ² | Hastighed for vanddampindblæsning m/sek. | Monomer koncentration dele pr. million | Vanddampforbrug kg |
|------------|--|---|---|-----------------------|
| 5 | 90 | 50 | 2,6 | 207 |
| 6 | 160 | 89 | 1,2 | 368 |
| 7 | 250 | 139 | 4,3 | 575 |
| 8 | 360 | 200 | 24,0 | 828 |

Den væsentlige fordel ved den foreliggende opfindelse er, at uomsat vinylchloridmonomer, der resterer i polymerisationsreaktoren, når denne åbnes til den omgivende atmosfære, hvilket ifølge den kendte teknik andrager 0,20 - 0,25 kg pr. 100 kg polyvinylchlorid-

5 produkt, som udledes til atmosfæren, kan genvindes næsten helt uden udslip til atmosfæren. F.eks. vil en polyvinylchloridfabrik med en kapacitet på 100.000 ton pr. år kunne genvinde 200-250 ton uomsat vinylchloridmonomer pr. år, når det antages at polymerisationsreak-

10 toren åbnes til atmosfæren ved afslutningen af hver polymerisation med henblik på inspektion. Fra dette synspunkt bidrager fremgangsmåden ifølge opfindelsen på fordelagtig måde til forbedring af monomerøkonomien og til opretholdelse af omgivelserne.

P a t e n t k r a v

1. Fremgangsmåde ved fremstilling af et polymerisat af vinylchlorid eller af en monomerblanding i hovedsagen bestående af vinylchlorid ved polymerisation i et vandigt medium i en vertikal polymerisationsreaktor, ved hvilken
5 der successivt efter afslutningen af polymerisationsreaktionen sker en udligning af trykket mellem reaktoren og en modtagertank stående i forbindelse med reaktoren, fjernelse af det meste af den uomsatte gasformige vinylchlorid fra reaktoren, overføring af den vandige dispersion af polyme-
10 risat fra reaktoren til modtagertanken og åbning af reaktoren til den omgivende atmosfære, k e n d e t e g n e t ved et yderligere trin bestående i indblæsning af vanddamp i toppen af reaktoren før åbningen af reaktoren til den omgivende atmosfære, så at uomsat gasformig monomer, som
15 stadig resterer i reaktoren, skubbes nedad og bevæges ud fra bunden af reaktoren, idet den lineære hastighed af indblæsningen af vanddamp i polymerisationsreaktoren ikke overstiger 150 meter pr. sekund, bestemt ved en indblæsnings-
dyse, og idet hastigheden for indblæsning af vanddamp i
20 polymerisationsreaktoren ikke overstiger 300 kg pr. time pr. m² horisontalt tværsnitsareal i reaktoren.

2. Fremgangsmåde ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved, at væggen i polymerisationsreaktoren opvarmes ved hjælp af varmt vand, som ledes gennem en omgivende kappe,
25 til forebyggelse af kondensation af den indblæste vanddamp på væggen overflade.

3. Fremgangsmåde ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved, at det totale rumfang af vanddamp, som blæses ind i polymerisationsreaktoren, er mindst tre gange rumfanget af
30 reaktoren.

