

(19) BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND



Patent
aufrechterhalten nach
§ 12 Abs. 3 ErstrG

(12) **PATENTSCHRIFT**

(11) **DD 276 485 B5**

(51) Int. Cl.⁵: C08F8/12
C08F218/08

DEUTSCHES PATENTAMT

Innerhalb von 3 Monaten nach Veröffentlichung der Aufrechterhaltung kann Einspruch eingelegt werden

(21) Aktenzeichen:	(22) Anmeldetag:	(44) Veröff.-tag der DD-Patentschrift:	(45) Veröff.-tag der Aufrechterhaltung:
DD C 08 F / 321 231 8	31. 10. 88	28. 02. 90	03. 02. 94

(30) Unionspriorität:
-

(72) Erfinder: Bauer, Herbert, Dipl.-Phys. Dr., Halle-Neustadt, DE; Ifland, Peter, Halle-Neustadt, DE;
Gebauer, Manfred, Dipl.-Chem. Dr., Halle-Neustadt, DE; Hofmann, Ullrich, Dipl.-Chem. Dr.,
Halle-Neustadt, DE; Meusel, Wolfgang, Dipl.-Ing., 06254 Wallendorf, DE

(73) Patentinhaber: Leuna-Werke AG, 06237 Leuna, DE

(54) Verfahren zur Steuerung der Modifizierung von Ethen-Vinylacetat-Copolymeren im quasistationären Betrieb

(56) Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht gezogene Druckschriften:
DD 252 834 A 1 DD 243 287 A 1 DD 206 900

Patentanspruch:

Verfahren zur Steuerung der Modifizierung von Ethen-Vinylacetat-Copolymeren im quasistationären Betrieb, wobei die Modifizierung unmittelbar im Anschluß an die Synthese der Copolymeren nach dem Hochdruckverfahren bzw. in einem gesonderten Nachverarbeitungsschritt, durch Umsetzung der Copolymerisate mit Lösungen von Metallalkoholaten im korrespondierenden Alkohol bei Temperaturen von 343 bis 513 K erfolgt, wobei die Plastschmelze in Extrusionsmaschinen mit der über eine Dosierpumpe zugeführten Metallalkoholatlösung reagiert, der entstehende Essigsäureester und überschüssiger Alkohol durch Vakuumentgasung entfernt und das modifizierte Copolymerisat aus dem Extruder ausgetragen werden und die relative Erhöhung der mittleren Molmasse durch Bestimmung des Schmelzindex des Extrudates festgestellt wird, dadurch gekennzeichnet, daß das Schneckendrehmoment M_d sowie der Schmelzindex SI kontinuierlich gemessen werden, der Basiswert für die Stellgröße Modifikatormengenänderung ΔY ausgehend von den Schmelzindexwerten von Hand auf den für das Erreichen des rezepturgemäßen Schmelzindex-Soll-Wertes erforderlichen Wert eingestellt wird und bei Abweichungen von diesem Wert über eine Recheneinrichtung, welche den Meßwert für M_d erfaßt, den Trendwert ΔM_d berechnet, den Regelvektor bildet, den unscharfen Steuerwert berechnet und daraus den scharfen Steuerwert ermittelt, die Ansteuerung der Modifikatordosierpumpe vorgenommen wird, wobei über Hubzahlveränderung an der Dosierpumpe die Modifikatormengenänderung erfolgt bis der Schmelzindexzielbereich wieder erreicht ist.

Hierzu 1 Seite Zeichnungen

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Steuerung der Modifizierung von Ethen-Vinylacetat-Copolymeren im quasistationären Betrieb, wobei die Copolymeren mit Lösungen von Metallalkoholaten im korrespondierenden Alkohol in der Plastschmelze umgesetzt werden.

Charakteristik des bekannten Standes der Technik

Es ist die Umsetzung von Ethen-Vinylacetat-Copolymeren mit Lösungen von Metallalkoholaten im korrespondierenden Alkohol (DD-PS 206900) bekannt. Die Modifizierung kann in Knetern, Innenmischern bzw. Extrudern durchgeführt werden. Als technologisch günstigste Varianten haben sich Extrusionsmaschinen mit Vakuumentgasung, speziell Doppelschneckenextruder, erwiesen. Die Umsetzung der Copolymerisate kann in einem getrennten Nachverarbeitungsschritt oder unmittelbar im Austragsextruder der Syntheseanlage erfolgen. Wird die Modifizierung unmittelbar im Anschluß an die Polymersynthese durchgeführt, hat es sich gemäß DD-PS 252834 als zweckmäßig erwiesen, die den Austragsextruder verlassende Mischung in ein weiteres Reaktionsgefäß zu pressen, in dem die Reaktanden intensiv vermischt werden und weiterreagieren. Im Anschluß erfolgt die Entfernung der bei der Reaktion entstehenden Substanzen einschließlich des nicht umgesetzten Alkohols durch Vakuumentgasung. Wird als Modifikator methanolische Natriummethylat-Lösung verwendet, kann die Homogenität der Endprodukte deutlich verbessert werden, wenn der Modifikator geringe Anteile an Natriumhydroxid in gelöster Form enthält (DD-PS 243287).

Allen Verfahren ist gemeinsam, daß die Rohgranulateigenschaften wie Schmelzindex, Gehalt an einpolymerisiertem Vinylacetat im Copolymeren, Gehalt an monomerem Vinylacetat und Restfeuchte selbst innerhalb einer Produktionscharge stochastisch schwanken. Dazu kommen Schwankungen des Massestromes an Rohgranulat, im wesentlichen hervorgerufen durch unterschiedliche Granulatformen, die ihren Einfluß auf die Förderkonstanz der Dosierbandwaage ausüben, und Schwankungen der Alkoholkonzentration der Modifikatorlösung. Die genannten Faktoren wirken sich dahingehend nachteilig auf den Prozeß aus, daß enge Qualitätsbereiche der Endprodukte nicht garantiert werden können bzw. ein relativ hoher Anfall an nichtstandardgerechtem Produkt in Kauf genommen werden muß.

Das bisher genutzte Verfahren, nach dem Qualitätsschwankungen aufgrund von Meßwerten des kontinuierlich gemessenen Schmelzindex durch Änderungen der Modifikatordosiermenge korrigiert werden, bringt keine Vorteile, da aufgrund der dem Prozeß und dem Meßverfahren zugehörigen Totzeit instabile Regelvorgänge auftreten.

Weitere bekannte Verfahren zur Prozeßführung, bei denen aus Kennlinien oder Modellgleichungen quantitative Regeln abgeleitet werden, haben aufgrund des erheblichen Einflusses der beim Prozeß nicht meßbaren aktuellen Werte des Eingangsproduktes, der starken Nichtlinearität der Kennlinien sowie der meßtechnikbedingten Totzeit ebenfalls unzulässige Schwankungen der Qualitätsparameter zur Folge. Aufgrund der starken Schwankungen der Rohgranulatparameter, wie z. B. Schmelzindex, Gehalt an einpolymerisiertem Vinylacetat im Copolymeren, Gehalt an monomerem Vinylacetat und Restfeuchte, der Schwankungen des Massestroms des Rohgranulats, im wesentlichen hervorgerufen durch unterschiedliche Granulatformen, die ihren Einfluß auf die Förderkonstanz der Dosierbandwaage ausüben, und der Schwankungen der Alkoholkonzentration der Modifikatorlösung ist die statische Kennlinie zwischen Modifikatordosiermenge und Drehmoment mit starker Unsicherheit behaftet und ist außerdem stark nichtlinear. Es war daher nicht möglich, Einstellwerte für einen üblichen PI-Regler zu ermitteln, die das Regelproblem mit hinreichender Genauigkeit lösen.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist die Erhöhung des Anteils an qualitätsgerechtem Produkt und die Realisierung enger Qualitätsbereiche bei der kontinuierlichen Modifizierung von Ethen-Vinylacetat-Copolymeren mit Lösungen von Metallalkoholaten im korrespondierenden Alkohol.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Aufgabe der Erfindung ist es, die Modifizierung von Ethen-Vinylacetat-Copolymeren im quasistationären Betrieb durch zielgerichtete Dosierung von Modifikatorlösung so zu steuern, daß trotz der normalerweise auftretenden stochastischen Schwankungen der Rohgranulatparameter und der Schwankungen der Konzentration der Modifikatorlösung die Einhaltung der zulässigen Qualitätsbereiche des Endprodukts garantiert und somit der Anfall von Fehlprodukten vermieden wird. Die Aufgabe wird durch ein Verfahren zur Steuerung der Modifizierung von Ethen-Vinylacetat-Copolymeren im quasistationären Betrieb, wobei die Modifizierung unmittelbar im Anschluß an die Synthese der Copolymeren nach dem Hochdruckverfahren bzw. in einem gesonderten Nachverarbeitungsschritt durch Umsetzung der Copolymerisate mit Lösungen von Metallalkoholaten im korrespondierenden Alkohol bei Temperaturen von 343 bis 513 K erfolgt, wobei die Plastschmelze in Extrusionsmaschinen mit der über eine Dosierpumpe zugeführten Metallalkoholatlösung reagiert, der entstehende Essigsäureester und überschüssiger Alkohol durch Vakuumengasung entfernt und das modifizierte Copolymerisat aus dem Extruder ausgetragen wird und die relative Erhöhung der mittleren Molmasse durch Bestimmung des Schmelzindex des Produktes festgestellt wird, gelöst, indem erfindungsgemäß das Schneckendrehmoment sowie der Schmelzindex kontinuierlich gemessen werden, der Basiswert für die Stellgröße Modifikatormengenänderung ΔY ausgehend von den Schmelzindexwerten von Hand auf den für das Erreichen des rezepturgemäßen Schmelzindex-Soll-Wertes erforderlichen Wert eingestellt wird und bei Abweichungen von diesem Wert über eine Recheneinrichtung, welche den Meßwert für M_d erfaßt, den Trendwert ΔM_d berechnet, den Regelvektor bildet, den unscharfen Steuerwert berechnet und daraus den scharfen Steuerwert ermittelt, die Ansteuerung der Modifikatordosierpumpe vorgenommen wird, wobei über Hubzahlveränderung an der Dosierpumpe die Modifikatormengenänderung erfolgt bis der Schmelzindexzielbereich wieder erreicht ist. Die Messung des Schmelzindex erfolgt kontinuierlich und der dafür erforderliche Schmelzestrom wird zweckmäßigerweise erst kurz vor der Lochplatte des Extruders abgezweigt. Je nach der Länge des verwendeten Extruders und der Art des eingesetzten Meßinstruments beträgt die Verweildauer (auch Totzeit genannt) des Massestroms zwischen der Stelle des Extruders, an dem die Modifikatorlösung mittels Dosierpumpe dosiert wird und dem Meßort 3 bis 10 Minuten. Die Modifikatormenge, die als Basiswert einzustellen ist, wird im stationären Zustand so gewählt, daß der zeitliche Mittelwert der aktuellen Schmelzindexmeßwerte mit dem in der Rezeptur vorgegebenen Soll-Wert übereinstimmt. Die im Normalbetrieb auftretenden dynamischen Änderungen des Prozesses erfordern eine laufende Korrektur der Modifikatormenge. Würde die Korrektur aufgrund der totzeitbedingten Verspätung von 3 bis 10 Minuten erfolgen, wie sie bei Benutzung des Schmelzindexmessens unvermeidlich ist, so wäre der zulässige Schmelzindexbereich nicht einhaltbar bzw. es würden Instabilitäten im zeitlichen Verlauf der Prozeßparameter auftreten. Das Schneckendrehmoment ist mit den üblichen technischen Mitteln totzeitfrei meßbar. Werden die aktuellen Meßwerte des Schneckendrehmoments und der daraus berechnete Trendverlauf des Prozesses für die laufende Korrektur des Basiswertes der Modifikatorkonzentration verwendet, so entsteht eine Regelung mit proportional-integrale Verhalten.

Überraschend wurde gefunden, daß bei Einbeziehung unscharfer verbaler Informationen, die die Prozeßerfahrung des Anlagenpersonals widerspiegeln, eine wesentliche Verbesserung der Qualität des Zielprodukts auftritt. Für die Aufstellung des Algorithmus, mit dem die Recheneinrichtung arbeitet, ist folgendermaßen vorzugehen:

- (1) Festlegung der Änderungsbereiche der Größen:
 - Schneckendrehmoment M_d
 - Schneckendrehmomenttrend ΔM_d
 - Modifikatormengenänderung ΔY
- (2) Einteilung der Änderungsbereiche der Größen M_d und ΔM_d in 3 unscharfe Klassen und der Größe ΔY in 4 unscharfe Klassen. Die Klassen werden wie folgt bezeichnet:
 - M_d -Klassen: tief
Basiswert
hoch
 - ΔM_d -Klassen: abfallend
Null
ansteigend
 - ΔY -Klassen: stark verringern
wenig verringern
wenig erhöhen
stark erhöhen.
- (3) Die Zugehörigkeit von Werten der 3 Größen zu den unscharfen Klassen wird durch sich überlappende Zugehörigkeitsfunktionen ZF beschrieben. Im konkreten Fall wird für die Zugehörigkeitsfunktion folgende Form gewählt:

$$ZF = \text{EXP} \{-(J-F)/H\}^2$$
 dabei gilt:
 - J diskrete Stützstellenvariable, für $J = 1, \dots, N$
 - F Zentralelement der Klasse
 - H Abklingparameter.
 Die Zahlenwerte für F, H, M, N sind aufgrund von Prozeßerfahrung geeignet zu wählen.

(4) Die Prozeßerfahrung wird in den folgenden heuristisch-logischen Wenn-Dann-Regeln R_1 bis R_4 fixiert:

- Regel 1: Wenn M_d hoch und ansteigend,
dann Y stark verringern
- Regel 2: Wenn $M_d =$ Basiswert und ansteigend
oder M_d hoch und $\Delta M_d =$ Null
dann Y wenig verringern
- Regel 3: Wenn $M_d =$ Basiswert und abfallend
oder M_d tief und $\Delta M_d =$ Null
dann Y wenig erhöhen
- Regel 4: Wenn M_d tief und abfallend
dann Y stark erhöhen.

In Situationen, für die keine passende Regel vorhanden ist, erfolgt keine Modifikatormengenänderung.

- (5) Die einzelnen Regeln werden als unscharfe Relationen betrachtet, deren Zugehörigkeitsfunktion ZF_R als Minimum aus den Zugehörigkeitsfunktionen der Eingangsgrößen M_d und ΔM_d und der Steuergröße ΔY ermittelt wird. Für jede der 4 Regeln besitzt die Zugehörigkeitsfunktion die Form: $ZF_R = \text{Min}[ZF_{M_d}, ZF_{\Delta M_d}, ZF_{\Delta Y}]$.
- (6) Aus der Gesamtheit der Regeln R_1, R_2, R_3 und R_4 wird der Algorithmus der unscharfen Relation gebildet, dessen Zugehörigkeitsfunktion ZF_A lautet:
 $ZF_A = \text{Max}[ZF_{R1}, ZF_{R2}, ZF_{R3}, ZF_{R4}]$.
- (7) In einer konkreten Prozeßsituation X_0 , gegeben durch jeweils einen Meßwert für M_d und für ΔM_d werden die entsprechenden Zahlenwerte aus den Funktionen $ZF_{M_d}(X_0)$ und $ZF_{\Delta M_d}(X_0)$ ermittelt, die Funktionen $ZF_R(X_0, \Delta Y_0)$ bzw. $ZF_A(X, \Delta Y)$ gebildet und daraus die Zugehörigkeitsfunktion $ZF_Y = ZF_A(X_0, \Delta Y)$ für die unscharfe Einstellung der Steuergröße ΔY ermittelt.
- (8) Als scharfer Wert der unscharfen Steuergröße wird zweckmäßigerweise der Maximalwert der Zugehörigkeitsfunktion $ZF_{\Delta Y}$ gewählt.

Die vorstehend beschriebenen Operationen werden durch eine Recheneinrichtung realisiert. Als Parameter sind die Zahlenwerte für die Änderungsbereiche der Größen M_d , ΔM_d und ΔY , sowie die Parameter der Zugehörigkeitsfunktionen dieser Größen einzugeben. Vorzugeben sind ferner die Anzahl und Art der logischen Verknüpfungen (Regeln) zwischen den Eingangsgrößen M_d , ΔM_d und der Steuergröße ΔY (siehe Beispiel 2). Bei Auftreten von dynamischen Störungen werden durch die Zugehörigkeit der Meßwerte zu den Klassen „Schneckendrehmoment tief“ bzw. „hoch“ und „Schneckendrehmomenttrend abfallend“ bzw. „ansteigend“ die verschiedenen Regeln zur Veränderung des Basiswertes der Modifikatormenge aktiviert. Der Steuereingriff wird dabei solange weiter vergrößert, bis das Schneckendrehmoment wieder im Basisbereich und der Trend des Schneckendrehmoments wieder im Nullbereich sind. Entsprechend dem erfindungsgemäßen Verfahren können damit Zielprodukte mit engen Qualitätsbereichen hergestellt werden, der Anteil an qualitätsgerechtem Produkt beträgt im Normalbetrieb, d. h. wenn keine ausrüstungsbedingten Störungen auftreten, 100%.

Ausführungsbeispiele

Beispiel 1 (Vergleichsbeispiel)

Modifikatordosierung von Hand durch das Anlagenpersonal zur Kompensation sporadischer Störungen (Abb. 1)

Verwendet wird ein Doppelschneckenextruder mit 2stufiger-Vakuumentgasung bei Heizzonentemperaturen von 393 bis 463 K. Eingangsprüfung ist ein Ethylen-Vinylacetat-Copolymeres mit einem Vinylacetatgehalt von 23 Masseanteilen in %. Die Modifizierung soll durch Dosierung einer methanolischen Natrium-Methylat-Lösung, die 9 Masseanteile in % Natrium enthält, mittels einer 2stufigen Kolbendosierpumpe zu einem Zielprodukt führen, das im Schmelzindexbereich $SI = 15$ bis 35 dg/min liegt. Aufgrund von Schwankungen des von der Schnecke geförderten Durchsatzes des Eingangsprüfunges durch den Extruder im Bereich $m' = 35$ bis 40 kg/h und durch Schwankungen des Schmelzindex des Eingangsprüfunges im Bereich $SI = 145$ bis 178 dg/min (gemessen bei 463 K) muß die Basiseinstellung der Modifikatordosiermenge im Bereich $21/h \pm 10\%$ von Hand variiert werden. Es treten dabei in dem 24stündigen Versuchszeitraum Schmelzindexschwankungen im Bereich 10 bis 60 dg/min auf, wobei der Anteil an Zielprodukt 91% beträgt.

Beispiel 2 Modifikatordosierung erfindungsgemäß (Abb. 2)

In der Anlage gemäß Beispiel 1 gelten für die Steuerung die folgenden Aussagen: Die Totzeit der SI-Messung beträgt 360 s, die Drehmomentmessung besitzt eine Verzögerung von 60 s, die Abtastzeit der Messungen beträgt 10 s, der Drehmomenttrend wird aus der Differenz von 2 aufeinanderfolgenden Meßwerten ermittelt. Die Hubzahländerung wird im Zyklus von 60 s aktualisiert. Von Hand wird eine Hublänge von 16 mm als Basiswert eingestellt.

Die Hubzahl liegt bei $65,5 \text{ min}^{-1}$, der Regelbereich beträgt $\pm 10\%$. Der Algorithmus wird auf einem Mikrorechner MC 80 realisiert; als Parameter werden verwendet für:

- Drehmoment M_d Änderungsbereich 35 bis 55%
 $M = 1$ $N = 20$
 $F = 5/10/15$
 $H = 3/3/3$
- Drehmomenttrend ΔM_d Änderungsbereich $\pm 4\%$
 $M = 1$ $N = 20$
 $F = 5/10/15$
 $H = 3/3/3$

– Modifikatormengenänderung ΔY Änderungsbereich –10 bis +10 ml/h/min

M = 1 N = 21

F = 4/8/12/16

H = 3/3/3/3

Durch die erfindungsgemäße Arbeitsweise erfolgen häufigere Änderungen der Modifikatordosiermenge als im Beispiel 1. Die Schwankungen des Drehmoments verringern sich damit auf $\pm 0,75\%$, das entspricht SI-Schwankungen von $\pm 3 \text{ dg/min}$. Im 24stündigen Versuchszeitraum wurde damit immer im zulässigen Bereich gearbeitet, so daß 100% Zielprodukt erhalten wurden.

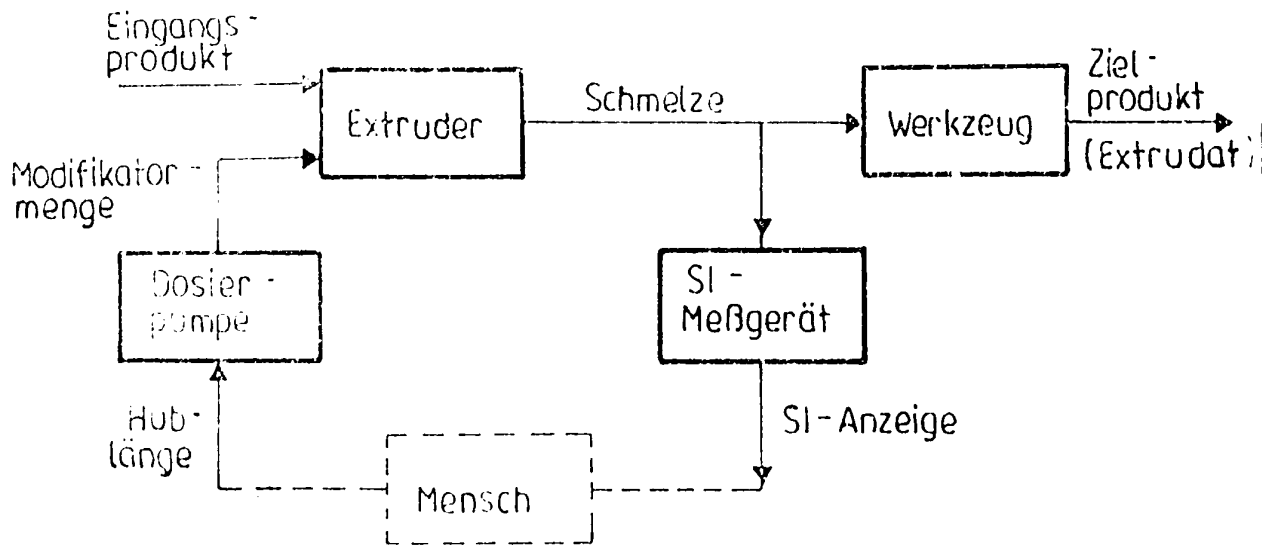


Abb. 1 : Modifikatordosierung von Hand

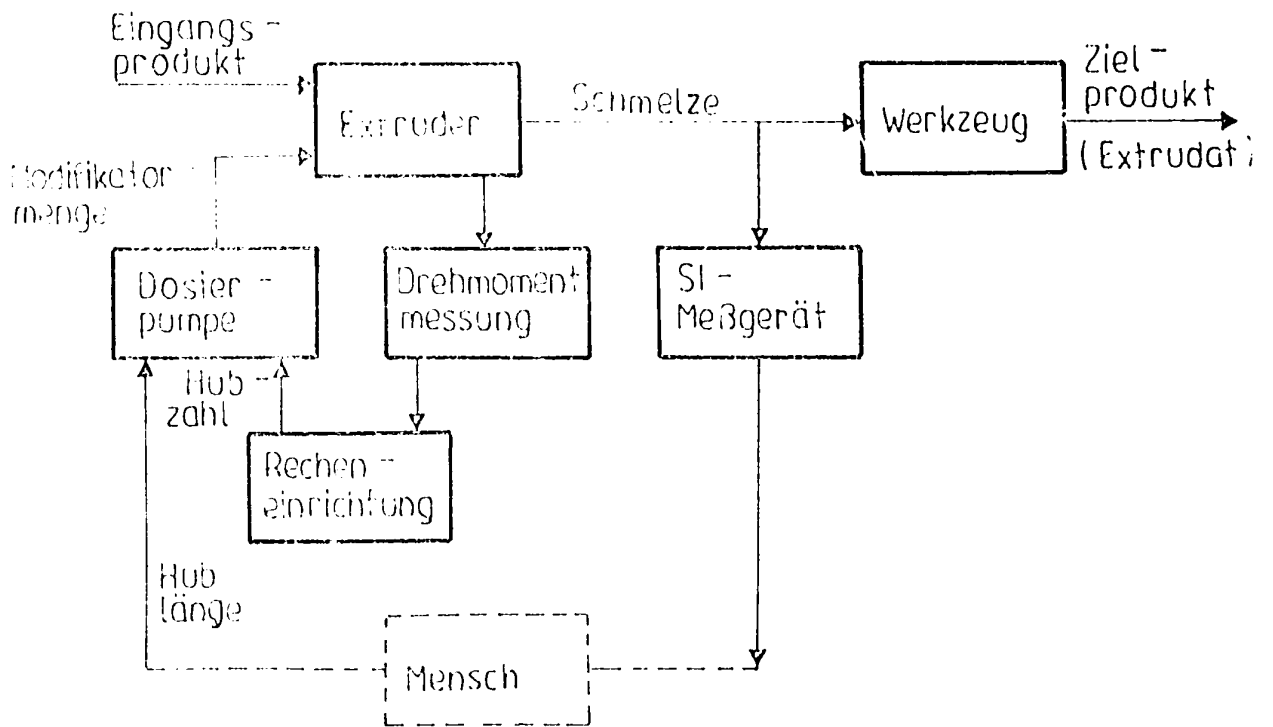


Abb. 2 : Modifikatordosierung erfindungsgemäß