



Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 5 Absatz 1 des Änderungsgesetzes
zum Patentgesetz

ISSN 0433-6461

(11)

1578 05

Int.Cl.³ 3(51) C 08 F 2/18

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) WP C 08 F/ 2191 92

(22) 21.02.80

(44) 08.12.82

- (71) VEB CHEMISCHE WERKE BUNA, SCHKOPAU;DD;
(72) THOMAS, KLAUS-PETER,DR. DIPL.-ING.;TEICHERT, LUTZ,DIPL.-ING.;
WEISENBORN, KLAUS-DIETER,DR. DIPL.-CHEM.;MUSICK, JANINE,DR. DIPL.-ING.;DD;
MARTIN, HELMUT;DD;
(73) siehe (72)
(74) WERNER KUNZE, KOMBINAT VEB CHEMISCHE WERKE BUNA, 4212 SCHKOPAU

(54) VERFAHREN ZUR VERMEIDUNG VON POLYMERANSATZEN IN RUECKFLUSSKUEHLERN

(57)Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Vermeidung von Polymerisationsansätzen in Rückflußkühlern bei der radikalisch initiierten Polymerisation von Vinylmonomeren in Trägerphase, wobei die Abfuhrung des gesamten oder eines Teiles der entstehenden Polymerisationswärme mittels senkrecht, außerhalb des Polymerisationsreaktors angeordnetem und ständig mit dem Gasraum in Verbindung stehendem im Gegenstrom betriebenen Rückflußkühler erfolgt. Das Verfahren ist dadurch gekennzeichnet, daß im isothermen Polymerisationsabschnitt flüssiges Monomeres mit einer Temperatur von 263 K bis 298 K während einer Zeitdauer von 5 bis 60 Minuten auf den oberen Rohrboden des Rückflußkühlers aufgegeben wird. Die eingesetzte Monomerenmenge entspricht dabei dem 3- bis 10fachen des Rohrvolumens des Rückflußkühlers. Hauptanwendungsgebiet ist die Vinylchloridpolymerisation nach dem Suspensionsverfahren, bei der zur Reaktionswärmeabfuhrung Rückflußkühler eingesetzt werden. Die bevorzugte Anwendung des Verfahrens ist dabei dadurch gekennzeichnet, daß Vinylchlorid mit einer Temperatur von 278 K bis 283 K in einer Menge, die dem 3 - bis 5fachen des Rohrvolumens des Rückflußkühlers entspricht, innerhalb von 30 Minuten eingespeist wird, wobei die Einspeisung eine Stunde vor Druckabfall beginnt. Die Anwendung des Verfahrens führt zu einer wesentlichen Verringerung der Schalenansatzbildung in den Kondensationsrohren des Rückflußkühlers.

219192

Titel der Erfindung

Verfahren zur Vermeidung von Polymeransätzen in
Rückflußkühlern

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Vermeidung von Polymeransätzen in Rückflußkühlern bei der radikalisch initiierten Polymerisation von Vinylmonomeren. Sie ist besonders für die Anwendung der Kondensationskühlung bei der Suspensionspolymerisation von Vinylchlorid geeignet.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Die Wärmeabführung bei der diskontinuierlichen Suspensionspolymerisation von Vinylchlorid kann, wie bekannt, durch Kondensation der Monomerdämpfe und

Rückführung des Kondensats in die Reaktionsmasse verbessert werden, womit gleichzeitig eine Erhöhung der Reaktorkapazität erzielt wird.

Die bevorzugte Ausführungsform zur Durchführung des Verfahrens ist der über einen Stutzen mit dem Gasraum des Reaktors in Verbindung stehende, senkrecht angeordnete Röhrenbündelwärmeübertrager, dessen Kühlrohre vom Kühlmedium, in der Regel Wasser, umströmt werden und in deren Innerem die Kondensation der Monomerdämpfe stattfindet.

Der Einsatz eines solchen Wärmeübertragers, im folgenden als Rückflußkühler (RFK) bezeichnet, ist jedoch in technisch und ökonomisch befriedigender Weise nur dann möglich, wenn wirksame Maßnahmen gegen Polymeransätze an den monomerseitigen Kühlrohrflächen getroffen werden. Unterläßt man derartige Maßnahmen, tritt erfahrungsgemäß nach ein bis zwei Polymerisationszyklen eine starke Polymerisatablagerung auf, die den Rückflußkühler völlig unwirksam macht. Die in diesem Falle erforderliche Reinigung ist äußerst zeitraubend und kostspielig.

In BRD-OS 1 964 213 wurde deshalb bereits vorgeschlagen, durch einmalige oder stetige Einspeisung von Antischaummittel in die Reaktionsmasse die Schaumbildung im Polymerisationsreaktor zu unterdrücken, um damit der Polymerisatansatzbildung im Rückflußkühler entgegenzuwirken.

Die Einspeisung von Entschäumer in die Reaktionsmasse ist jedoch nicht bei allen PVC-Rezepturen ohne negative Folgen auf die Produktqualität möglich. Sie verursacht

außerdem erhöhten Bedienungs- und Apparateaufwand und verursacht zusätzliche Materialkosten.

In den BRD OS 2 117 084 und OS 2 044 259 wird vorgeschlagen, die mit dem Monomeren in Berührung kommenden inneren Wandflächen von PVC-Reaktoren mit einer Reihe von Substanzen zu behandeln, um sie so von Polymerisationsansätzen frei zu halten. Ein Nachteil dieses Verfahrens ist die geringe Beständigkeit der vorgeschlagenen Imprägnierungen, die eine Wiederholung der Behandlung in kurzen Zeitabständen erforderlich macht.

Weiterhin ist entsprechend BRD-OS 2 120 947 bekannt, den Polymerisationsinitiator erst nach der Beendigung des Aufschäumens der Reaktionsmasse in den Reaktor einzuspeisen, um so den Transport von Initiator in den Rückflußkühler durch den Schaum zu verhindern. Die Eindosierung des chemisch instabilen Initiators in die zu diesem Zeitpunkt bei Polymerisationsdruck und Polymerisationstemperatur vorliegende Reaktionsmasse erfordert einen hohen sicherheitstechnischen Aufwand. Als weiterer Nachteil ist bei dieser Arbeitsweise anzusehen, daß die Verteilung des Initiators auf die Monomertröpfchen nicht gleichmäßig erfolgt, so daß es zu Inhomogenitäten im Endprodukt kommt.

Nach BRD-OS 2 305 211 und BRD-OS 2 458 024 ist vorgesehen, eine geringere als der Rezeptur entsprechende Wassermenge vorzulegen und den Rest, d. h. 10 bis 45 %, stetig in den Rückflußkühler einzuspeisen, bzw. die vom Gasraum des Polymerisationsreaktors in den Rückflußkühler aufsteigenden Brüden vor ihrem Eintritt in den Rückflußkühler mit dem eingespeisten Wasser zu besprühen, wobei im letzten Falle ein Zusatz von Ent-

schäumer die Wirkung verbessern soll. Der Einsatz von Wasser zur Spülung der Kondensationsrohre ist wenig effektiv, da die bei der radikalischen Polymerisation von Vinylchlorid eingesetzten Initiatoren nahezu wasserunlöslich sind.

Diese Lösung erfordert außerdem, daß die gesamte während der Polymerisation über den Rückflußkühler einzuspeisende Wassermenge zuvor auf ein Druckniveau zu bringen ist, das über dem Reaktorinnendruck liegt. (Dieser beträgt beispielsweise bei 55 °C 8,7 bar und bei 60 °C 9,7 bar!) Besonders bei einer größeren Anzahl von parallel betriebenen kleineren Reaktoren oder Großreaktoren ist man deshalb aus energetischen und apparativen Gründen bestrebt, einen möglichst großen Anteil des benötigten Wassers drucklos im Reaktor vorzulegen.

Eine weitere Methode zur Verringerung der Polymerisationsabscheidungen in den Kondensationsrohren besteht nach BRD-OS 2 307 012 darin, den Rohrboden des Rückflußkühlers ohne Zwischenverbindung bündig mit der Reaktorhaube abschließen zu lassen. Dies erfordert einen hohen fertigungstechnischen Aufwand und kann das Problem der Polymerisatablagerung in den Kühlrohren nicht zuverlässig lösen.

Die in DDR-AP 88 400 vorgeschlagene Lösung sieht vor, den Rückflußkühler nur so lange mit dem Gasraum des Reaktors in Verbindung zu bringen, wie Wärme über ihn abgeführt werden soll. Die technische Ausführung erfordert jedoch Absperrorgane in der Verbindungsleitung zum Rückflußkühler, die ihrerseits Ansatzpunkte für Polymerablagerungen darstellen und den Instandhaltungssowie Reinigungsaufwand der Anlage erhöhen.

Nach DDR-Patent 136 143 werden Polymerisatablagerungen in den Kondensationsrohren dadurch verhindert, daß der Rückflußkühler während seiner gesamten Arbeitsphase mit einer konstanten Kühlleistung so betrieben wird, daß am unteren Austritt der Kondensatorrohre eine auf den benetzten Umfang der Rohre bezogene Kondensatbelastung von 300 bis 600 kg/m.h und im engsten Querschnitt einer Vorabscheidezone eine Berieselungsdichte von 10 bis 20 t/m² . h gewährleistet ist. Die Anwendung dieser Lösung führt dazu, daß im praktischen Fall das Verhältnis der von Rückflußkühler und Mantel abgeführten Wärmemengen ständig geändert wird, was durch die Veränderung der Temperatur im Reaktormantel bewirkt wird. Da die Manteltemperatur bekannterweise einen Einfluß auf die Schalenbildung im Reaktor ausübt, können dadurch Schwierigkeiten entstehen, die einer umfassenden Anwendung der in der DDR-Patentschrift 136 143 vorgeschlagenen Lösung entgegensteht. Der Überwindung dieser Schwierigkeiten durch Anpassung der eingesetzten Initiatorsysteme sind durch die Erfordernisse der Produktqualität und der Ökonomie des Verfahrens Grenzen gesetzt. Die Anwendung dieses Verfahrens ist z. B. nicht möglich, wenn die Reaktionstemperatur mit dem Rückflußkühler gemäß den Verfahren nach BRD-AS 1 495 145 und BRD-PS 1 520 609 geregelt werden soll.

Ziel der Erfindung

Die Erfindung zielt darauf ab, Polymerisatablagerungen in den Kühlrohren von Rückflußkühlern, unabhängig von deren Betriebsweise, zu unterbinden, um damit sowohl den Aufwand für die Reinigung sowie die Stillstandszeiten der mit ihnen ausgerüsteten Polymerisationsreaktoren zu verringern, als auch ständig die

maximale Kühlkapazität des Rückflußkühlers während der Polymerisation bereitstellen zu können, so daß ihr ökonomischer Einsatz gewährleistet wird, keine Forderungen an die verwendeten Rezepturen erhoben werden müssen und dabei im Vergleich zu den bereits bekannten Verfahren eine Erweiterung des Anwendungsgebietes der Rückflußkühlung erreicht wird.

Darlegung des Wesens der Erfindung

- Die technische Aufgabe

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Vermeidung von Polymeransätzen in Rückflußkühlern bei der radikalisch initiierten Polymerisation von Vinylmonomeren in Trägerphase zu entwickeln, bei dem sich keine Auswirkungen auf die Qualität des Endproduktes ergeben und das ohne Einschränkung der Rezepturen und Betriebsweise des Rückflußkühlers anzuwenden ist.

- Die Merkmale der Erfindung

Erfindungsgemäß wird diese Aufgabe gelöst, indem der im Gegenstrom betriebene Rückflußkühler während der Polymerisation kurzzeitig vom oberen Rohrboden her mit flüssigem Vinylchlorid beaufschlagt wird, wobei die Einspeisung des Vinylchlorids im isothermen Abschnitt der Polymerisation in einem Zeitraum von 5 bis 60 Minuten erfolgt, die eingespeiste Monomermenge dem 3 bis 5-fachen des Rohrvolumens des Rückflußkühlers entspricht und die Temperatur des Vinylchlorids 263 K bis 298 K beträgt.

Als bevorzugte Variante zeigt sich die Verwendung einer Temperatur des einzuspeisenden Monomeren von 278 K bis 283 K und einer Zeitdauer für die Einspeisung von 5 bis 30 Minuten. Als günstigster Zeitpunkt für die Einspeisung des Monomeren ist 60 Minuten vor dem Druckabfall anzusetzen.

Entgegen den bekannten Verfahren wird durch das Einspeisen von flüssigem Monomeren in den Rückflußkühler die örtliche Monomerkonzentration stark erhöht, wodurch eine Voraussetzung für die verstärkte Ansatzbildung erfüllt ist und demzufolge ein Reinigungseffekt von vornherein nicht zu erwarten ist.

Der bei Anwendung des erfindungsgemäßen Verfahrens in den Rohren des Rückflußkühlers zu verzeichnende hohe Reinigungseffekt ist auch durch die Spülwirkung des eingesetzten Monomeren allein nicht erklärbar und deshalb für den Fachmann überraschend.

Damit ist bei Anwendung des erfindungsgemäßen Verfahrens die Voraussetzung für den wirtschaftlich vertretbaren Einsatz der Rückflußkühlung bei der Herstellung von Suspensions-PVC gegeben.

Beispiel 1

Ein großtechnischer Druckautoklav mit 25 m³ Fassungsvermögen wurde in drucklosem Zustand mit 11,6 m³ entmineralisiertem Wasser, 10,0 kg Dispergator, 11 kg Zusatzstoff A (ungesättigte Fettsäure) und 5,0 kg Initiator Mischung beschickt. Nach dem Verschließen und der abschließenden Evakuierung des Autoklaven wurden 6 m³ flüssiges Vinylchlorid eindosiert. Im Anschluß daran wurde der Rührer eingeschaltet und die Reaktionsmasse über den kombinierten Heiz-Kühlmantel auf die Reaktionssolltemperatur von 329 K aufgeheizt.

Der Autoklav war mit einem als Rückflußkühler dienenden Rohrbündelwärmeübertrager mit 55 Rohren NW 32 einer Länge von 2 m und einer Wärmetauscherfläche von $12,25 \text{ m}^2$ ausgerüstet.

Während der Polymerisationszeit wurde über den Rückflußkühler ein Wärmestrom von 0 bis 500 MJ/h abgeführt. Zur Kontrolle der Polymerisatablagerungen im Rückflußkühler wurde während jedes Polymerisationszyklus der Wärmedurchgangskoeffizient mit Hilfe eines Prozeßrechners im Echtzeitbetrieb ermittelt.

Im Verlauf von 10 Polymerisationszyklen verringerte sich der Wärmedurchgangskoeffizient von 348 auf $116 \text{ W/m}^2 \cdot \text{K}$, d. h. um ca. 67 %.

Beispiel 2

Im Unterschied zu Beispiel 1 wurde der Rückflußkühler im Verlaufe von 10 Polymerisationszyklen zwischen den Zeitpunkten "Sollwert erreicht" und "Druckabfall" innerhalb von 4 Stunden stetig mit einer VC-Menge von 125 l/h gespült. Die Zugabe erfolgte oberhalb des oberen Rohrbodens des Rückflußkühlers. Es war kein Unterschied zu Beispiel 1 festzustellen.

Beispiel 3

Im Unterschied zu Beispiel 2 wurden in jedem Polymerisationszyklus 500 l Vinylchlorid mit einer Temperatur von 288 K in einem Zeitraum von 10 Minuten eingespeist. Diese Eindosierung erfolgte 1 bis 2 Stunden vor Einsetzen des Druckabfalls. Bei Beginn der VC-Beaufschlagung verringerte sich der Druck im Rückflußkühler schlagartig von 0,908 MPa auf 0,4 MPa. Etwa 3 Minuten nach Ende der VC-Einspeisung hatte der

Druck wieder den Ausgangswert von 0,908 MPa erreicht. Die Temperatur der Reaktionsmasse änderte sich durch die Vinylchloridzugabe nicht merklich.

Nach 10 Chargen hatte sich die Wärmedurchgangszahl von 348 auf $331 \text{ W/m}^2 \cdot \text{K}$ verringert. Bei Besichtigung der Kühlrohre konnte auf einigen Rohren nur ein dünner Polymerfilm festgestellt werden.

Der Rückflußkühler wurde ohne zwischenzeitliche Reinigung über weitere 45 Polymerisationszyklen betrieben. Am Ende wurde eine Wärmedurchgangszahl von $241 \text{ W/m}^2 \cdot \text{K}$ ermittelt.

Beispiel 4

Im Unterschied zu Beispiel 3 wurde Vinylchlorid mit einer Temperatur von 303 K verwendet. Dabei sank beim Einspeisen der Druck kurzzeitig von 0,908 MPa auf 0,55 MPa. Nach 10 Polymerisationszyklen betrug der Wärmedurchgangskoeffizient $290 \text{ W/m}^2 \cdot \text{K}$. Nach weiteren 25 Polymerisationsansätzen mußten die Versuche abgebrochen und die Kondensationsrohre gereinigt werden. Die Wärmedurchgangszahl betrug ca. $120 \text{ W/m}^2 \cdot \text{K}$.

Erfindungsanspruch

1. Verfahren zur Vermeidung von Polymerisatansätzen in Rückflußkühlern bei der radikalisch initiierten Polymerisation von Vinylmonomeren in Trägerphase, wobei die Abführung der gesamten oder eines Teiles der entstehenden Polymerisationswärme mittels senkrecht, außerhalb des Polymerisationsreaktors angeordnetem und ständig mit dem Gasraum des Reaktors in Verbindung stehendem, im Gegenstrom betriebenen Rückflußkühler erfolgt, gekennzeichnet dadurch, daß im isothermen Abschnitt der Polymerisation flüssiges Monomeres mit einer Temperatur von 263 K bis 298 K, vorzugsweise 278 K bis 283 K, während einer Zeitdauer von 5 bis 60 Minuten, vorzugsweise 5 bis 30 Minuten, auf den oberen Rohrboden des Rückflußkühlers aufgegeben wird, wobei die eingesetzte Monomermenge dem 3- bis 10fachen, vorzugsweise dem 3- bis 5fachen, des Rohrvolumens des Rückflußkühlers entspricht.
2. Verfahren nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß mit der Einspeisung des Monomeren 60 Minuten vor Druckabfall begonnen wird.