



(12) Ausschließungspatent

(11) DD 295 387 A5

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1
Patentgesetz der DDR
vom 27. 10. 1983

in Übereinstimmung mit den entsprechenden
Festlegungen im Einigungsvertrag

5(51) C 08 F 210/02

DEUTSCHES PATENTAMT

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) DD C 08 F / 344 054 6 (22) 17. 09. 90 (44) 31. 10. 91

(71) siehe (73)

(72) Richter, Günter, Dr. Dipl.-Chem.; Schwerdtfeger, Burkhard, Dipl.-Ing.; Bucka, Hartmut, Dipl.-Ing.; Gaksch, Helmut, Dipl.-Chem.; Gehrmann, Klaus, Dr. Dipl.-Phys.; Woidschützke, Karl-Heinz; Zaubitzer, Bernd, Dipl.-Ing.; Klemm, Gero; Berger, Wolfgang, Dipl.-Ing., DE

(73) Leuna-Werke AG, O - 4220 Leuna 3, DE

(54) Verfahren zur Speicherung comonomerhaltigen Gases bei der Hochdruckcopolymerisation

(55) Gasspeicherung; Hochdruckpolymerisation; Ethen; Vinylacetat; Reaktordruckabsenkung; Puffervolumen; Vinylacetatkonzentration; Kompression; Zwischendrucksystem

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Speicherung comonomerhaltiger Gase, die bei der Druckabsenkung des Reaktionssystems der Hochdruckpolymerisation von Ethen mit Vinylacetat auf das Druckniveau des Zwischendrucksystems freigesetzt werden. Durch Nutzung eines Zwischendrucksystems, das in Bereiche gleichen Druckes mit geringer und hoher Vinylacetatkonzentration unterteilt ist und Einsatz eines Puffervolumens im Bereich mit geringer Vinylacetatkonzentration wird durch Verdrängung einer äquivalenten Gasmenge mit geringer Vinylacetatkonzentration aus dem Puffervolumen das bei Druckabsenkungen des Reaktionssystems frei werdende Gasgemisch mit hohem Vinylacetatgehalt vollständig im Zwischendrucksystem zurückgehalten, wodurch beim Erhöhen des Druckes im Reaktionssystem die dafür benötigte Gasmenge sofort mit der ursprünglichen Konzentration zur Verfügung steht und die Entspannung von Gasanteilen mit hohem Vinylacetatgehalt in die bei niedrigeren Drücken arbeitenden Kompressionsstufen verhindert wird. Dadurch werden Störungen im Kompressionsbereich vermieden.

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Speicherung comonomerhaltigen Gases bei der Hochdruckcopolymerisation von Ethen mit Vinylacetat bei Drücken von 50 bis 400 MPa und Temperaturen von 373 bis 673 K, **dadurch gekennzeichnet**, daß die bei der teilweisen oder vollständigen Entspannung des Reaktors freiwerdenden Gasmengen mit Vinylacetatanteilen von 5 bis 50 Masseanteilen in % unter Verdrängung einer äquivalenten Gasmenge mit einem Vinylacetatgehalt von weniger als 5 Masseanteilen in % aus einem eine Pfropfenströmung realisierenden Puffervolumen vollständig vom Zwischendrucksystem, das aus einem Frischgas mit Vinylacetatgehalten < 5 Masseanteile in % und einem Zwischendruckrückgas mit Vinylacetatgehalten von 5 bis 50 Masseanteilen in % enthaltenden Teilbereich gleichen Druckes besteht, aufgenommen und bei der Wiederinbetriebnahme des Reaktors diesem das im Puffervolumen gespeicherte Gasgemisch mit hohem Vinylacetatgehalt wieder zugeführt wird, wobei die Speicherung im Puffervolumen, das im Zwischendrucksystem unmittelbar vor der Frischgaseinbindung in den Zwischendruckrückgasweg eingebaut ist und im Normalbetrieb ausschließlich von Frischgas durchströmt wird, unter Umkehr der Strömungsrichtung erfolgt.
2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß synchron mit der Druckabsenkung des Reaktors der Systemdruck des Zwischendrucksystems auf das 1- bis 2fache, vorzugsweise das 1- bis 1,6fache des Systemdruckes im Normalbetrieb angehoben wird und eine Teilmenge von Frischgas mit einem Vinylacetatgehalt < 5 Masseanteile in %, die 50 bis 100% der aus dem Reaktor freigesetzten Gasmenge entspricht, aus dem Zwischendrucksystem verdrängt wird.

Hierzu 1 Seite Zeichnung

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Speicherung von Gasmengen mit höherem Comonomergehalt, die bei der radikalischen Copolymerisation von Ethen mit Vinylacetat bei Drücken oberhalb 100 MPa bei technisch und technologisch bedingten Absenkungen des Reaktordruckes auf das Niveau des Zwischendruckrückgasweges von 10 bis 40 MPa frei werden und deren Rückführung in das Reaktionssystem bei der Wiederinbetriebnahme des Reaktors.

Charakteristik des bekannten Standes der Technik

Es ist bekannt, die Homo- und Copolymerisation von Ethen bei Temperaturen von 373 bis 673 K und Drücken von 50 bis 400 MPa unter Verwendung von radikalbildenden Initiatoren, insbesondere von Peroxiverbindungen und/oder Sauerstoff, ggf. in Anwesenheit kettenlängenregelnder Substanzen, in gerührten Autoklav- oder Rohrreaktoren durchzuführen, das entstehende Polymere durch zweistufige Abscheidung zunächst durch Entspannung des Reaktionsgemisches auf einen Druck von 10 bis 40 MPa in einen Zwischendruckproduktabscheider und nachfolgende Entspannung auf einen Druck von 0 bis 1 MPa in einen Niederdruckproduktabscheider vom nicht umgesetzten Monomeren bzw. Comonomeren abzutrennen und das in den Abscheidern ausgasende, nicht umgesetzte Monomergemisch im Kreislauf über die den Abscheidern zugeordneten sogenannten Zwischendruckrückgas- und Niederdruckrückgaskreisläufe erneut über die Kompression dem Reaktor zuzuführen (Ullmanns Encyclopädie der technischen Chemie, Bd. 19 S. 167 ff., 4. Auflage, Verlag Chemie GmbH Weinheim 1980).

Insbesondere bei der Herstellung von Ethencopolymeren, wie z. B. von Ethen-Vinylacetat-Copolymeren, treten dabei im Vergleich zur Ethenhomopolymerisation eine Reihe zusätzlicher Probleme auf.

Diese resultieren in erster Linie daraus, daß das Comonomergemisch Ethen/Vinylacetat bei Drücken unterhalb 11 MPa zur Entmischung neigt. Je nach Druck- und Temperaturbedingungen und der Gemischzusammensetzung kondensieren unterschiedliche Mengen flüssigen Vinylacetates aus (Berichte der Bunsengesellschaft 79 [1975] 5 S. 412 ff.).

Es ist deshalb erforderlich, um Störungen oder Schädigungen an den Kompressoren zu vermeiden, den Vinylacetatgehalt in dem den Kompressoren zugeführten Ethen/Vinylacetatgemisch so weit abzusenken, daß unter den Druck- und Temperaturbedingungen der einzelnen Kompressionsstufen bei der Niederdruckrückgaskompression im Vordruckkompressor und nach Vermischung des Niederdruckrückgases mit dem Frischethen bei der Frischgaskompression im Zwischendruckkompressor keine Entmischungsvorgänge auftreten.

In der Praxis sind deshalb eine Reihe von Verfahren bekanntgeworden, bei denen durch eine spezielle Gestaltung der Kühl- und Abscheidebedingungen in den unter niedrigen Drücken arbeitenden Rückgassystemen eine fast vollständige Abtrennung des Vinylacetates aus dem Niederdruckrückgas bzw. die Absenkung des Vinylacetatgehaltes im Niederdruckrückgas auf einen so niedrigen Wert gewährleistet wird, daß es bei der nachfolgenden Kompression nicht zum Auskondensieren des im Gemisch enthaltenen Vinylacetates kommt (DE-OS 2802866, DE-OS 2854151, DD-PS 260399, DD-PS 260502).

Eine weitere Möglichkeit, daß Gasanteile mit hohem Vinylacetatgehalt in den Kompressionsbereich gelangen, resultiert daraus, daß bei der Herstellung von Copolymeren mit Vinylacetatgehalten > 20 Masseanteile in % infolge der notwendigen mildereren Reaktionsbedingungen und der damit verbundenen niedrigeren Umsätze im Reaktor der Regelbereich des Zwischendruckkompressors nicht mehr ausreicht und infolge einer zu hohen Förderleistung ständig ein Gasanteil vom Zwischendruckniveau von 10 bis 40 MPa auf das Saugdruckniveau des Kompressors von 0,5 bis 2,5 MPa rückentspannt werden muß.

Die daraus resultierenden Probleme werden durch Rückentspannung von Frischgas mit niedrigem Vinylacetatgehalt vor der Vermischung des komprimierten Frischgases mit dem einen höheren Vinylacetatanteil enthaltendem Zwischendruckrückgas gelöst (DD 151071).

Die genannten Lösungen gestatten den Normalbetrieb der Copolymerisation von Ethen mit bis zu 50 Masseanteilen in % Vinylacetat im Reaktionsgemisch durchzuführen, ohne daß in den Kompressionsstufen Vinylacetatkonzentrationen auftreten, die ein Auskondensieren bewirken, d. h. die Vinylacetatkonzentration wird durch die genannten Maßnahmen zuverlässig auf einem für die Kompression benötigten niedrigen Niveau von < 4 Masseanteile in % Vinylacetat gehalten.

Verbleibender Nachteil dieser Lösungen ist jedoch, daß sie den Bereich der Kompression nicht in jedem Betriebsfall zuverlässig vor zu hohen Vinylacetatgehalten im Gasgemisch schützen. Speziell bei technisch und technologisch bedingten Absenkungen des Reaktordruckes von > 150 MPa auf das Niveau des Zwischendruckrückgasweges von 10 bis 40 MPa strömen innerhalb eines kurzen Zeitraumes beträchtliche Gasmengen mit hohem Vinylacetatgehalt in das Zwischendruckrückgassystem ein und führen hier zu einem Druckanstieg.

Zur Vermeidung eines unerwünschten Druckanstieges müssen diese Gasmengen über eine Zwischendruckregelung in ein Speichersystem, wie es in der DD-PS 150315 beschrieben ist, oder in das Niederdruckrückgassystem entspannt werden. In jedem Fall treten dabei stochastisch größere Gasmengen mit höherem Vinylacetatgehalt in diese Systeme ein.

Da das Niederdruckrückgassystem mit ökonomisch vertretbarem Aufwand aber nur für die Aufarbeitung der im Normalbetrieb durchzusetzenden Gasmengen ausgelegt werden kann, wird das Vinylacetat in diesen Fällen nur unzureichend aus dem Gasgemisch entfernt und es gelangt Gas mit unzulässig hohem Vinylacetatgehalt zur Saugseite des Vordruckkompressors.

Analog verhält es sich bei der Entspannung vinylacetatreicher Gasmengen über ein Speichersystem gemäß der DD-PS 150315. In diesem Fall gelangen Gasanteile mit zu hohem Vinylacetatgehalt auf die Saugseite des Zwischendruckkompressors.

In beiden Fällen kommt es zum Auskondensieren von Vinylacetat in den Kühlern der Kompressionsstufen, wodurch Schäden bzw. Störungen an den Kompressoren auftreten können.

So kommt es z. B. zur Bildung von Polyvinylacetat, das zu Verklebungen der Kompressorenventile und Verringerung der Strömungsquerschnitte führt, die eine Abstellung und Reinigung erforderlich machen.

Das Austreten größerer Mengen vinylacetatreichen Gases aus dem Zwischendruckrückgassystem in ein Speichersystem geringeren Druckes oder in das Niederdruckrückgassystem führt neben der Schädigung des Zwischen- und/oder Vordruckkompressors zu einem nur schwer erfaßbaren Vinylacetatverlust im Zwischendruckrückgassystem, wodurch es bei der erneuten Inbetriebnahme des Reaktors bzw. beim Erhöhen des Reaktordruckes zu Vinylacetat-Unterkonzentrationen kommt, die die vorübergehende Erzeugung qualitätsgeminderter Polymerisate zur Folge haben.

Diese Nachteile können mit den bekannten technisch-technologischen Lösungen nicht verhindert werden bzw. erfordern zum Schutze des Zwischendruck- und Vordruckkompressors eine nicht vertretbare Überdimensionierung des Niederdruckrückgassystems und Kondensations- und Abscheideausrüstungen im Speichersystem mit sehr hohen Betriebskosten sowie eine zeitaufwendige, nur unvollständig beherrschbare Überdosierung von Vinylacetat in das Zwischendruckrückgassystem vor der Druckerhöhung im Reaktor.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist es, bei der Hochdruckcopolymerisation von Ethen und Vinylacetat zu vermeiden, daß bei Reaktordruckabsenkungen bzw. Reaktorabstellungen Gasgemische mit höheren Vinylacetatgehalten aus dem Zwischendruckrückgassystem entspannt werden und diese durch Kondensation von Vinylacetat den Zwischendruck- bzw. Vordruckkompressor schädigen.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Aufgabe der Erfindung ist es, zu gewährleisten, daß bei instationären Anlagenbedingungen wie z. B. bei Druckabsenkungen des Reaktors vermieden wird, daß die in das Zwischendruckrückgassystem entspannten Gasmengen mit hohem Vinylacetatgehalt aus dem Zwischendruckrückgassystem auf ein geringeres Druckniveau entspannt und in die bei niedrigerem Druck arbeitenden Kompressionssysteme weiter entspannt werden und somit Gasanteile mit erhöhtem Vinylacetatgehalt, die bei der nachfolgenden Kompression zur Kondensation von Vinylacetat führen, in die Kompression gelangen.

Diese Aufgabe wurde durch ein Verfahren zur Speicherung comonomerhaltigen Gases bei der Hochdruckcopolymerisation von Ethen mit Vinylacetat bei Drücken von 50 bis 400 MPa und Temperaturen von 373 bis 673 K gelöst, indem erfindungsgemäß die 5 bis 50 Masseanteile in % Vinylacetat enthaltende, bei der teilweisen oder vollständigen Entspannung des Reaktors in das Zwischendruckrückgassystem aus dem Reaktor freigesetzte Gasmenge unter Verdrängung einer äquivalenten Gasmenge mit einem Vinylacetatgehalt von weniger als 5 Masseanteilen in % aus einem eine Pfropfenströmung realisierenden Puffervolumen vollständig vom Zwischendrucksystem, das aus einem Frischgas mit Vinylacetatgehalten < 5 Masseanteile in % und einem Zwischendruckrückgas mit Vinylacetatgehalten von 5 bis 50 Masseanteilen in % enthaltenden Teilbereich gleichen Druckes besteht, aufgenommen und bei der Wiederinbetriebnahme des Reaktors diesem das im Puffervolumen gespeicherte Gasgemisch mit hohem Vinylacetatgehalt auf direktem Wege wieder zugeführt wird, wobei die Speicherung im Puffervolumen, das im Zwischendrucksystem unmittelbar vor der Frischgaseinbindung in den Zwischendruckrückgasweg eingebaut ist und im Normalbetrieb ausschließlich von Frischgas durchströmt wird, unter Umkehrung der Strömungsrichtung erfolgt.

Es hat sich dabei als vorteilhaft erwiesen, das Zwischendrucksystem in zwei Bereiche gleichen Druckes zu untergliedern, von denen der eine Bereich das vom Zwischendruckkompressor komprimierte, weniger als 5 Masseanteile in % Vinylacetat enthaltende Frischgas und der andere Bereich, der eigentliche Zwischendruckrückgasweg, das im Kreislauf über den Reaktionsdruckkompressor zum Reaktor zurückgeführte 5 bis 50 Masseanteile in % Vinylacetat enthaltende Zwischendruckrückgas enthält und das zu realisierende Puffervolumen unmittelbar vor der gaseitigen Zusammenführung dieser Bereiche anzuordnen.

Wird außerdem die Frischgaszuführung in der Weise gestaltet, daß die Kompression in zwei Strömen erfolgt, ist es vorteilhaft, den einen Teilstrom, der im Falle der Verwendung von Sauerstoff als Initiator diesem zugefügt wird, auf kürzestem Wege unmittelbar vor dem Reaktionsdruckkompressor mit dem Zwischendruckrückgas zu vermischen, während der zweite Teilstrom über das erfindungsgemäße Puffervolumen unmittelbar nach dem letzten Zwischendruckrückgaskühler/-abscheider-Segment in den Zwischendruckrückgasweg eingebunden wird.

Über diesen zweiten Teilstrom erfolgt auch die Zwischendruckregelung, d. h., aus diesem Strom erfolgt bei zu hoher Förderleistung des Zwischendruckkompressors stetig die Rückentspannung eines komprimierten Frischgasanteiles mit Vinylacetatanteilen von < 5 Masseanteile in 4 vom Zwischendruck auf den Saugdruck des Zwischendruckkompressors. Diese Verfahrensweise gewährleistet, daß sowohl im Normalbetrieb als auch bei Druckabsenkungen im Reaktor ausschließlich Gasanteile mit niedrigem Vinylacetatgehalt zur Saugseite des Zwischendruckkompressors gelangen.

Es hat sich ferner als vorteilhaft erwiesen, zur Verringerung des benötigten Puffervolumens bei der Druckabsenkung des Reaktors gleichzeitig den Systemdruck des Zwischendrucksystems auf das 1- bis 2fache, vorzugsweise das 1- bis 1,6fache, des Systemdruckes bei Normalbetrieb anzuheben und dadurch lediglich eine Teilmenge an Frischgas mit Vinylacetatgehalten < 5 Masseanteilen in % von 50 bis 100% der aus dem Reaktor frei werdenden Gasmenge mit hohem Vinylacetatgehalt aus dem Puffervolumen des Zwischendrucksystems zu verdrängen.

Das im Puffervolumen gespeicherte Zwischendruckrückgas mit hohen Vinylacetatanteilen wird bei der Wiederinbetriebnahme der Polymerisation im Reaktor zwangsläufig durch den Frischgasstrom wieder aus dem Puffervolumen verdrängt und dem Reaktor zugeführt.

Daraus resultiert, daß, wenn die Vermischung im Puffervolumen verzögert wird, bei der Wiederinbetriebnahme der Polymerisation sofort Einsatzgas mit dem ursprünglichen hohen Vinylacetatgehalt zur Verfügung steht und dadurch der Anteil an nicht qualitätsgerechtem Anfahrprodukt mit zu niedrigem Vinylacetatgehalt verringert wird.

Die Gestaltung des benötigten Puffervolumens ist an keine spezielle Vorrichtung gebunden. Es ist jedes beliebige Druckgefäß, das die Realisierung einer Pfropfenströmung gewährleistet und eine Vermischung des gespeicherten vinylacetatreichen Zwischendruckrückgases mit dem vinylacetararmen Frischgas behindert oder verzögert, für den erfindungsgemäßen Einsatz geeignet.

Mit Rücksicht auf die Dichteunterschiede der vinylacetatreichen und vinylacetararmen Gasanteile muß das Puffervolumen senkrecht stehen, um eine konvektive Vermischung zu verzögern. Aus dem gleichen Grund ist eine Reihenschaltung von unten nach oben durchströmter und mit dünnen Leitungen verbundener Teilvolumina des benötigten Puffervolumens zweckmäßig. Die Gewährleistung einer Pfropfenströmung in dem Puffervolumen oder den Pufferteilvolumina erreicht man durch Einbindung von konischen Übergangsstücken zwischen der Rohrleitung und dem Puffervolumen oder durch je einen Verteilerboden am Ein- und Ausgang des Puffervolumens.

Das Anheben des Systemdruckes während des Speichervorganges erfolgt zweckmäßigerweise mit einem Ventil, daß über Druckkontakte gesteuert wird.

Durch Einsatz der erfindungsgemäßen Speicherschaltung wird verhindert, daß stochastisch größere Gasmengen mit höherem Comonomergehalt in die bei niedrigen Drücken von 0 bis 10 MPa arbeitenden Kompressionsstufen der Niederdruckrückgas- und Frischgaskompression gelangen und durch unter diesen Bedingungen auskondensierendes Comonomeres Störungen an den Kompressoren auftreten.

Ausführungsbeispiele

Die bevorzugte Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens zur Speicherung comonomerhaltigen Gases ist in der Abbildung dargestellt.

Das Frischgas gelangt aus der Versorgungsleitung über das Regelventil 1 mit einem Druck von vorzugsweise 1 bis 2 MPa unter Hinzumischung von Comonomer enthaltendem, mit dem Vordruckkompressor 14 vorverdichtetem Niederdruckrückgas zum Zwischendruckkompressor 2 und wird dort auf vorzugsweise 15 bis 30 MPa verdichtet. Das so entstandene Frischgas enthält weniger als 5 Masseanteile in % Comonomeres.

Es strömt vollständig oder teilweise über die erfindungsgemäß verwendete Anordnung, bestehend aus dem im Normalbetrieb offenen Ventil 3 und dem Puffervolumen 4, zum Zwischendruckrückgasweg, wo es sich mit dem gekühlten und gereinigten, unter vorzugsweise 15 bis 30 MPa stehenden Zwischendruckrückgas vermischt.

Der Druck im Zwischendruckrückgassystem 5 wird entweder mit dem Druckregelventil 15 eingestellt, wobei ein vom Zwischendruckkompressor 2 verdichteter Frischgasüberschuß über einen bei 1 bis 10 MPa gehaltenen Gasspeicher 16 und das Regelventil 17 wieder in dessen Saugleitung zurückströmt, oder mit Hilfe der Drehzahl des Zwischendruckkompressors 2 eingestellt.

Über die Leitung 6 wird dem Zwischendruckrückgas Comonomeres (z. B. Vinylacetat) zudosiert. Anschließend erfolgt die Verdichtung auf einen Reaktionsdruck von vorzugsweise 100 bis 300 MPa mit Hilfe des Reaktionsdruckkompressors 7.

Im Reaktor 9 läuft die Polymerisationsreaktion bei Temperaturen von vorzugsweise 423 bis 613 K ab. Der zum Polymerisationsstart benötigte Initiator wird über die Leitung 8 dosiert.

Das entstehende Reaktionsgemisch gelangt über das Regelventil 10 zum Zwischendruckproduktabscheider 11, wo das Polymerisat vom nicht umgesetzten Gas, bestehend aus Monomerem und Comonomerem, getrennt wird. Im Zwischendruckrückgassystem 5 wird das nicht umgesetzte Gas gekühlt, gereinigt und nach Vermischung mit Frischgas und Comonomerem erneut mit dem Reaktionsdruckkompressor 7 verdichtet.

Die im Zwischendruckproduktabscheider 11 abgeschiedene, stark gashaltige Polymerisatschmelze wird in den vorzugsweise mit 0,1 bis 0,3 MPa Druck betriebenen Niederdruckproduktabscheider 12 entspannt, wo noch weiteres nicht umgesetztes Gas aus der Polymerisationsschmelze ausgast.

Die nun weitestgehend entgaste Schmelze zieht ein Austragsextruder über die Leitung 18 ab.

Das im Niederdruckproduktabscheider 12 freigesetzte Gas enthält noch 6 bis 55 Masseanteile in % Comonomeres (Vinylacetat). Im nachfolgenden Niederdruckrückgassystem 13 wird das Gas auf vorzugsweise 283 bis 293 K abgekühlt, wobei so viel Comonomeres auskondensiert und abgetrennt wird, daß es im folgenden Vordruckkompressor 14 zu keiner Comonomerkondensation kommt.

Die Wirkungsweise der erfindungsgemäß genutzten Schaltung wird anhand von zwei Vergleichsbeispielen und zwei Ausführungsbeispielen näher erläutert. Für die Vergleichsbeispiele gilt ebenfalls die Abbildung, allerdings ohne die erfindungsgemäß verwendeten Einbauten 3 und 4. An deren Stelle ist nur eine Verbindungsleitung vorhanden.

Vergleichsbeispiel 1

In einem Rohrreaktor werden stündlich 1400 kg eines Ethen-Vinylacetat-Copolymerisates mit 32 Masseanteilen in % einpolymerisiertem Vinylacetat bei einem Reaktionsdruck von 210 MPa und einer Reaktionsmaximaltemperatur von 488 K hergestellt. Das unter Reaktionsdruck stehende Anlagenvolumen beträgt 0,839 m³.

Der Zwischendruckkompressor 2 fördert stündlich 1620 kg eines 3,5 Masseanteile in % Vinylacetat enthaltenden Frischgases. Davon gelangen stündlich 1569 kg direkt in den Zwischendruckrückgasweg. Der Gasüberschuß von stündlich 51 kg strömt über das Zwischendruckregelventil 15, welches einen Zwischendruck von 16 MPa hält, zum Gasspeicher 16 und von dort mit einem Druck von 1,2 MPa über das Ventil 17 zur Saugleitung des Zwischendruckkompressors 2.

Der Gasüberschuß wird mit 617 kg/h vorderdichtetem, auf 8,9 Masseanteile in % Vinylacetat abgereichertem Niederdruckrückgas und 952 kg/h Ethen aus der Versorgungsleitung gemischt und vom Zwischendruckkompressor 2 auf 16 MPa verdichtet.

Infolge eines Defektes am Reaktionsdruckkompressor 7 fällt dieser plötzlich aus, und die Polymerisationsreaktion wird unterbrochen, indem das Ventil 10 vollständig geöffnet und die Initiator dosierung 8 gestoppt wird. Gleichzeitig werden die Vinylacetatdosierung 6 und die Frischethenaufnahme 1 abgebrochen.

Der Zwischendruckkompressor 2 läuft weiter, um den Zwischendruck aufrecht zu erhalten.

Durch das Öffnen des Ventiles 10 sinkt der Reaktordruck innerhalb von 45 Stunden von 210 MPa auf 16 MPa ab, wobei eine 32 Masseanteile in % Vinylacetat enthaltende Gasmenge von 347 kg zunächst in das Zwischendruckrückgassystem 5 und von dort sofort über das Ventil 15 zum Gasspeicher 16, der ein Volumen von 0,808 m³ besitzt, entspannt wird.

Das Ventil 17 erhöht dabei den Speicherdruck von 1,2 auf 10 MPa und entläßt aus dem Gasspeicher 16 nur so viel Gas, wie der Zwischendruckkompressor 2 ansaugt. Im Gasspeicher 16 stellt sich anfänglich eine Vinylacetatkonzentration von 31 Masseanteilen in % ein. Diese hohe Konzentration führt in der Saugleitung und in den Stufenkühlern des Zwischendruckkompressors zu einer Vinylacetatkondensation bis auf eine Restkonzentration von 4 Masseanteilen in %. Das auf 4 Masseanteile in % abgereicherte Gas gelangt anschließend wieder in den Gasspeicher 16 und verdünnt so allmählich das dort gespeicherte Gas.

Unter den beschriebenen Bedingungen wird dem Zwischendruckkompressor 2 nahezu 50 Minuten lang Gas mit einer Vinylacetatkonzentration von mehr als 4,5 Masseanteilen in % zugeführt. Während dieser Zeit bilden sich Comonomer-Homopolymerisate, die einerseits die Kompressorventile verkleben und deren Funktion stark beeinträchtigen und die andererseits zum Zuwachsen der Rohrleitungen führen.

Bei längerem Stillstand des Reaktionsdruckkompressors 7 kommt es außerdem zu einer Abkühlung des unter Zwischendruck stehenden, im Zwischendruckproduktabscheider 11 und im Zwischendruckrückgassystem 5 befindlichen Gases von durchschnittlich 383 auf 363 K.

Das System hat ein Volumen von 5,19 m³. Unter diesen Bedingungen nimmt das System unter Konstanthaltung seines Druckes von 16 MPa 236 kg vom Zwischendruckkompressor 2 kommenden Gases mit einer Vinylacetatkonzentration von 3,5 Masseanteilen in % auf, wodurch die Vinylacetatkonzentration von ursprünglich 32 Masseanteilen in % auf einen Mittelwert von 28 Masseanteilen in % absinkt.

Beim erneuten Inbetriebnehmen des Reaktors ist deshalb die Vinylacetatkonzentration zu niedrig.

Ausführungsbeispiel 1

Es wird gemäß Vergleichsbeispiel 1 verfahren. Der Zwischendruckkompressor 2 fördert jedoch erfindungsgemäß stündlich 1569 kg 3,5 Masseanteile in % Vinylacetat enthaltendes Gas durch das im stationären Betrieb völlig offene Ventil 3 in das Puffervolumen 4 und von dort in den Zwischendruckrückgasweg. Das Puffervolumen 4 enthält deshalb im stationären Betrieb immer ein Gas unter Zwischendruck mit einer Vinylacetatkonzentration von 3,5 Masseanteilen in %.

Die restliche Fördermenge des Zwischendruckkompressors 2 von 51 kg/h strömt über das Zwischendruckregelventil 15, den auf 1,2 MPa Druck gehaltenen Gasspeicher 16 und das Regelventil 17 in die Saugleitung des Zwischendruckkompressors zurück. Wird die Polymerisationsreaktion durch eine Störung oder eine beabsichtigte Abstellung unterbrochen, so wird die durch die Reaktordruckabsenkung von 210 MPa auf 16 MPa freiwerdende, 32 Masseanteile in % Vinylacetat enthaltende Gasmenge von 347 kg nicht über das Ventil 15 in den Gasspeicher 16 geleitet, sondern verdrängt erfindungsgemäß aus dem Puffervolumen 4 eine volumengleiche, unter 16 MPa stehende, 3,5 Masseanteile in % Vinylacetat enthaltende Gasmenge von 0,747 m³ in den Gasspeicher 16.

Es kommt zu keinerlei Vinylacetatkondensation in dem Zwischendruckkompressor 2 und dessen Saugleitung.

Das Puffervolumen besteht aus zwei stehenden, bei der Absenkung des Reaktordruckes von unten nach oben durchflossenen, hintereinander geschalteten Druckgefäßen mit einem Innendurchmesser von 350 mm und einer Länge von je 6,2 m. In den Druckgefäßen ist an den Ein- und Ausgängen je ein Siebboden eingebaut, der beim max. Gasdurchsatz einen Druckverlust von 3 kPa hervorruft und damit für eine gleichmäßige Verteilung der Gasströmung über den ganzen Querschnitt sorgt.

Kommt es zur Abkühlung im Zwischendruckrückgassystem, wird ein Teil des 32 Masseanteile in % Vinylacetat enthaltenden, während der Druckabsenkung des Reaktors 9 in das Puffervolumen 4 eingedrungenen Gases vom Zwischendruckkompressor 2 geforderten, 3,5 Masseanteile in % Vinylacetat enthaltenden Frischgases zurückgedrückt.

Dasselbe geschieht auch beim Erhöhen des Reaktordruckes bzw. bei der Wiederinbetriebnahme des Reaktors.

Auf diese Weise bleibt die Vinylacetatkonzentration konstant. Das hergestellte Polymerisat hat sofort die rezepturgemäße Konzentration von 32 Masseanteilen in %.

Vergleichsbeispiel 2

In einem Rohrreaktor 9 werden stündlich 2 100 kg eines Ethen-Vinylacetat-Polymerisates mit 14 Masseanteilen in % einpolymerisiertem Vinylacetat bei einem Reaktionsdruck von 220 MPa und einer Reaktionsmaximaltemperatur von 528 K hergestellt.

Das Volumen des unter Reaktionsdruck stehenden Anlagenteiles beträgt 0,839 m³.

Der Zwischendruckkompressor 2 fördert stündlich 2866 kg Frischgas mit einem Vinylacetatgehalt von 3,5 Masseanteilen in %. Davon strömen stündlich 100 kg über das Druckregelventil 15 unter Konstanthaltung eines Zwischendrucks von 23,5 MPa zum Gasspeicher 16 und von dort über das Regelventil 17 in die Saugleitung des Zwischendruckkompressors 2 zurück, wo es mit 960 kg/h auf 10,1 Masseanteile in % Vinylacetat abgereichertem, vorverdichtetem Niederdruckrückgas und 1806 kg/h Ethen aus der Versorgungsleitung vermischt wird. Der andere Teil gelangt direkt in den Zwischendruckrückgasweg.

Infolge eines Defektes wird die Polymerisationsreaktion kurzzeitig unterbrochen, wobei man ebenfalls verfährt wie im Vergleichsbeispiel 1. Durch Öffnen des Ventiles 10 sinkt der Reaktor Druck von 220 MPa auf 23,5 MPa ab. Es wird eine Menge von 277 kg 14 Masseanteile in % Vinylacetat enthaltendes Gas freigesetzt, die unter Konstanthaltung eines Zwischendrucks von 23,5 MPa über das Ventil 15 zum Gasspeicher 16 strömt. Im Gasspeicher 16, der ein Volumen von 0,808 m³ aufweist, steigen der Druck von 1,2 auf 9,4 MPa und die Vinylacetatkonzentration von 3,5 auf 13,5 Masseanteile in %.

Das Ventil 17 läßt unter Konstanthaltung eines Saugdruckes von 1 MPa so viel Gas aus dem Gasspeicher 16, wie der Zwischendruckkompressor 2 abfordert.

Es kommt in der Saugleitung und den Stufenkühlern des Zwischendruckkompressors 2 zu einer Vinylacetatkondensation mit ihren schädlichen Folgen analog dem Vergleichsbeispiel 1. Erst nach etwa 20 Minuten ist die Vinylacetatkonzentration so weit abgesunken, daß die Kondensation aufhört.

Ausführungsbeispiel 2

Es wird gemäß Vergleichsbeispiel 2 verfahren, jedoch wird erfindungsgemäß im stationären Betrieb das 3,5 Masseanteile in % Vinylacetat enthaltende, vom Zwischendruckkompressor 2 geforderte Frischgas über das völlig geöffnete Regelventil 3 und das Puffervolumen 4 in den Zwischendruckrückgasweg gefördert.

Die durch eine Reaktor Druckabsenkung von 220 MPa beginnend freiwerdende, 14 Masseanteile in % Vinylacetat enthaltende Gasmenge von 277 kg strömt jedoch nicht in den Gasspeicher 16, sondern es wird erfindungsgemäß mit Beginn der Reaktor Druckabsenkung das Regelventil 3 mit einem Sollwert von 26 MPa aktiviert, so daß nun in dem Zwischendrucksystem, bestehend aus dem Zwischendruckproduktabscheider 11, dem Zwischendruckrückgassystem 5 und dem Puffervolumen 4, der Druck von 23,5 MPa auf 26 MPa ansteigt. Dabei werden 96 kg 14 Masseanteile in % Vinylacetat enthaltendes Gas im Zwischendruckrückgassystem 5 und Zwischendruckproduktabscheider 11 gespeichert und 181 kg, 14 Masseanteile in % Vinylacetat enthaltendes Gas strömen erfindungsgemäß in das Puffervolumen 4 und verdrängen dort 161 kg 3,5 Masseanteile in % Vinylacetat enthaltendes Gas über das Regelventil 3, das einen Druck von 26 MPa hält, über das Regelventil 15, das einen Druck von 23,5 MPa hält, in den Gasspeicher 16.

Es kommt zu keinerlei Vinylacetatkondensation im Zwischendruckkompressor 2 und dessen Saugleitung, weshalb die im Vergleichsbeispiel 2 beschriebenen schädlichen Folgen vermieden werden.

Die in das Puffervolumen 4 einströmende, 14 Masseanteile in % Vinylacetat enthaltende Gasmenge von 181 kg nimmt unter den dort herrschenden Bedingungen ein Volumen von 0,42 m³ ein. Ohne Druckerhöhung würden im Puffervolumen 4 0,66 m³ verdrängt. Das Puffervolumen 4 ist genau so aufgebaut wie im Ausführungsbeispiel 1 beschrieben, jedoch genügt hier ein Druckgefäß statt zweier.

Kommt es bei längerwährendem Stillstand zu einer Abkühlung des Zwischendrucksystems, sinkt der Druck, und es strömt 14 Masseanteile in % Vinylacetat enthaltendes Gas aus dem Puffervolumen 4 zurück, weshalb die Konzentration unverändert bleibt.

Sinkt der Zwischendruck durch weitere Abkühlung oder beim Erhöhen des Druckes im Reaktor 9 unter 23,5 MPa, so öffnet das Regelventil 3, und das vom Zwischendruckkompressor 2 kommende Frischgas verdrängt das im Puffervolumen 4 noch vorhandene, 14 Masseanteile in % Vinylacetat enthaltende Gas in das Zwischendruckrückgassystem, und die Konzentration bleibt konstant. Das hergestellte Polymerisat hat sofort die rezepturgemäße Vinylacetatkonzentration von 14 Masseanteilen in %.

- 6 -

