

Kombinat
VEB CHEMISCHE WERKE BUNA
Direktion Forschung und Entwicklung
Stellvertreterbereich FR

Schkopau, 3. 12. 1986
FRM Dr. Di/Pu - 5227


Koll. Lange

Abschlußbericht zum Pflichtenheft


"Anwendung eines Ultraschallverfahrens zur kontinuierlichen quantitativen Prozeßkontrolle bei chemischen Reaktionen"

Leistungstufe:	A4
planmäßiger Abschlußtermin;	02/1987
Kostenstelle:	94 03 29
Themenbearbeiter:	Dr. Dinger


Dr. Dinger


Dr. Große
Abt.-Ltr. FRM

Bestätigt:


Prof. Dr. sc. techn. Hörig
Stellv. Forschungsdirektor
für Technologie und
Automatisierung

Kombinat
VEB CHEMISCHE WERKE BUNA
Direktion Forschung und Entwicklung
Stellvertreterbereich FR

Schkopau, 3. 12.1986
FRM Dr. Di/Pu - 5227

Abschlußbericht zum Pflichtenheft

**"Anwendung eines Ultraschallverfahrens zur kontinuierlichen
quantitativen Prozeßkontrolle bei chemischen Reaktionen"**

Planaßiger Abschlußtermin: 02/1987
Leistungstufe: A4
Themenbearbeiter: Dr. Dinger

Inhalt (lt. Nomenklatur der Arbeitsstufen)

1. Einleitung
2. Einschätzung und Beurteilung der Ergebnisse
3. Ergebnisse der Schutzrechtstätigkeit
4. Nachweis der Anwendbarkeit der Ergebnisse bei der Tief-
temperaturpolymerisation von Butadien-Styren
5. Zusammenfassung

1. Einleitung

Grundlagenuntersuchungen zur vorliegenden Thematik wurden 1981 an der THLM durch einen Aspiranten des KCWB begonnen und 1984 beendet. Sie sind in /2/ fixiert und wurden überwiegend am System Polyvinylacetat durchgeführt. Weiterführende Arbeiten mit dem Ziel eines großtechnischen Einsatzes des Verfahrens wurden 1984 im KCWB begonnen und im Rahmen des vorliegenden Pflichtenheftes realisiert. Insgesamt liegt zu dieser Problematik ein umfangreiches Material vor, /1/ bis /11/, dazu kommen weitere Veröffentlichungen in der Fachliteratur.

Anwendungsorientierte Untersuchungen für das System Tief-temperaturkautschuk, die bereits der Vorbereitung eines Pflichtenheftes dienten, erfolgten in /1/, /3/ und /4/. Sie erbrachten die Bestätigung der Einsatzmöglichkeit des Ultraschallverfahrens unter Laborbedingungen /1/, /3/ sowie Hinweise auf eine Nutzungsmöglichkeit unter großtechnischen Bedingungen in D 104 /4/. Sämtliche weiteren Untersuchungen, /5/ bis /11/, erfolgten im Rahmen des vorliegenden Pflichtenheftes.

Die wesentlichen Arbeiten (/1/, /2/, /3/, /4/, /7/, /10/, /11/) sind dem Anwender - PEI, PEIF, PEF - bekannt und wurden bereits ausführlich diskutiert, auf eine detaillierte Darstellung dieser Ergebnisse wird daher in diesem Bericht verzichtet.

2. Einschätzung und Beurteilung der Ergebnisse

Die wissenschaftliche Gesamtzielstellung für die angewandte Forschung und die Überführung umfaßt laut Pflichtenheft vom 11. 2. 1985 6 Schwerpunkte. 3 Schwerpunkte waren mit dem vorliegenden Pflichtenheft abzuarbeiten, die Untersuchung weiterer Systeme war entsprechend einer Festlegung des Leiters der Verteidigung nicht Gegenstand der Untersuchungen.

- . Entwicklung eines mikrorechnergestützten Labor-Meßverfahrens zur multivalenten Anwendung (Pkt. 3.2. des Hauptfristenplanes) Die Aufgabe wurde mit dem A4-Abschlußbericht vom 30. 10. 85 realisiert. Die Verteidigung erfolgte am 24. 3. 1986 vor dem Stellv. Forschungsdirektor, Prof. Dr. Hörig. Von PE war Dr. Oertel anwesend.
- . Entwicklung eines großtechnischen einsetzbaren Ultraschallgeschwindigkeitsmeßverfahrens Die Realisierung erfolgte durch TRGM in mehreren Etappen. Die Entscheidung gemäß Pkt. 3.6. des Hauptfristenplanes wurde 10/85 getroffen. Die Entwicklung umfaßt 2 Teile: zum einen die der Meßsonde, die in ex-geschützter Ausführung vorliegen muß, und des elektronischen Meßgerätes, das in der Meßwarte installiert wird. Das gesamte Funktionsmuster des Meßverfahrens (Labor-Meßgerät plus Sonde) wurde vorläufig 4/86 realisiert. Im Rahmen eines Betriebspraktikums von 4 Studenten der THLM/Sektion Physik wurde die Erprobung im Schichtbetrieb in der Zeit vom 5.5.1986 bis 25.7.1986 durchgeführt. (Ergebnisse siehe Pkt. 4). Zur Vorbereitung der Erprobung wurde ein Versuchsplan /12/ und eine vorläufige Arbeitsschutzweisung /13/ erarbeitet. Die Versuche wurden trotz der Havarie D 92 (verkürzter Erprobungszeitraum) mit positivem Ergebnis abgeschlossen. Die Konstruktion der Meßsonde bewährte sich, die Konstruktionsunterlagen /14/ wurden nach Beendigung der Erprobung dem Institut für Bergbau-sicherheit Freiberg zur Begutachtung auf Ex-Schutz übergeben. Ein positives Gutachten (Prüfbescheinigung Nr. 33-G-426/86 vom 24. 10. 86) liegt bereits vor. Die Entwicklung eines Ultraschall-Betriebsmeßgerätes wurde nach positiver Entscheidung über die Einsetzbarkeit des Verfahrens durch TRGM begonnen. Schwerpunkt 5. unter 1.3. des Pflichtenheftes wird Gegenstand eines weiterführenden Pflichtenheftes sein (siehe Entscheidungsvorschläge).
- . Detaillierte Untersuchungen zum Zusammenhang akustische-chemische Parameter am System TTK Die Ergebnisse sind in /5/, /6/ und /9/ dargelegt, eine Zusammenfassung erfolgte in /8/.

Die Zielstellungen des Pflichtenheftes wurden damit erreicht. Es hat sich bestätigt, daß das Ultraschallverfahren anderen Verfahren zur Umsatzbestimmung (Gravimetrie, Dichtemessung, Wärmobilanzmessung) hinsichtlich Genauigkeit, Verfügbarkeit, Einfachheit, Echtzeitverhalten und Rechnerfreundlichkeit deutlich überlegen ist. Ein vergleichbares quantitatives Ultraschallverfahren ist nach wie vor nicht bekannt. Zahlreiche orientierende Untersuchungen bestätigten die multivalente Einsetzbarkeit des Verfahrens in der Volkswirtschaft. Es ist sowohl für chemische, physikalische als auch für biologische Prozesse geeignet. Die einschränkenden Faktoren wurden bereits im Pflichtenheft dargelegt.

Bei einem vergleichsweise geringem Aufwand (ca. 15 TM für Meßsonde und Meßgerät ohne Rechner) können hohe volkswirtschaftliche Effekte auftreten. Das mögliche ökonomische Ergebnis wurde nach der Erprobung durch PEI gegenüber der Pflichtenheft-Zielstellung präzisiert /15/.

Aus allen genannten Gründen erscheint für das KCWB (gemeinsam mit THLM) eine Lizenzvergabe möglich und lukrativ und sollte angestrebt werden.

Hauptproblem bei der Realisierung ist, daß im RGW-Raum keine kommerzielle Meßtechnik (Labormeßgerät, Betriebsmeßgerät) zur Verfügung steht. Bedingung für einen breiten Einsatz des Verfahrens ist daher eine Entscheidung über den Bau der Meßtechnik (sowohl im KCWB selbst als auch darüber hinaus). TH Leuna-Merseburg, Sektion Physik, und an der TH "Otto v. Guericke" Magdeburg, Sektion Elektrotechnik und technische Kybernetik. Eine generelle Abstimmung ist hier unbedingt notwendig.

Das Verfahren kann unter arbeitswissenschaftlichen Aspekten Auswirkungen auf die Arbeitsgestaltung und Arbeitsinhalte, Gesundheits-, Arbeits-, Brand- und Umweltschutz haben, da damit Voraussetzungen für eine echte Steuerung von Polymerisationsprozessen geschaffen werden. Verbunden damit sind Arbeitserleichterungen (Analysen!) und Auswirkungen auf die gesamte Fahrweise und Sicherheit von Anlagen.

3. Ergebnisse der Schutzrechtstätigkeit

Als Ergebnis der Grundlagenuntersuchungen wurde am 17. 6. 1982 ein Patent eingereicht:

"Verfahren zur quantitativen Beschreibung des Emulsions-, Suspensions- und Lösungspolymerisationsverlaufs"

und am 30. 6. 1984 als WP G 01/N 210 125 erteilt. Damit ist das Verfahren grundsätzlich abgesichert.

Im Rahmen der Realisierung des Pflichtenheftes wurden 2 weitere Patente eingereicht und bestätigt (gemeinsam mit THLM):

- a) Geräteentwicklungen liegen vor bzw. werden durchgeführt an der

"Verfahren zur Ermittlung des Verzweigungs- und Vernetzungsgrades von Polymeren"

WP G 01 N 293 110

und

"Verfahren zur Verteilungsbestimmung niedermolekularer Substanzen in Polymerdispersionen". WP G 01 N 291 888

Weitere Schutzrechtsanmeldungen für ein Kombinationspatent Verfahren/Vorrichtung/Prozeß sowie für eine Steuerung der Polymerisation TTK erscheinen möglich und werden im Rahmen der weiterführenden Arbeiten geprüft.

4. Nachweis der Anwendbarkeit der Ergebnisse bei der Tieftemperaturpolymerisation von Butadien-Styren

Die detaillierten Ergebnisse sind in /10/ und /11/ dargestellt. Eine zusammenfassende Wertung ergibt folgende Aussagen:

- a) Das Ultraschallgeschwindigkeitsverfahren ist unter großtechnischen Bedingungen für einen Einsatz prinzipiell geeignet.
- b) Es existiert ein deutlicher und eindeutiger Zusammenhang zwischen Ultraschallgeschwindigkeit, Umsatz und Temperatur. Als dritte Einflußgröße auf die Ultraschallgeschwindigkeit wirkt die Rezeptur (d. h. technologische Parameter-Dosierung).
- c) Es standen nur 160 Wertesätze zur Verfügung (Erprobungszeitraum 23. 5. bis 8. 6. 1986). Die statistische Sicherheit der gefundenen Beziehung zwischen Ultraschallgeschwindigkeit c , Umsatz U und Temperatur T bei gegebener Rezeptur ist damit relativ gering:

$$U = 52,25 - 23,85 \cdot T + /0,05181 + (0,01674 \cdot T)/ \cdot c$$

Die mittlere Abweichung zwischen berechneten Umsatzwerten und gravimetrisch ermittelten beträgt 2,7 %, liegt damit in der Größenordnung des Fehlers der gravimetrischen Methode. Das deutet

- . auf eine hohe Genauigkeit der Schallmessung
- . auf einen relativ geringen Einfluß des Fehlers der Temperaturmessung
- . auf einen relativ geringen Einfluß technologischer Parameter (Dosiergenauigkeit)
- . auf einen relativ geringen Einfluß kurzzeitiger subjektiv bedingter Schwankungen in der Fahrweise

hin.

- d) Während der Erprobung traten große Schwankungen der Ultraschallabsorption auf. Die Ursache waren unterschiedliche Gasanteile im Polymerlatex, die eindeutig auf den komplexen Einfluß von Temperatur und Druck zurückzuführen sind. Da hohe Gasanteile im Polymerlatex das Koagulationsverhalten negativ beeinflussen (Aussage PEF) und zu Störungen (Ab-lagerungen) im Aufarbeitungsteil führen können, erweist sich eine kombinierte Ultraschallgeschwindigkeits- und Absorptionsmessung als sinnvoll und wird angestrebt.
- e) Die Konstruktion der Meßeonde hat sich bewährt. Ein genereller Einsatz für Meßprobleme in Rohrleitungen NW 80 scheint möglich.
- f) Probleme traten mit dem Meßgerät auf. Das Meßverfahren ist daher zu optimieren, die Ergebnisse gehen in die Entwicklung des Betriebsmeßgerätes ein.
- g) Es existiert eine gute qualitative Übereinstimmung zwischen den vorliegenden Ergebnissen und den mathematisch-statistischen Untersuchungen von FRZ (siehe Abschlußbericht /16/). Eine gute quantitative Übereinstimmung besteht zum Einfluß des Umsatzes auf den Mooneywert.

vorliegende Untersuchungen: 0,75 MWE/% Umsatz

Untersuchungen FRZ: 0,8 MWE/% Umsatz

Die Einflußgrößen auf die Prozeßzielgrößen Mooneywert und Umsatz mit ihrer Wichtung aus beiden Untersuchungen sind im Bild 1 dargestellt. Daraus ergibt sich ein mögliches Steuer-konzept

- . eine Steuerung des Mooneywertes erscheint nicht möglich, da die Fahrzeit als unabhängige Variable sowie Temperatur und Umsatz als sich einstellende Variable eingeben. Steuergrößen sind lediglich Regler II und III, die aber nur zu einem sehr geringen Prozentsatz (< 20 %) den Mooneywert beeinflussen.
 - . mit Hilfe der Umsatzmessung erscheint eine Beeinflussung des Umsatzes (Ziel Steuerung) möglich, eine indirekte Beeinflussung der Hauptzielgröße Mooneywert ist damit gegeben. Das ist auch der Kern des Konzeptes zur weiteren Arbeit mit dem Ultraschallverfahren.
- h) Eine Übertragung der Laborergebnisse auf die Produktions-anlage ist nicht ohne weiteres möglich. Ursache ist die unterschiedliche Herstellungstechnologie, die zu anderen Teilchenbildungs- und Wachstumsprozessen führt. Damit unterscheiden sich auch die akustischen Eigenschaften der Polymerlatices. Untersuchungen zum Zusammenhang chemisch-technologische und akustische Parameter müssen daher prinzipiell an der Produktionsanlage durchgeführt werden.

5. Zusammenfassung

Die Untersuchungen zeigen, daß das Ultraschallverfahren für Konzentrationsmessungen und damit zur Umsatzbestimmung sowohl im Labormaßstab als auch unter großtechnischen Bedingungen geeignet ist. Die Anwendungsmöglichkeit ist für das System Tieftemperaturkautschuk gegeben, aber auch auf andere Systeme läßt sich das Verfahren übertragen.

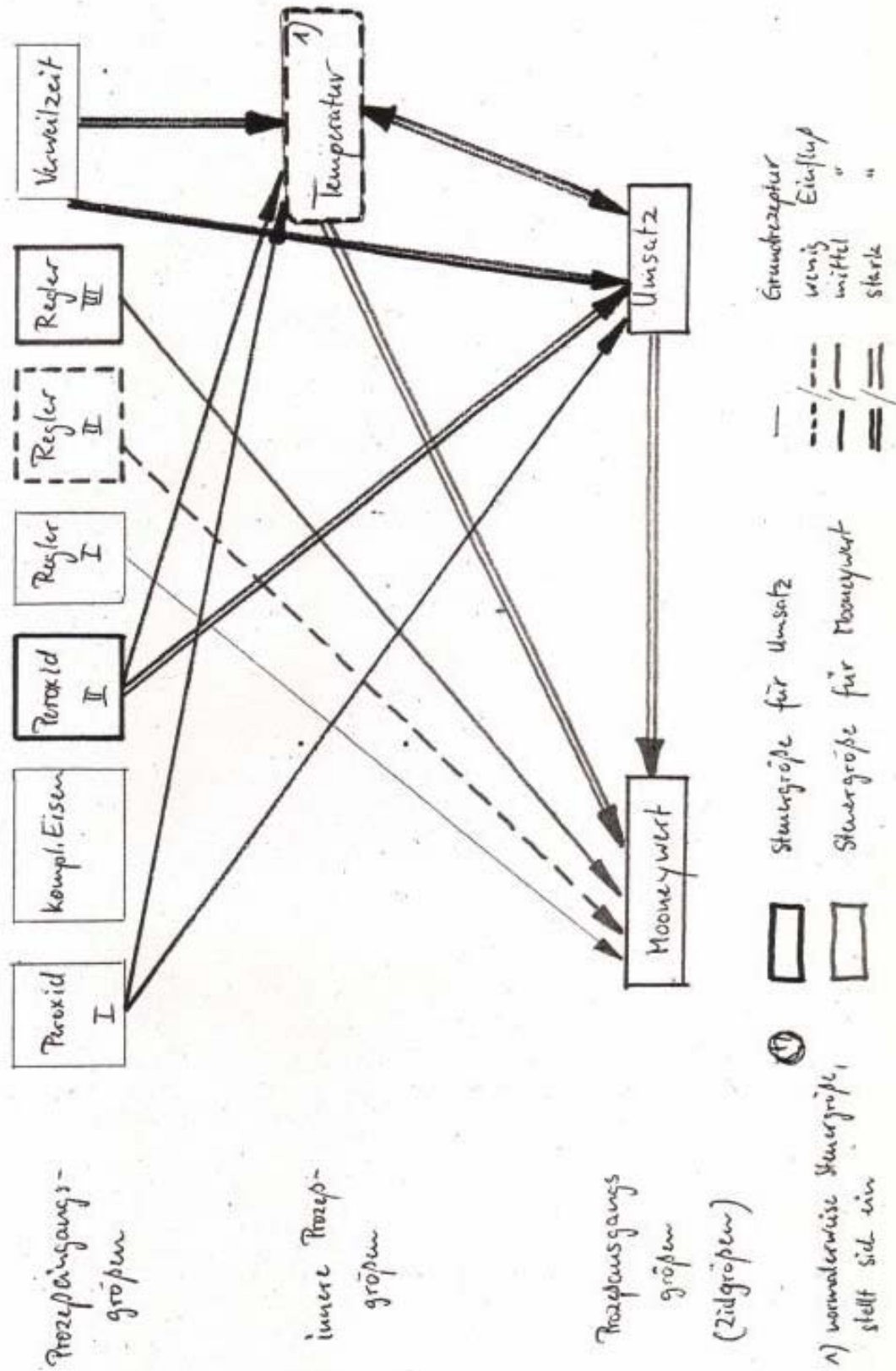
Beispiele sind die Polymerisation von 1,4-cis-Polybutadien, Warmkautschuk, PVC-S, die Synthese von Chlorkautschuk, Konzentrationsbestimmungen bei Polyvinylacetat und Polyvinylalkohol. Aber auch für zahlreiche weitere Einsatzfälle (auch über den Rahmen des Kombiastes hinaus) scheint sich das Ultraschallverfahren anzubieten.

Literatur

- /1/ Peller, M.; Stieber, F.: Bericht zum Industriepraktikum (THLM/Physik) "Ultraschalluntersuchungen zur Bestimmung des Umsatzes während der Emulsionspolymerisation von Butadien und Styren", Juli 1983
- /2/ Dinger, F.: G 4-Abschlußbericht (Promotion A) "Ultraschallgeschwindigkeitsuntersuchungen während Polymerisationsreaktionen" Oktober 1984
- /3/ Lebek, B.; Lebek, W.: Bericht zum Industriepraktikum (THLM/Physik) "Ultraschalluntersuchungen während der Polymerisation von Vinylchlorid und der Copolymerisation von Styren und Butadien", August 1984
- /4/ Dinger, F.: Erprobungsbericht "Erprobung des Ultraschallgeschwindigkeitsverfahrens zur Prozeßkontrolle unter großtechnischen Bedingungen bei der Tieftemperaturpolymerisation in D 104", 25. 9. 1984
- /5/ Storch, K.: Bericht zum Industriepraktikum (THLM/Chemie) "Ultraschalluntersuchungen zu Quellungs- und Verzweigungsreaktionen bei Tieftemperaturkautschuklatices", April 1985
- /6/ Schmidt, M.: Bericht zum Industriepraktikum (THLM/Physik) "Weiterführende Ultraschalluntersuchungen zu Quellungs- und Verzweigungsreaktionen bei Tieftemperaturkautschuklatices" August 1985
- /7/ Blume, T.: A 4-Abschlußbericht zum Pflichtenheft-Teilthema "Mikrorechnerkopplung an dem Ultraschall-Labormessplatz zur Kontrolle von Polymerisationsprozessen" 30. 10. 1985
- /8/ Dinger, F.: Laborbericht "Zusammenfassung der bisherigen Laborergebnisse über Ultraschalluntersuchungen zur Emulsionspolymerisation von Butadien und Styren bei tiefen Temperaturen", 8. 4. 1986
- /9/ Bloß, P.: (THLM/Physik) Laborbericht "Schallgeschwindigkeitsmessungen von Teilsystemen der Butadien-Styren-Copolymerisation im Temperaturbereich 5-25°C" 30. 4. 1986
- /10/ Dinger, F.: Erste Information "Durchführung und vorläufige Ergebnisse bei der Erprobung des Funktionsmusters für das Ultraschallgeschwindigkeitsverfahren in D 104", 15. 7. 1986

- /11/ Bajdala, J.; Eckhardt, K.; Galitz, C.T.; Stenge, R.:
Bericht zum Industriepraktikum (THLM/Physik), 25. 7. 1986
- /12/ Versuches^{plan} zur Erprobung des Funktionsmusters der Ultra-
schall-Umsatzbestimmung in D 104
10. 3. 1986
- /13/ Vorläufige Arbeitsschutzweisung D Nr. 3
Erprobung des Funktionsmusters der Ultraschall-Umsatzbe-
stimmung in D 104
11. 3. 1986
- /14/ Peller, M.:
GAG-Nachweis einschließlich Konstruktionszeichnungen für
Ultraschallmeßblende
14. 2. 1986
- /15/ Stellungnahme PEI zu den Erprobungsergebnissen vom 29. 7. 1986
- /16/ Herrig, G.:
Abschlußbericht zum Teilthema
"Erarbeitung der Grundlagen zur Steuerung der Tieftemperatur-
kautschukpolymerisation bezüglich Umsatz und Mooneywert
enhand der konkreten Bedingungen im Bau D 104"
01/83 bis 12/84
aus der Pflichtenheft-Aufgabe
"Schaffung der wissenschaftlichen Voraussetzungen zur
Prozeßoptimierung Kaltkautschuk"

Einflussgrößen auf die Polymerisation Kautschuks



1) normalerweise Steuergröße, stellt sich ein