

BMBF Verbundprojekt **INTEK**



Integriertes Entwicklungszentrum Spezialkautschuke (INTEK)

Laufzeit: 01.06.2009 – 31.05.2012

Abschlussbericht Gesamtprojekt

Projektkoordination:

LANXESS

Lanxess Deutschland GmbH

Projektpartner:

 Bayer Technology Services

Bayer Technology Services GmbH

Science For A Better Life

SMS
We live process engineering
and special manufacturing

Buss-SMS-Canzler GmbH

tu technische universität
dortmund

Technische Universität Dortmund


universität**bonn**

Universität Bonn

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	4
2	Randbedingungen und Voraussetzungen	5
3	Wissenschaftlicher und technischer Stand	6
4	Planung und Ablauf des Vorhabens	8
4.1	AP1 Management	8
4.2	AP2 Polymerisation, Reaktortechnik	8
4.2.1	AP2.1 Chemische Grundlagen	8
4.2.2	AP2.2 Chemisch-technisches Modell	8
4.2.3	AP2.3 Reaktorkonzepte	9
4.2.4	AP2.4 Reaktoren	9
4.2.5	AP2.5 Untersuchung Vermischung, Wärmeübergang	9
4.3	AP3 Monomerrückgewinnung	9
4.3.1	AP3.1 Destillationskolonne	9
4.3.2	AP3.2 Modellrechnungen	10
4.3.3	AP3.3 Ergänzung Pilotanlage	10
4.4	AP4 Chemische Modifikation - Halogenierung	10
4.4.1	AP4.1 Reaktionskinetik	10
4.4.2	AP4.2 Reaktorkonzepte	10
4.4.3	AP4.3 Chemische Modifikation	10
4.4.4	AP4.4 Modellexperimente zu Dispergierung	10
4.5	AP5 Aufarbeitung, Isolation	11
4.5.1	AP5.1 Verfahrenskonzept	11
4.5.2	AP5.2. Extruder-Auswahl und -Auslegung	11
4.5.3	AP5.3. Knetter-Auswahl und Auslegung	11
4.5.4	AP5.4 Auslegung und Betrieb kontinuierliche Anlage	11
4.5.5	AP5.5 Qualitätskontrolle	12
4.5.6	AP5.6 Scale-up	12
4.6	AP6 Produkteigenschaften, Prozesskontrolle	12
4.6.1	AP6.1 Produkteigenschaften	12
4.6.2	AP6.2 Prozesskontrolle	12
4.7	AP7 Pilotanlage	12
4.7.1	AP7.1 Konzeptentwicklung	12
4.7.2	AP7.2 Pilotanlage	13
4.8	AP8 Energieeffizienzanalyse	13
4.8.1	AP8.1 Verfahrensmodell	13
4.8.2	AP8.2 Wirtschaftlichkeit und Ökoeffizienz	13
5	Wissenschaftlich-Technische Ergebnisse	14

5.1	AP2 Polymerisation, Reaktortechnik	14
5.1.1	AP2.1 Chemische Grundlagen	14
5.1.2	AP2.2 Chemisch-technisches Modell	15
5.1.3	AP2.3 Reaktorkonzepte	18
5.1.4	AP2.4 Reaktoren	20
5.1.5	AP2.5 Untersuchung Vermischung, Wärmeübergang	21
5.2	AP3 Monomerrückgewinnung	24
5.2.1	AP3.1 Destillationskolonne	24
5.2.2	AP3.2 Modellrechnungen	24
5.2.3	AP3.3 Ergänzung Pilotanlage	25
5.3	AP4 Chemische Modifikation - Halogenierung	25
5.3.1	AP4.1 Reaktionskinetik	25
5.3.2	AP4.2 Reaktorkonzepte	27
5.3.3	AP4.3 Chemische Modifikation	28
5.3.4	AP4.4 Modellexperimente zu Dispergierung	28
5.4	AP5 Aufarbeitung, Isolation	31
5.4.1	AP5.1. Verfahrenskonzept	31
5.4.2	AP5.2. Extruder-Auswahl und -Auslegung	32
5.4.3	AP5.3 Knetter-Auswahl und Auslegung: Voreindampfung und Finishing	35
5.4.4	AP5.4 Auslegung und Betrieb kontinuierliche Anlage	35
5.4.5	AP5.5 Qualitätskontrolle	36
5.4.6	AP5.6 Scale-up	36
5.5	AP6 Produkteigenschaften, Prozesskontrolle	36
5.5.1	AP6.1 Produkteigenschaften	36
5.5.2	AP6.2 Prozesskontrolle	36
5.6	AP7 Pilotanlage	37
5.6.1	AP7.1 Konzeptentwicklung	37
5.6.2	AP7.2 Pilotanlage	37
5.7	AP8 Energieeffizienzanalyse	39
5.7.1	AP8.1 Verfahrensmodell	39
5.7.2	AP8.2 Wirtschaftlichkeit und Ökoeffizienz	41
6	Voraussichtlicher Nutzen, insbesondere Verwertbarkeit des Ergebnisses	42
7	Veröffentlichungen, Vorträge, Referate, etc.	45

1 Einleitung

Durch das Projekt sollten innovative, energiesparende Prozesstechnologien und Verfahren bei der Herstellung von Synthesekautschuken aus dem Labormaßstab in die industrielle Produktion übertragen werden. Dazu sollten teilweise bereits erarbeitete Techniken hochskaliert und in die praktische Anwendung gebracht werden können. Durch die angestrebten Projektergebnisse wurden signifikante Energieeinsparungen erwartet, verbunden mit wesentlich niedrigeren Herstell- und Produktionskosten.

Berechnungen auf der Grundlage der erzielten Forschungsergebnisse zeigen Einsparpotentiale des verbesserten Herstellungsverfahrens von ca. 70% bei Dampf und knapp ca. 40 % bei Elektrizität. Damit liegt die Einsparung bei den Fertigungskosten bei ca. 15 - 25%.

Im Projekt sollte ein schlankes Produktionsverfahren erarbeitet werden, das an verschiedenen Stellen im Herstellungsprozess energieeffiziente Innovationen einsetzt und so zu einem wesentlich optimierten Prozess führt. Das Potential des neuen Verfahrens wurde in Vorstudien und theoretischen Verfahrensanalysen, die auf ganzheitliche Werkzeuge zur Verfahrensbewertung zurückgreifen, verifiziert.

Eine wesentliche Verbesserung des Prozesses besteht im Austausch des chlorierten Lösungsmittels gegen ein Alkan und im Wechsel von einem Slurry Verfahren zu einer Polymerisation in homogener Lösung. Dadurch werden weniger Prozessschritte und Phasenumwandlungen benötigt, verbunden mit einer inhärenten Senkung des Energiebedarfs.

Weitere Vorteile entstehen durch eine gezielte Optimierung der einzelnen Verfahrensschritte, der Polymerisationschemie und durch die Integration von modernen effizienten Verfahren in den Gesamtprozess.

Die wesentlichen Vorteile des neuen Verfahrens sind:

- Ersatz des chlorierten Lösungsmittels durch ein umweltverträglicheres Alkan
- höhere Reaktionstemperaturen durch Optimierung des Katalysatorsystems und damit einhergehende Energieeinsparung
- kein Lösungsmitteltausch mehr für die Modifikation (Polymerisation und Modifikation in demselben Lösungsmittel)
- Ersatz des ineffizienten Dampfstripprozesses durch ein Direkteindampfverfahren in Knetern und Extrudern.

Die entwickelten Verfahrensschritte wurden dann in einer integrierten Pilotanlage im Mini-plant-Maßstab (das bedeutet eine Kapazität von 1- 15 kg/h) gemeinsam erprobt.

Die Erkenntnisse und Erfahrungen sollen im Projektanschluss in der Planung einer neuen Produktionsanlage mit einer Kapazität von 100.000-180.000 Jahrestonnen umgesetzt werden und auf andere Produkte übertragen werden, so dass auch dort ähnlich tiefgreifende Verfahrensentwicklungen mit hohem Energieeinsparpotential gestartet werden können.

Patentanmeldungen wurden eingereicht beziehungsweise sind in der Vorbereitung, um die IP Situation abzusichern.

2 Randbedingungen und Voraussetzungen

Lanxess (LXS) ist einer der größten deutschen Spezialchemie-Konzerne, führend im Bereich der Synthesekautschuke und auf allen wichtigen Märkten der Welt präsent. Das Kerngeschäft bilden Entwicklung, Herstellung und Vertrieb von Kunststoffen, Kautschuken, Spezialchemikalien und Zwischenprodukten. Der Konzern hat sich mit seinem umfangreichen Portfolio auf Premium-Produkte konzentriert.

Das heute u.a. auch bei LXS eingesetzte Herstellverfahren für Butylkautschuk stammt aus den 40er Jahren des 20. Jahrhunderts und ist sehr energieintensiv.

Vor dem Hintergrund der zunehmenden Rohstoffverknappung und des Marktdruckes hatte LXS gemeinsam mit der Bayer Technology Services GmbH Konzeptstudien durchgeführt. Nach intensiven theoretischen Überlegungen wurden die erfolgversprechendsten Ansätze in Machbarkeitsstudien experimentell erprobt. Hierbei zeichnete sich ein radikal neuer Ansatz als potentiell tragfähig ab. In diesem „proof-of-principle“ konnte gezeigt werden, dass sowohl die Invest- als auch die Herstellkosten signifikant verringert werden könnten. Signifikante Energiesparmöglichkeiten bezogen auf den heutigen Prozess wurden aufgezeigt.

Intensive Patentrecherchen wurden durchgeführt. Als Fazit der durchgeführten Patentrecherche wurde festgestellt, dass LXS vorab keine Patente Dritter bekannt waren, die eine Verwertung der angestrebten Projektergebnisse behindert hätten. Eher im Gegenteil verfügten die Projektpartner über einschlägige Schutzrechte, die eine Basis für eine erfolgreiche Vermarktung der Ergebnisse darstellten.

Bei **Bayer Technology Services (BTS)** ist eine Vielzahl von Kompetenzen gebündelt. So beschäftigt sich eine Gruppe mit der Kinetik und der Modellierung von chemischen Reaktionen wie zum Beispiel Polymerisationen. Die gewonnenen Aussagen aus den chemischen Versuchen konnten direkt in das erforderliche Reaktordesign einfließen. In der Gruppe Misch- und Reaktortechnik wurden die einzelnen Aspekte des Reaktordesigns bearbeitet. In beiden Gruppen existierten Labors und Technika für entsprechende Versuche.

Die Hochviskostechnik ist ebenfalls seit Jahren eine Kernkompetenz von BTS. Mithilfe von Strömungssimulationen und Versuchen in Technika werden Verfahren im Bereich der Polymertechnik entwickelt. Die direkte Eindampfung des Butylkautschuks stellte eine besondere Herausforderung dar und erforderte diese spezielle Kompetenz.

BUSS-SMS-Canzler (BUSS) hatte wesentliche Erfahrungen und Kenntnisse durch vielfältige Vorarbeiten im Bereich der Apparatechnik für die Polymerindustrie vorzuweisen und verfügte dazu über einschlägige Patente. Die von BUSS gebauten Apparate, die in der Vergangenheit und heutzutage in der Polymerindustrie eingesetzt werden, sind z.B. Hochviskosreaktoren, Dünnschichtverdampfer oder Knetter. Diese Apparate, die von BUSS bereits in verschiedenen Varianten und gezielten Modifikationen hergestellt wurden, bildeten eine gute Basis für die Konzepterstellung und Bau des neuen Reaktors, der für die Kautschukherstellung entwickelt werden sollte.

Der Lehrstuhl Mechanische Verfahrenstechnik an der **Technischen Universität Dortmund (TU Dortmund)** ist einer von 11 Lehrstühlen der Fakultät Bio- und Chemieingenieurwesen. Als Lehrstuhl für mechanische Verfahrenstechnik beschäftigt sich das Institut seit langem mit Fragestellungen der Fluidodynamik und des Wärmetransportes in Reaktoren. Dem Institut stehen etwa 200 m² Technikums- und Laborfläche mit einschlägiger Apparateausstattung und Messtechnik sowie Simulationssoftware für CFD-Aufgaben zur Verfügung.

Der Lehrstuhl Organische Chemie komplexer Systeme am Kekulé-Institut für Organische Chemie und Biochemie an der **Universität Bonn** verfügt über entsprechende Synthese- und Charakterisierungserfahrung, die die im Rahmen des Projekts durchzuführenden Arbeiten ermöglicht. Diese liegen im Bereich der Organischen Chemie und der Polymerchemie. Zudem hält die Arbeitsgruppe mehrere GPC-Anlagen vor; NMR und MS sind in der fachgruppeneigenen analytischen Abteilung im Service zugänglich.

3 Wissenschaftlicher und technischer Stand

Im gegenwärtigen Prozess (Abbildung 3.1) wird die Polymerisation in dem chlorierten Lösungsmittel Methylchlorid (bei Raumtemperatur gasförmig) durchgeführt, mit starken Problemen bzgl. Reaktor fouling und begrenzter Verfahrensstabilität. Das Lösungsmittel Methylchlorid ist notwendig, um die Aluminiumchlorid Initiatoren zu lösen, es löst aber nicht das Polymer, daher liegt hier eine Fällungs- oder Slurry-Polymerisation vor. Die Polymerisationstemperatur beträgt ca. -100°C, mit entsprechend großem Energiebedarf für die Kühlung der stark exothermen Reaktion. Nach der Reaktion werden das Lösungsmittel und die nicht abreagierten Monomere mit Dampf ausgetrieben (Dampfstrippen), die Kühlenergie des Reaktormediums geht dabei für den Prozess vollständig verloren. Der Kautschuk wird in diesem Schritt koaguliert und liegt als Suspension oder ‚Slurry‘ in Wasser vor. Für eine anschließende chemische Modifikation wird der Kautschuk vom Wasser abgetrennt und in einem zweiten Lösungsmittel, z.B. einem Alkan, aufgelöst. Nach der Modifikation wird das Lösungsmittel 2 wieder mit Dampf ausgetrieben. Der Kautschuk liegt dann wieder in koagulierter Form als Slurry in Wasser vor, wird zunächst mechanisch entwässert und dann thermisch getrocknet. Die so erzeugten Kautschukkrümel werden gekühlt und in Ballen, die übliche Lieferform des Kautschuks, gepresst.

Anhand des Verfahrensschemas wird deutlich, dass der bestehende Prozess viele energieintensive Schritte mit einer Phasenwandlung umfasst. Außerdem ist das in der Kautschukindustrie übliche Dampfstrippverfahren energetisch sehr ineffektiv: es muss etwa 3-4-mal mehr Dampf eingeleitet werden als für die Verdampfung des Lösungsmittels erforderlich wäre.

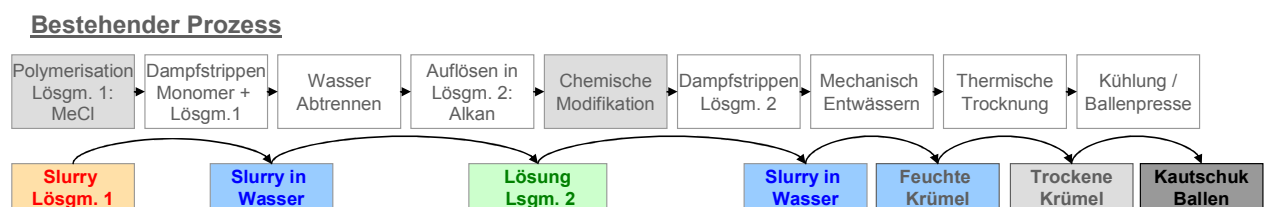


Abbildung 3.1: Schema des bestehenden Prozesses

Beim Lösungspolymerisationsprozess wird die Polymerisation als auch die chemische Modifikation in dem gleichen Lösungsmittel durchgeführt. Aufgrund des verwendeten Katalysatorsystems und des Lösungsmittels konnte die Polymerisationstemperatur erhöht werden.

Während der Polymerisation nach dem neuen Verfahren entsteht ein hochmolekulares, gelartiges Polymer, welches sich auf der Kühlfläche des Reaktors, als auch auf den Rührorganen sammelt und die Abfuhr der Reaktionswärme behindert. Aus der Literatur und Patentrecherchen waren Apparate bekannt, welche die Ablagerungen von den Kühlflächen permanent abreinigen. Es war jedoch keine technische Lösung bekannt, wie solche Reaktoren für reaktive Systeme mit Polymerisationsmischungen bei den tiefen Temperaturen und der Gelbildungsproblematik ausgeführt werden können. Diese Problematik wurde durch entsprechend modifizierte partiell selbstreinigende Reaktoren gelöst.

In der Monomerrückgewinnung werden die Monomere abgetrennt, gereinigt und rückgeführt. Beim Direkteindampfen wird das Lösungsmittel entfernt und separat zurückgeführt. Anschließend wird der Butylkautschuk pelletiert und getrocknet.

Dieses Verfahren ist deutlich schlanker und somit einfacher als das in Abbildung 3.1 gezeigte Standardverfahren. Dadurch ergeben sich erhebliche Herstellungs- und Investitionskostenvorteile.

4 Planung und Ablauf des Vorhabens

Das Projekt wurde in acht Arbeitspakete und eine klare Aufgabenverteilung der Partner strukturiert.

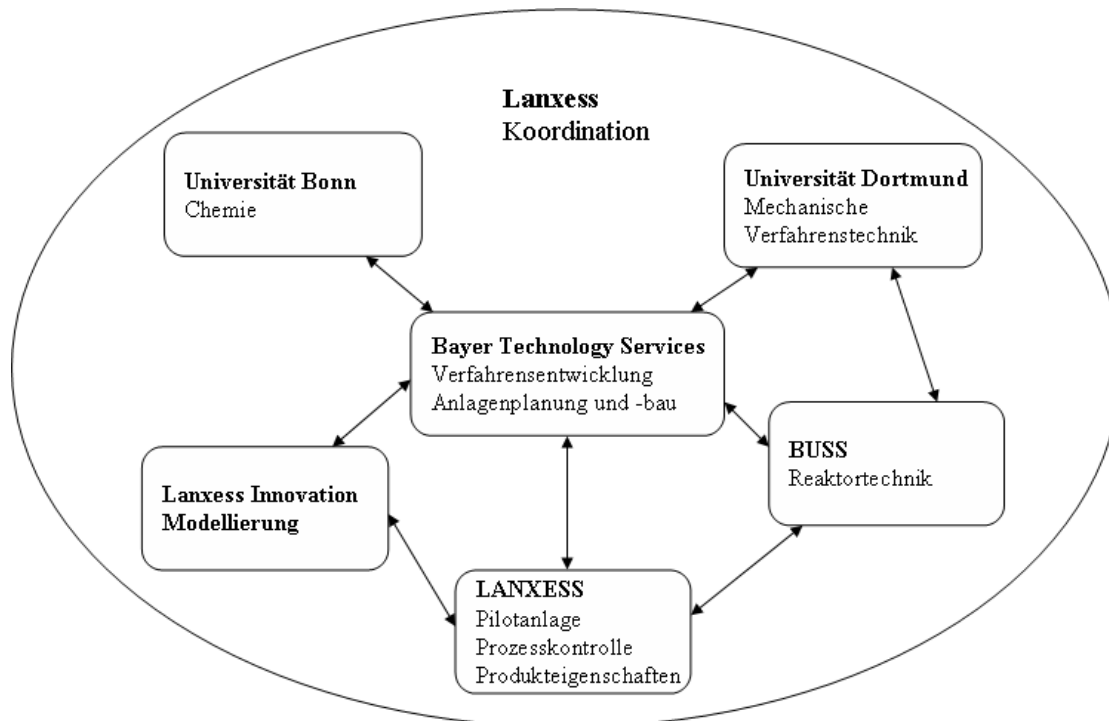


Abbildung 4.1: Struktur und Zusammenwirken der Partner

4.1 AP1 Management

Um die Zielorientierung auf eine industrielle Umsetzung der Projektergebnisse zu gewährleisten, übernahm LXS die Koordination der Projektaktivitäten. Dazu wurden regelmäßige Projekttreffen des Projektkonsortiums organisiert, die Zusammenarbeit der einzelnen Arbeitspakete forciert und die Projektergebnisse zusammengeführt und dokumentiert.

4.2 AP2 Polymerisation, Reaktortechnik

4.2.1 AP2.1 Chemische Grundlagen

Grundlagen der Polymerisation wurden an der Universität Bonn untersucht. Ziel war die Entwicklung eines Katalysatorsystems, das eine signifikante Erhöhung der Polymerisationstemperatur erlaubt bei gleichzeitig ausreichend hohem Molekulargewicht.

Es wurden neue Chelat- und Nichtchelatligenanden entwickelt, die als Initiatoren in Gegenwart eines geeigneten Ko-Initiators Verwendung finden. Probleme während des Projekts waren zum einen die teilweise nicht ausreichende Verfügbarkeit der Systeme oder deren Lösungsverhalten.

4.2.2 AP2.2 Chemisch-technisches Modell

BTS hat eigene Laborversuche durchgeführt und daraus ein chemisch-kinetisches Modell der Reaktion entwickelt, das auch auf Untersuchungen im Labor und Technikum von LXS basiert.

Ziel war es, den Reaktionsverlauf und das Molekulargewicht in Abhängigkeit von Temperatur, Monomerkonzentration, Katalysatorart und -konzentration und Verweilzeitspektrum im Reaktor vorherzusagen. Auf der Grundlage der ermittelten experimentellen Daten konnte ein sehr leistungsfähiges Modell erstellt werden.

4.2.3 AP2.3 Reaktorkonzepte

BTS hat auf der Grundlage von AP 2.2 Reaktorkonzepte mit verbessertem Wärmeübertrag entwickelt, die zudem unempfindlich gegen Produktablagerungen sind. Die Merkmale der Reaktoren wurden nach Prioritäten geordnet den Partnern mitgeteilt. Nach theoretischen Fallstudien wurden Reaktorkonzepte entwickelt und daraus Modellreaktoren erstellt. Die Reaktoren wurden mit Modellflüssigkeiten getestet und bezüglich Mischverhalten charakterisiert. Abschätzungen zum Scale-up für jedes Reaktorkonzept wurden durchgeführt.

4.2.4 AP2.4 Reaktoren

BUSS hat auf der Grundlage des intensiven Erfahrungsaustauschs mit den Projektpartnern die Merkmale der Reaktoren zusammengestellt und die Reaktorgeometrie festgelegt. BUSS hat als Apparatebauer diesen Reaktor entwickelt und die neue Apparateklasse auf ihre grundsätzliche Eignung hin geprüft. Dabei wurden konstruktive Änderungen erarbeitet und umgesetzt, die für die Anwendung als Polymerisationsreaktor erforderlich waren. Kritische Punkte waren hier die Verweilzeit, das Verschmutzungsverhalten und die Ausführung der Kühlung. Die Reaktion soll möglichst isotherm verlaufen, daher wurde der Apparat an die Kinetik der Reaktion angepasst. Die Definition der erforderlichen Parameter für die Versuche bestimmte die Ausrüstung des Versuchsreaktors mit entsprechender Messtechnik. BUSS assistierte bei der Auswertung der Versuchsergebnisse und bei der Entwicklung von Scale-up Konzepten für eine Produktionsanlage.

Basierend auf den Erkenntnissen der Versuche hat BUSS das Konzept und die Entwurfskonstruktion für einen Pilot-Reaktor im 100 kg/h Maßstab erarbeitet.

4.2.5 AP2.5 Untersuchung Vermischung, Wärmeübergang

An der TU Dortmund wurde die Entwicklung, apparative Gestaltung und Auslegung der Reaktoren begleitet. Die Forschungsarbeiten befassten sich mit der Untersuchung der Vermischung und des Wärmeübergangs sowie der Reinigungsfunktion an Reaktor-Modellen im Technikum. Der Zugang erfolgt experimentell und über CFD. Für die Beantwortung der vorliegenden Fragen wurde eine vorhandene Apparatur ertüchtigt und verschiedene Schabervarianten hergestellt. Durch eine neuartige Gestaltung von Wandschabern sollte die Grenzschicht an der Reaktorwand permanent erneuert und das Ansetzen von Gel-Schichten systematisch vermieden werden.

4.3 AP3 Monomerrückgewinnung

4.3.1 AP3.1 Destillationskolonne

BTS hat Grundlagenversuche zum Siedeverhalten unter Destillationsbedingungen (Schäumen) mit Modellflüssigkeiten durchgeführt, eine Destillationskolonne für die Trennaufgabe ausgelegt und diese im Technikum von LXS realisiert.

LXS unterstützte beim Design der Destillationskolonne und entwarf ein Verfahrenskonzept für die Monomeraufarbeitung. Weiterhin analysierte LXS die Foulingeffekte sowie die Akkumulation von

Nebenkomponenten bei längerem Betrieb mit Rückführung der Monomere und deren Einfluss auf die Polymerisation.

4.3.2 AP3.2 Modellrechnungen

LXS begleitete das verfahrenstechnische Konzept anhand von Modellrechnungen. Hierzu wurden rigorose Modelle der Destillationskolonne und Nebenapparate z.B. mit dem Simulationswerkzeug Aspen Plus erstellt und fortlaufend an Hand der Versuchsergebnisse validiert, angepasst und verfeinert. Von besonderem Interesse waren hierbei die tatsächlich erreichbaren Trennleistungen im viskosen System.

Aufbauend auf den Modellen wurde dann mit Hilfe der Simulationswerkzeuge und zusätzlicher Tools zur Berechnung der Kolonnenhydraulik (z.B. Tray Heart) das Scale-up in den Technikkmaßstab durchgeführt.

4.3.3 AP3.3 Ergänzung Pilotanlage

LXS ergänzte die Pilotanlage um eine Abtrennung von Monomeren aus der hochviskosen Reaktionslösung. Die Destillationskolonne wurde in Serie mit der Polymerisation aufgebaut, um die Versuche unter realen Bedingungen durchzuführen. (Der Betrieb der Pilotanlage erfolgte in AP7).

4.4 AP4 Chemische Modifikation - Halogenierung

4.4.1 AP4.1 Reaktionskinetik

BTS hat die Reaktionskinetik der Halogenierung untersucht und modelliert. Die Einflussgrößen wie Polymerkonzentration, Wassergehalt und Neutralisationsbedingungen gingen in die Untersuchungen mit ein.

4.4.2 AP4.2 Reaktorkonzepte

BTS hat angepasste Reaktorkonzepte für die chemische Reaktion entwickelt, die den optimierten Reaktionsbedingungen Rechnung tragen. Die Dispergiereigenschaften des eingetragenen Wassers und die Vermischung der Reaktanden waren von besonderem Interesse.

4.4.3 AP4.3 Chemische Modifikation

LXS-Innovation führte Versuche zur chemischen Modifikation durch. Hierzu wurden die nach AP4.2 konzipierten Reaktoren eingesetzt.

4.4.4 AP4.4 Modelleexperimente zu Dispergierung

An der TU Dortmund wurde die Dispergierwirkung verschiedener Konfigurationen und Parameter an Modellsystemen untersucht. Anhand der Versuche wurde die Machbarkeit eines kontinuierlichen Verfahrens nachgewiesen. Insbesondere war die flüssig/ flüssig-Dispergierung in hochviskoser Lösung von Bedeutung, weil hierdurch auch der Wassergehalt in der Polymerlösung, die zur Aufarbeitung und Isolation geht, bestimmt wird.

4.5 AP5 Aufarbeitung, Isolation

4.5.1 AP5.1 Verfahrenskonzept

Ziel eines neuen Verfahrens zur Isolation des Polymers aus der Lösung am Ende des Herstellprozesses war der Ersatz des Dampfstrippens durch eine Direkteindampfung.

Bei diesem neuen Verfahren erfolgt die Voreindampfung dadurch, dass die Polymerlösung erhitzt und anschließend entspannt wird, um dabei das Lösungsmittel abzutrennen. Diese Voreindampfung kann in mehreren Stufen erfolgen. Die stark aufkonzentrierte Lösung wird dann in einer Hochviskosmaschine, einem Extruder oder Knetter, bis zum festen Kautschuk eingedampft.

LXS hat auf der Grundlage der gewonnenen Ergebnisse die Randbedingungen, wie z.B. Viskositäten und Ausgangskonzentrationen festgelegt.

BTS hat mit Unterstützung durch BUSS und LXS ein Verfahrenskonzept für die Direkteindampfung von Butylkautschuk erstellt. Der Fokus von BTS lag dabei auf Extrudern, während BUSS ergänzend Knetter untersuchte.

Eine besondere Herausforderung war die Auslegung einer Entgasungsmaschine für krümeligen Kautschuk im letzten Entgasungsschritt, denn üblicherweise wird die Entgasung von Polymeren in einer homogenen Schmelze durchgeführt. Es wurden unterschiedliche Varianten von Extrudern, u.a. Doppelwellenextruder und Mehrwellenextruder, untersucht.

4.5.2 AP5.2. Extruder-Auswahl und -Auslegung

Der Einsatz eines Doppel- oder Mehrwellenextruders erlaubt die flexible Anpassung des Schneckenbesatzes an die Anforderungen des Produktes. Screening Versuche im Technikum lieferten Hinweise auf die optimale Schneckenkonfiguration. Dabei wurden insbesondere die Handhabung und das rheologische Verhalten des krümeligen Endproduktes untersucht. Aufgrund der besseren Handhabbarkeit wurden auch Versuche mit Modellsubstanzen, z.B. Silikonkautschuk, durchgeführt.

4.5.3 AP5.3. Knetter-Auswahl und Auslegung

Der Einsatz von Knetern, die für hohen Energieeintrag und gute Oberflächenerneuerung in der hochviskosen Polymerlösung sorgen, ist eine mögliche Verfahrensvariante für die Voreindampfung. Die verbleibende Lösungsmittelmenge wird bis auf wenige hundert ppm im Vakuum verdampft. Im Technikum von BTS sollte die Eignung der von BUSS erarbeiteten Knetervarianten durch Screeningversuche untersucht werden.

4.5.4 AP5.4 Auslegung und Betrieb kontinuierliche Anlage

Aufgrund der Voruntersuchungen wurde eine optimierte Konfiguration für eine komplette kontinuierliche Eindampfanlage erstellt und diese im Technikum aufgebaut. BTS betrieb die kontinuierliche Eindampfanlage, in der das Produkt ausgehend von der Polymerlösung aus der Vorstufe (Reaktion, Halogenierung) bis zum festen Kautschuk in Krümelform eingedampft wurde. Diese Arbeiten zur Aufarbeitung waren als Vorstufe zum Betrieb der Pilotanlage unter AP 7.2 geplant und wurden zunächst mit Kautschuklösung durchgeführt, die aus dem herkömmlichen Prozess stammt und von LXS zur Verfügung gestellt wurde.

4.5.5 AP5.5 Qualitätskontrolle

Die abschließende Qualitätskontrolle des fertigen Produkts wurde von LXS vorgenommen, dazu zählten z.B. die Bestimmung der Restgehalte an flüchtigen Komponenten und rheologische Untersuchungen wie die Viskosität (Mooney). Einige Messungen, wie z.B. GPC Untersuchungen oder Messungen, die direkt während der Versuchsläufe erfolgen mussten, wurden bei BTS durchgeführt.

4.5.6 AP5.6 Scale-up

Die Versuche auf der kontinuierlichen Versuchsanlage dienten dazu, das Verfahren zu validieren. Aufgrund der Versuchsergebnisse wurde das Scale-up Konzept für eine industrielle Anlage erstellt. Dazu zählte auch die Bewertung der technologischen Risiken. In diesem Schritt wurde auch die Verwendbarkeit des Verfahrens für andere Synthesekautschuke betrachtet.

4.6 AP6 Produkteigenschaften, Prozesskontrolle

4.6.1 AP6.1 Produkteigenschaften

Beim Base Polymer (nach der Polymerisation und vor der Halogenierung) hat LXS die Produkteigenschaften, Mooney Viskosität, die Mikrostruktur über ¹H-NMR, die Molekulargewichtsverteilung über GPC sowie Gel/ Rückstände über die Ultrazentrifuge geprüft und charakterisiert.

Beim Butylkautschuk (nach der Halogenierung) wurde zusätzlich zu den o.g. Prüfungen der Gehalt an leichtflüchtigen Komponenten (VOC, Lösungsmittel, Wasser etc), der Gehalt an Additiven (FTIR), die Halogenmenge, der Aschegehalt und die Alterung in LXS-Labors geprüft.

Außerdem wurden ausführliche rheologische Untersuchungen sowie Anwendungstests durchgeführt. Dazu zählten Luftdurchlässigkeit, Schrumpfung, Extrusion, Spannungs-Dehnungsverhalten, Sprödigkeit, Druckverformung, Vulkanisationseigenschaften etc..

Die Ergebnisse bestätigten die Äquivalenz des nach dem neuen Prozeß hergestellten Kautschuks zum Referenzprodukt.

4.6.2 AP6.2 Prozesskontrolle

BTS steuerte Methoden zur Prozesskontrolle bei, die zur Gewährleistung einer gleichbleibenden Qualität und eines stabilen Prozesses dienen. Dazu gehörte z. B. ein optisches Verfahren zur Überwachung der Reinheit des Produktes.

4.7 AP7 Pilotanlage

4.7.1 AP7.1 Konzeptentwicklung

BTS erstellte mit Unterstützung von LXS das Konzept für eine integrierte Pilotanlage im Mini-plant-Maßstab (1-15 kg/h Butylkautschuk). Diese Anlage besteht aus der Zuführung der Monomere, der Katalysatoraktivierung und kontinuierlichen Dosierung, einer Tieftemperatureinheit, den Reaktoren, der Destillationskolonne für die hochviskose Polymerlösung, einem Flash zum Aufkonzentrieren dieser Lösung, einem Schritt zum Reinigen und zum Zurückführen der nicht umgesetzten Monomere. Dieser Anlagenteil wurde inkl. Monomerrückführung kontinuierlich betrieben.

Es wurden neue Reaktor-, Rückführungs- und Katalysatorkonzepte erarbeitet. Daran schloss sich die chemische Modifikation des Butylkautschuks zum Halobutylkautschuk an, die ebenfalls kontinuierlich betrieben wurde.

4.7.2 AP7.2 Pilotanlage

Wichtiger Schritt war der Bau und Betrieb einer Pilotanlage durch LXS in Dormagen. Hierin wurden zahlreiche Polymerisationsreaktionen im kleinen Maßstab kontinuierlich durchgeführt. Erst mit diesen Versuchen gelang es, die Erkenntnisse zur Chemie der Polymerisation umzusetzen und die abgeleiteten Modelle im kontinuierlichen Langzeitbetrieb (3-Schicht) auf die Praxistauglichkeit zu testen bzw. zu verifizieren. Dabei wurden unterschiedliche Reaktorkonzepte in die Versuchsanlage integriert und unter realen Polymerisationsbedingungen im kontinuierlichen Betrieb Langzeittests unterzogen. LXS betrieb die Pilotanlage vollkontinuierlich über einen Zeitraum von knapp 3 Jahren innerhalb des Projektes.

4.8 AP8 Energieeffizienzanalyse

4.8.1 AP8.1 Verfahrensmodell

LXS hat das gesamte neue Verfahren modellhaft abgebildet; hierbei wurde die verfahrenstechnische Standardsoftware ASPEN genutzt. Das Modell wurde während des gesamten Projektes an die Ergebnisse angepasst und fortlaufend aktualisiert.

4.8.2 AP8.2 Wirtschaftlichkeit und Ökoeffizienz

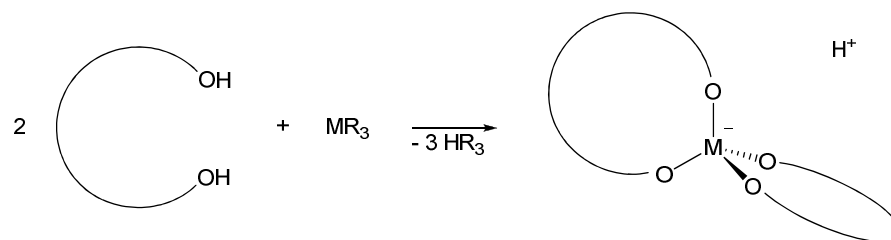
BTS verfügt über Bewertungsmodelle, mit denen das Anlagenkonzept auf Wirtschaftlichkeit und Ökoeffizienz überprüft wurde. Dadurch wurde fortlaufend geprüft, ob das Verfahrenskonzept die anvisierten Vorteile liefert. Hieraus wurden Empfehlungen für die weiteren Verfahrensverbesserungen im Elastomerbereich im Rahmen des Entwicklungszentrums abgeleitet. Weiterhin war es möglich, auf den Einfluss von im Projektlauf veränderten Rahmenbedingungen zu reagieren, z.B. durch Berücksichtigung steigender Energiepreise.

5 Wissenschaftlich-Technische Ergebnisse

5.1 AP2 Polymerisation, Reaktortechnik

5.1.1 AP2.1 Chemische Grundlagen

Ein Ziel war es, neue acide Chelatliganden mit verschiedenen dreiwertigen Metallorganylanen (MR_3) zu den jeweiligen at-Komplexen umzusetzen. Durch die Kondensation des Chelatliganden mit dem Metallorganyl sollte der in folgender Abbildung gezeigte schematische Komplex dargestellt werden; das dabei entstehende «freie Proton» sollte die kationische Polymerisation, ähnlich wie bei der Initiierung mittels Brønsted-Säuren, einleiten.



Zur Verwirklichung des Vorhabens wurden in (teils mehrstufigen) Synthesen unter Zuhilfenahme klassischer und modernen (metallorganischer) Kupplungsmethoden eine Reihe von Chelatliganden dargestellt, vollständig charakterisiert und auch in ausgewählten Fällen deren Lithiumalanate nachgewiesen.

Auf Grund der geringen Löslichkeit der hier zuerst dargestellten Liganden in Hexan, kamen sie für die Untersuchung der Polymerisation in dem für den Polymerisationsprozess verwendeten Lösungsmittel nicht in Betracht.

Eine ähnliche Problematik wurde bei weiteren Chelatliganden beobachtet. Auch hier war die Löslichkeit nach Spalten des Methylethers und Freisetzen der freien Phenole so gering, dass keine oder nur sehr schwer lösliche Produkte erhalten werden konnten.

Aus diesem Grunde wurde die Darstellung hoch alkylierter Liganden angestrebt. Verschiedene Liganden wurden dargestellt und untersucht. Auch in diesem Fall sind die entsprechenden Methylether sehr gut löslich und stabil, die freien Phenole zeigen eine deutlich reduzierte Stabilität.

Es wurde sich daher alternativen Koinitiatoren zugewandt, bei denen die bisher beschriebenen Problematiken nicht auftraten. Dabei konnte Butylkautschuk mit einem hohen Molekulargewicht bei tiefen Temperaturen synthetisiert werden. Die zu erwartende Abnahme des Molekulargewichts bei höherer Temperatur führte aber immer noch dazu, dass Polymere mit einem ausreichenden Molekulargewicht bei höheren Polymerisationstemperaturen erhalten werden konnten. Im Rahmen des Projekts konnte damit ein vielversprechender Ansatz zur Polymerisation bei erhöhten Temperaturen aufgezeichnet werden.

Entsprechende Patentanmeldungen sind z.Z. in Arbeit.

5.1.2 AP2.2 Chemisch-technisches Modell

Zur Entwicklung eines chemisch-kinetischen Modells der Reaktion wurden Laborversuche bei BTS und Labor- und Technikumsversuche bei LXS durchgeführt. Ziel war es den Reaktionsverlauf und das Molekulargewicht in Abhängigkeit von Temperatur, Monomerkonzentration, Katalysatorart und -konzentration und Verweilzeitenspektrum im Reaktor vorherzusagen.

5.1.2.1 Charakterisierung und Optimierung eines Initiator-Systems bestehend aus Alkylaluminiumchloriden in einem Alkan

Die chemischen Anforderungen an die Entwicklung eines neuen Initiatorsystems sind neben hoher Aktivität die Gewährleistung einer hohen Molmasse (M_w) des Polymers bei möglichst hoher Reaktionstemperatur (Ziel: $M_w = 350-600 \text{ kg/mol}$). Das Initiator System muss auf eine spätere Produktionsanlage übertragbar sein. Angestrebt wird ein kontinuierlich arbeitendes System das reproduzierbar und verlässlich in die Produktion umgesetzt werden kann.

Zunächst wurde eine systematische Charakterisierung des im Labor aktivierten neuen Initiator-Systems durchgeführt. Hierfür wurden verschiedene analytische Methoden verwendet, um die löslichen wie auch die unlöslichen Komponenten zu identifizieren. Wesentlich zur Klärung der chemischen Zusammensetzung des Initiator-Systems waren die Ergebnisse der NMR, IR-Spektroskopie und Elementar Analytik. Diese wurde ergänzt durch Nanofiltration der Feststoffe, REM, EDX und ESCA.

Das zur Aktivierung zugesetzte Wasser substituiert die Halogen-Brücken-Atome aber auch teilweise die Ethylgruppen am Komplex durch O- bzw. OH-Gruppen. Bei Wasser Überkonzentrationen bzw. auch lokalen Überschüssen, steigt der Hydrolysegrad der Ethylgruppen an und die Komplexe sind nicht mehr in Hexan löslich und fallen aus. Da der Feststoff selbst nicht aktiv ist bzw. Verlust an aktivem Katalysator darstellt, wird die Aktivierung möglichst schonend mittels Wasser-gesättigtem N_2 durchgeführt. Diese Methode eignet sich auch als kontinuierlicher Prozess und wurde entsprechend in der Dormagener Miniplant-Anlage aufgebaut.

Die IR-Messung ermöglicht eine schnelle Quantifizierung des Hydrolysegrades. Diese Methode wurde daher eingesetzt, um unterschiedlich aktivierte Initiatorlösungen zu charakterisieren.

Zur Kontrolle der Aktivierung des Initiators wurde zunächst eine off-line IR-Messung initiiert, welche die Korrelationen von Aktivierungszustand des Initiators und Polymerisationsaktivität, d.h. dem Umsatz an Polymer pro zugesetzter Menge Initiator lieferte.

Die für on-line Applikationen in der Miniplant-Anlage notwendige Installation des FT-IR-Geräts erforderte eine speziell für diesen Zweck konstruierte IR-Messzelle die später auch in der Produktion einsetzbar sein sollte. Das System wurde erfolgreich in die Miniplant von LXS in Dormagen implementiert.

Neben dem on-line Monitoring der Initiatoraktivität mittels MIR wurden NIR-Sonden bzw. Ramansonden zur Bestimmung des Polymeranteils während der Polymerisation geprüft. Beide Messtechniken erlauben prinzipiell die on-line Umsatzbestimmung mit vergleichbarer Genauigkeit wie die nur off-line einsetzbare gravimetrische Methode. Die NIR-Methode wird inzwischen standardmäßig im Technikumsmaßstab eingesetzt.

Ein kritischer Punkt bei der Aktivierung mit Wasser ist allerdings die auftretende Feststoffbildung. Daher wurden im Labor der BTS in Leverkusen Versuche zur Aktivierung mit HCl durchgeführt, alternativ bzw. additiv zur Aktivierung mit Wasser.

Grundsätzlich lagen die Molgewichte (M_n , M_w) der Polymere allerdings deutlich niedriger als mit dem mit Wasser aktivierten Initiatorsystem, so dass mit dem HCl-System deutlich niedrigere Polymerisationstemperaturen erforderlich waren, um das gewünschte Produkt herzustellen.

Aufgrund dieses klaren energetischen und wirtschaftlichen Nachteils wurden die Arbeiten für das alternative Initiator System beendet

5.1.2.2 *Screening Experimente im Labor bei BTS zur Auswahl geeigneter technischer Hexan-Qualitäten für die Polymerisation*

Ziel der Experimente war die Prüfung verschiedener technischer Hexan-Qualitäten für die späteren Versuche in der Miniplant-Anlage in Dormagen sowie für die spätere Pilotierung. Die Polymerisation wurde hierfür im Labor (Maßstab 1 L) in einer speziellen Apparatur als Batch-Experiment durchgeführt. Als Initiator wurde das zuvor optimierte System verwendet. Die Qualität der Aktivierung wurde mittels der bei BTS entwickelten IR-Messung vor jedem Polymerisationsversuch geprüft. Die ausgewählten Hexan-Qualitäten waren

- n-Hexan > 99% (als Standard)
- 95% n-Hexan (technische Qualität)
- tech. Hexan und
- Isohexan.

Der Vergleich der verschiedenen Lösungsmittel erfolgt nach den Kriterien

- Einfluss auf Molgewicht M_w
- Isopreneinbau
- Umsatzgeschwindigkeit und
- benötigte Initiatormenge.

Ergebnis der Untersuchungen ist, dass auch die technischen Hexanqualitäten nach Trocknung zufriedenstellende Polymerisationsergebnisse liefern. Dies ist ein entscheidender Punkt für eine spätere wirtschaftliche Umsetzung des Verfahrens im großtechnischen Maßstab.

5.1.2.3 *Kinetische Experimente, Rezepturoptimierungen und Parameterstudien in der kontinuierlichen Miniplant-Anlage in Dormagen.*

Experimente zur Kinetik der Polymerisationsreaktion wurden in der Miniplant bei LXS durchgeführt und ausgewertet. Die Experimente dienten zum einen dazu, eine verlässliche Reaktionskinetik für die Reaktorauslegung und -fahrweise zu erstellen. Außerdem wurden Experimente zur Optimierung der Rezeptur der Polymerisation anhand von Parameterstudien durchgeführt.

Der Versuchsaufbau bestand aus einer Kaskade von zwei Rührbehältern (s. Abb. 5.1). Die Verfolgung der Polymerisation geschah mittels Probenahme nach den Kesseln. Die Umsatzbestimmung erfolgte gravimetrisch, zur Verbesserung dieser Umsatzbestimmung wurden Arbeiten zur Entwicklung einer on-line NIR bzw. Raman-Verfolgung des Umsatzes begonnen. Das Polymer wurde mittels GPC-Messungen und $^1\text{H-NMR}$ zur Isoprenbestimmung analysiert.



Abbildung 5.1: Rührbehälterkaskade

Der entscheidende Erfolg der Rezepturoptimierung ist, dass das gewünschte Produkt bei deutlicher höherer Temperatur, hergestellt werden kann, was einen erheblichen Beitrag zur Reduktion der Energiekosten beim späteren Prozess liefert.

Ein weiterer wesentlicher Meilenstein war eine verbesserte Rezeptur mit reduziertem Monomeranteil. Der entscheidende Vorteil ist hier eine deutliche Energieeinsparung aufgrund reduzierter Monomer Recycle Ströme im späteren Prozess.

Außerdem konnte gezeigt werden, dass auch andere Produkttypen mittels des neuen Verfahrens hergestellt werden können.

Ein kritischer Punkt ist, dass bei dem Verfahren ein kleiner Anteil eines hochmolekularen, teilverzweigten Butylkautschuk gebildet wird, der als Gel bezeichnet wird und nicht in Hexan löslich ist. Dieser unlösliche Polymerbestandteil bildet Ablagerungen auf der Wand und akkumuliert sich in den Reaktoren.

Es wurden auch Batch-Versuche mit schrittweiser Initiatornachdosierung im Tieftemperatur-Reaktionskalorimeter durchgeführt. Die Verfolgung des Reaktionsumsatzes geschah mittels der freigesetzten Reaktionswärme. Im Rahmen dieser Versuche ließ sich reproduzierbar zeigen, dass die Polymerisation durch Desaktivierung des Initiators nach einer Anfangsphase stark retardiert, auf der anderen Seite aber durch Zugabe von neuem Initiator immer wieder neu gestartet werden kann.

Kontinuierliche Versuche in der Technikumsanlage zeigten vergleichbare Effekte, so konnte durch Initiatornachdosierung in den zweiten Polymerisationskessel der Umsatz in diesen Bereich merklich gesteigert werden.

Es wurde ein kinetisches Modell erstellt, das als Basis für die Reaktorauslegung diente. Alle Versuchsergebnisse wurden in das kinetische Modell integriert.

Als wesentliche Erweiterung wurde die Gel-Bildung mittels eines hypothetischen Mechanismus in das Modell aufgenommen. Unter Vorgabe von Löslichkeitslimits als Funktion des Verzweigungsgrades und M_w kann nun die Bildung von unlöslichen Gelen mit simuliert werden.

Besonderes Interesse für den anstehenden Scale-up des Verfahrens und das Reaktordesign besteht in der Wechselwirkung von Verweilzeitverteilung, Mischzeiten, Polymerisationskinetik

und der Wärmeabfuhr. Zur Untersuchung des Einflusses der Rückvermischung auf die Polymerisation wurden erste Simulationsrechnungen durchgeführt sowie auch experimentelle Untersuchungen mit verschiedenen Reaktorkonzepten durchgeführt. Es konnte kein Einfluss auf den Umsatz, das Molekulargewicht und den Isoprenanteil nachgewiesen werden.

Das Modell beschreibt die Einflüsse der Hauptparameter auf Umsatz, Molekulargewicht und Isoprenanteil. Die Genauigkeit ist aufgrund des Wassergehalts und der Verunreinigungen in den Ausgangsstoffen begrenzt. Einige Effekte sind nicht vollständig verstanden oder können nur qualitativ beschrieben werden.

5.1.3 AP2.3 Reaktorkonzepte

Das in AP2.2 erarbeitete chemisch-technische Modell diente als Grundlage zur Entwicklung neuer Reaktorkonzepte. Der neue Reaktor sollte skalierbar sein, eine stabile Polymerisation, eine gleichmäßige Temperaturverteilung (entscheidend für spezifikationsgerechtes Produkt) und eine lange Laufzeit ermöglichen.

Um eine möglichst gleichmäßige Temperaturverteilung zu erreichen, ist eine gute radiale und axiale Durchmischung erforderlich.

Aufgrund des sich bildenden Gels (unlösliche Polymerkomponente) müssen die Wärmeübergangsflächen abgereinigt werden, um einen ausreichenden Wärmeübergang sicherzustellen. Der Umsatz der Reaktion und somit auch die dabei freiwerdende Wärmemenge sind über die Mengenzugabe an aktiviertem Initiator einstellbar.

Um eine möglichst hohe Laufzeit zu erzielen, sollte eine Gelakkumulation verhindert bzw. minimiert werden, d.h. der Reaktor sollte in der Lage sein, das Gel zu fördern oder möglichst viel Gel zu akkumulieren, ohne dass die Funktionsweise beeinträchtigt wird.

Eine Vermeidung der Gel-Bildung auf chemischem Weg durch die weitere Optimierung der Rezeptur konnte nicht gefunden werden und steht nicht in Aussicht.

Die Reaktorvarianten wurden hinsichtlich der Prozessanforderungen, der Skalierbarkeit und der Investitionskosten bewertet.

Die Reaktoren wurden mit Hilfe von Experimenten und CFD-Simulationen hydrodynamisch charakterisiert.

Aus den Erfahrungen der Laborversuche und den Überlegungen zum Reaktorkonzept wurden mögliche Konstruktionen und Geometrien eines Reaktors mit den Projektpartnern TU Dortmund und insbesondere der Firma BUSS diskutiert. Die zunächst aussichtsreichste Ausführungsform wurde bei BTS hergestellt und in die von LXS in Dormagen betriebene Miniplant-Anlage integriert.

Das im Labormaßstab realisierte Konzept stellt den Wärmeübergang sicher, indem es Kühlflächen zur Verfügung stellt, die mit hoher Frequenz ($> 1/s$) abgeschabt werden. Die Wärmeübergangsmessungen am Laborreaktor haben gezeigt, dass ein intensives Schaben erforderlich ist, um die laminare Grenzschicht sicher von der Kühlfläche abzulösen. Dabei sind die Ausführung der Schaber und die Drehrichtung entscheidend.

Weiterhin wurde ein Plexiglas-Modell des Reaktors erstellt, um die Fluidodynamik sowie die Vermischung in diesem Reaktor untersuchen zu können. Untersuchungen zur Vermischung in einem transparenten Modell im Maßstab 1:1 zeigten die schnelle radiale Vermischung in diesem Apparat bei geringer axialer Vermischung.

Zur besseren Vermischung und Vermeidung von Akkumulationen wurde ein weiteres Reaktormodell erstellt, das sowohl in der Miniplant in Dormagen als auch in einem Plexiglasmodell bei BTS in Leverkusen getestet wurde. Das wesentliche Merkmal dieses zweiten Typs ist, dass neben der äußeren Wand auch die Welle durch entsprechende Statoren abgereinigt wird.

Die Versuche in der Miniplant zeigten die grundsätzliche Machbarkeit des Konzeptes. Es konnte Polymer innerhalb der Spezifikation hergestellt werden. Allerdings ergab sich immer noch eine Agglomeration des Gels.

Es wurden Entwicklungen zur Optimierung der Einbauten durchgeführt, um den axialen Transport des Gels zu verstärken und damit die Agglomeration zu vermeiden. Diese veränderten Einbauten wurden sowohl in der Polymerisation in der Miniplant getestet, als auch im Plexiglasmodell bei BTS in Leverkusen. Angestellte Rotoren führen zu einer Verbesserung der axialen Durchmischung.

Die gewonnenen Erkenntnisse sind in das Design der Pilotreaktoren für eine Demonstrationsanlage, die zusammen mit dem Partner BUSS entwickelt wurden, eingeflossen. Weiterhin sind gemeinsam konstruktive Konzepte erarbeitet und bewertet worden, um das Engineering der Pilotreaktoren bestmöglich zu unterstützen.

Zum Schutz der dem Reaktor nachgeschalteten Apparate ist eine Filtereinheit mit vorgeschaltetem Intensiv-Dispergator in der kontinuierlichen Miniplant in Dormagen ausgelegt und getestet worden.

Begleitend zu den Optimierungen der Einbauten, mit denen eine signifikante Verlängerung der Versuchslaufzeit realisiert werden konnte, wurde das Durchmischungs- und Verweilzeitverhalten untersucht.

Für die Charakterisierung des Reaktors im Miniplant-Maßstab (1 - 15 kg/h Butylkautschuk) wurden sowohl experimentelle als auch simulatorische Studien durchgeführt. Die Modellierung und Simulation der Hydrodynamik erfolgte unter Einsatz von Computational Fluid Dynamics (CFD).

Die gewonnenen Ergebnisse flossen in die Modellentwicklung zur Beschreibung der Reaktionskinetik des Polymerisationsprozesses (AP2.2) ein. Des Weiteren wurden CFD-Studien zur Untersuchung von Temperaturgradienten für Polymerisationsreaktoren unterschiedlicher Skalierung durchgeführt.

Um Schädigungen an den Behälterwandungen bei etwaigem Wandkontakt der Einbauten zu minimieren, wurde für die Schaberelemente die Eignung von alternativen Werkstoffen geprüft. Hierfür wurden insbesondere die mechanischen Abriebeigenschaften unter Kryo-Bedingungen und die chemische Beständigkeit untersucht. Es konnte ein alternativer, günstiger und einfach am Markt verfügbarer Werkstoff identifiziert werden, der sich auch für den Einsatz in Polymerisationsreaktoren im Produktionsmaßstab eignet.

Es wurde eine Reinigungsprozedur entwickelt und erfolgreich getestet.

Es wurden auch alternative Reaktoren mit verbesserter Axialvermischung mit Hilfe von experimentellen als auch simulatorischen Studien charakterisiert.

Ein Loopreaktor wurde an der TU Dortmund entwickelt, charakterisiert und in der Miniplant eingesetzt.

Die gewonnenen Ergebnisse flossen ebenfalls in die Modellentwicklung zur Beschreibung der Reaktionskinetik des Polymerisationsprozesses (AP2.2) ein.

5.1.4 AP2.4 Reaktoren

BTS hat mit dem Bau des Laborreaktors (Miniplant) sehr früh begonnen, um erste experimentelle Erfahrungen mit dem Reaktor machen zu können. BTS hat den Miniplant-Reaktor gebaut und die ersten Versuche ausgeführt. Die Aufgabenstellung für BUSS wurde dadurch verändert. Anstatt einen Entwurf eines Laborreaktors zu machen und dann den Reaktor zu fertigen, wurde die Kompetenz von BUSS in Richtung Beratung/konzeptionelle Verbesserungen für die Entwicklung eines Pilotreaktors verschoben.

BUSS konnte eigene Erfahrungen im Bereich selbstreinigender Apparate in das Projekt einbringen. Anhand der ersten Ergebnisse aus der Miniplant-Anlage und umfangreicher theoretischer Überlegungen zur Aufgabenstellung, hat BUSS Konzeptvarianten (u.a. Käfigrotor-Reaktor und selbstabreinigende zweiwellige HV-Apparate) für die Industriereaktoren erarbeitet.

BUSS hat bei der Entwicklung zur Optimierung der Schaber und Einbauten mitgearbeitet und damit zur Verbesserung des axialen Transportes und zur Verlängerungen der Laufzeiten beigetragen. Neben der Ausführung der Schaber ist auch die Drehrichtung entscheidend.

BTS hat das Konzept mit der innenliegenden, zusätzlichen Kühlfläche aufgegriffen. Bei dem zweiten Typ hatte der Reaktor einen gekühlten Mantel und Rotor, die beide abgereinigt wurden.

Eine Schwerpunktaufgabe von BUSS war die Pilotapparate detailliert zu konstruieren. Die Pilotanlage wurde als Kaskade von drei Reaktoren geplant. Im Rahmen einer Neudefinition des Projektes hat BUSS ausführliche Lösungskonzepte (Klärung Machbarkeit, konstruktive Detaillierung) für die Pilotanlage erarbeitet. Die erforderlichen Reaktoren wurden von BUSS konstruiert und im Rahmen von technischen Meetings zwischen BUSS und BTS optimiert.

Die tiefe Temperatur des Kältemittels hat bei der Konstruktion der Reaktoren viele Probleme bereitet. BUSS musste im Laufe des Projektes mit den Herstellern spezielle Lösungen für die einzelnen Komponenten finden. Für alle Problemstellungen konnten Lösungen gefunden werden.

Für die Pilotanlage hat BUSS ein Lösungskonzept für alternative Ersatzrotorelemente erarbeitet (Klärung Machbarkeit, konstruktive Detaillierung, Werkstoffe).

Die Designdaten für die Industrieapparate hat BUSS mit BTS und LXS in Rahmen von mehreren Arbeitstreffen diskutiert. BTS hat CFD Simulationen durchgeführt, um die auf die Rotorblätter der industriellen Reaktoren wirkenden Kräfte zu bestimmen. Die Ergebnisse der Simulationsrechnungen wurden BUSS zur Verfügung gestellt. BUSS hat anhand dieser Daten FEM Berechnungen für die Rotorblätter durchgeführt und damit die Blattgeometrie festgelegt. BUSS hat Kon-

zeptstudien für die Industriereaktoren durchgeführt. Anhand der aktualisierten Designdaten wurden Durchmesser von Rotor und Mantel definiert und die Apparatelänge bestimmt. Anhand der Kühlmittelmenge im Rotor wurde die Welle des Rotors dimensioniert. Es wurde eine thermische Entkopplung der kritischen Bauteile konzipiert, so dass die Rotorlager nicht mehr bei sehr tiefen Temperaturen arbeiten und die Drehdurchführung und Antriebseinheit nicht mehr eingehaust werden müssen. Anschließend wurde die Einbaulage betrachtet und eine optimale Variante ausgewählt. Die große Drehdurchführung für das Kältemittel wurde mit einem Hersteller neu entwickelt. Der Reaktor, sowie alle wichtigen Baugruppen wurden spezifiziert und angefragt.

5.1.5 AP2.5 Untersuchung Vermischung, Wärmeübergang

Die Experimente wurden an einer Anlage im Technikumsmaßstab durchgeführt (s. Abbildung 5.2). Zentrales Element der Anlage ist ein Kratzkühler (SCR-HE). Als Prozess-Medium wurden Wasser/ Glycerin-Gemische aus einem temperierten Vorlagebehälter durch den unteren Flansch in den Kratzkühler geleitet. Es verlässt diesen durch einen statischen Mischer über Kopf. Der Kratzkühler wurde über einen Doppelmantel mit Wasser als Kühlmedium gekühlt. In ersten Versuchen mit Paraffinwachs als Prozessmedium wurde gezeigt, dass mit der Apparatur eine kontinuierliche Fahrweise trotz Feststoffbildung möglich ist.

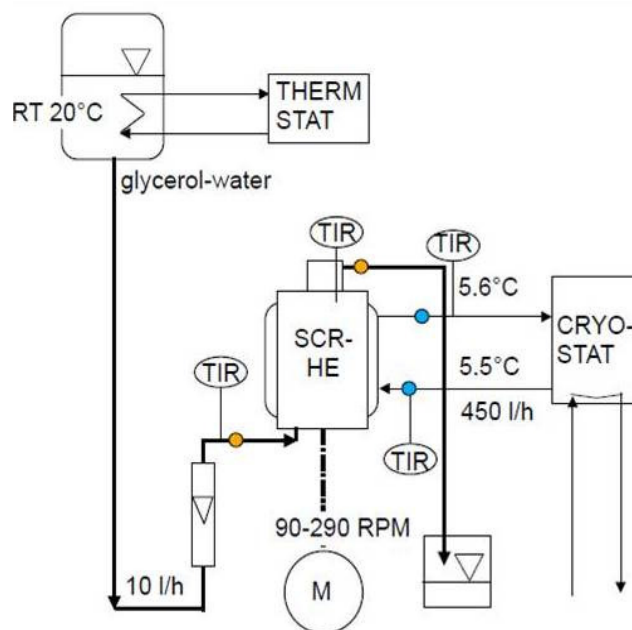


Abbildung 5.2: Schematische Darstellung der Technikumsanlage

Ein Polymerisationsvorgang, bei dem durch die exotherme Reaktionsenthalpie Wärme im gesamten Reaktionsvolumen zumindest angenähert gleichmäßig frei wird, wurde durch Messung des instationären Abkühlvorgangs des Reaktorinhalts noch am besten nachgestellt. Anstatt den Kratzkühler im Durchfluss-Betrieb zu fahren, wurde dazu ein Batch-Betrieb gewählt und auf diese Weise die Abhängigkeit vom axialen Strömungs- und Temperaturprofil vermieden. Dabei soll ergänzend angemerkt werden, dass die Gleichmäßigkeit der Wärmefreisetzung infolge lokaler Katalysatorzugabe bei der Polymerisation keineswegs immer realisiert ist.

Die im Verfahren betrachteten Reaktionsstufen wurden dem Fortschritt des Monomerumsatzes der Polymerisation folgend in mehreren Reaktoren durchgeführt. Da die Viskosität dem Umsatz

folgend ansteigt, wurde der Einfluss der Medienviskosität auf den Wärmeübergang näher untersucht.

Der Wärmeübergang wurde in Abhängigkeit der Viskosität des Prozessmediums in Abbildung 5.3 dargestellt.

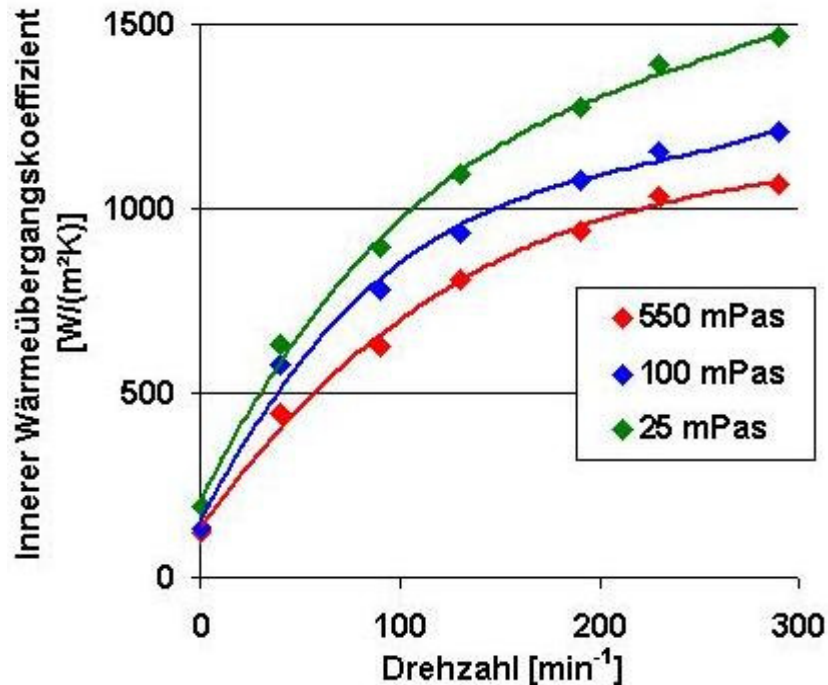


Abbildung 5.3: Vergleich des Wärmeübergangs mit Glycerin/Wasser-Gemischen unterschiedlicher Viskosität

Für alle vermessenen Viskositäten war ein Anstieg des Wärmeübergangs mit steigender Drehzahl festzustellen. Mit Zunahme der Viskosität nimmt der Wärmeübergangskoeffizient ab. Dieser Effekt kann aus der Zunahme der radialen Vermischung aufgrund höherer Reynoldszahlen bei niedrigeren Viskositäten (Trägheitsanteile) und nur zu einem kleinen Anteil aus der geringfügig unterschiedlichen Wärmeleitfähigkeit der eingesetzten Gemische erklärt werden.

Bei der Bildung von Feststoffen während einer Polymerisation, hier durch Gelbildung, kommt es zu einem Anstieg des Drehmoments im System. Dies wird durch die Akkumulationen der Feststoffe oder des Gels im Kontaktbereich der Schaber und der geschabten Fläche bewirkt. Es ergibt sich aufgrund der Feststoffeigenschaften ein „Bremsgummi-ähnliches“ Verhalten. Um diesem Effekt entgegenzuwirken, wurden 2 Ansätze verfolgt:

1. Ein Wechsel der Drehrichtung von „schabend“ auf „wischend“, wodurch geometrisch bedingt, je nach Ausführung der Schaber, ein Ansammeln von Feststoffen im Kontaktbereich vermieden werden kann. Für den reinen Wärmetransport ohne Feststoffbildung ergeben sich keine signifikanten Unterschiede durch einen Wechsel der Drehrichtung, da hier lediglich die Oberflächenerneuerung eine Rolle spielt.
2. Durch Einstellen eines Spaltes s zwischen den Schabern und der Wärmetauscherfläche sollte ein „Durchrutschen“ von möglichen Ablagerungen in diesem Bereich ermöglicht und exzessive Reibung vermieden werden. Die Daten zum Wärmeübergang sind in Abbildung

5.4 exemplarisch mit einer Medienviskosität von ca. 500 mPas und verschiedenen Wandabständen dargestellt.

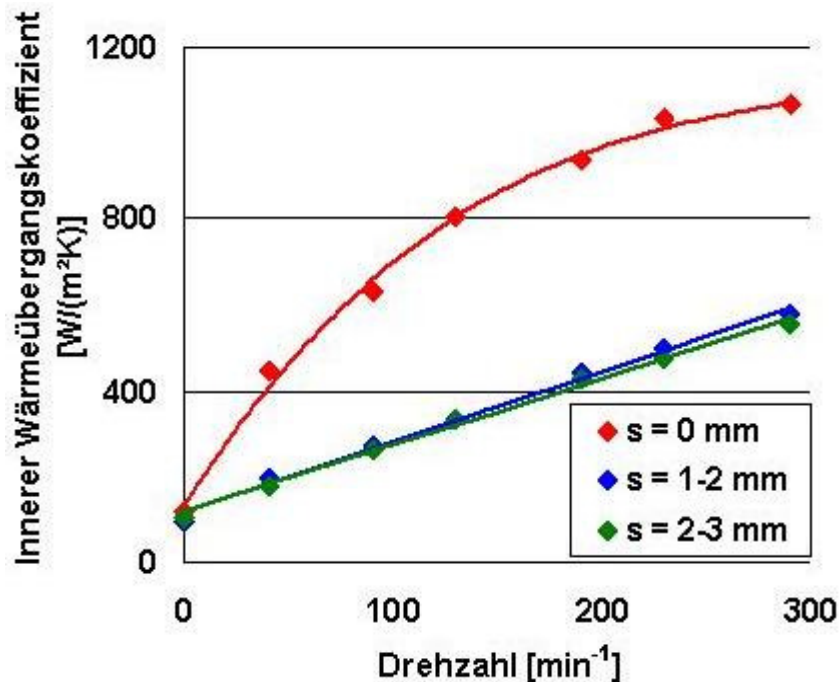


Abbildung 5.4: Vergleich des Wärmeübergangs mit Glycerin/Wasser-Gemisch bei Variation des Wandabstandes s

Aus den Kurvenverläufen ist zu erkennen, dass die Betriebsweise mit einem Wandabstand in der angegebenen Größenordnung trotz eines $d_{\text{Schaber}}/D_{\text{Kessel}}$ Verhältnisses nahe 1 zu einer Verminderung des Wärmeübergangs um einen Faktor von ca. 2 führt. Des Weiteren wird beim Vergleich der Versuche mit mittlerem und großem Wandabstand deutlich, dass es keinen signifikanten Unterschied der Werte gibt. Eine Vergrößerung des Abstandes hat an dieser Stelle kaum Auswirkung auf den Wärmeübergang, da die Spaltweite bereits außerhalb der Größenordnung der thermischen Grenzschicht liegt. Die qualitativen Kurvenverläufe bei einer Fahrweise mit Wandabstand der Schaber zeigen mit Zunahme der Drehzahl ein angenähert lineares Verhalten.

Zusammenfassend kann im Hinblick auf die apparative Seite festgehalten werden, dass die mechanische Oberflächenerneuerung den Wärmeübergang allgemein um einen Faktor von ca. 2 verbessert, im Gegensatz zur Fahrweise mit Abstand zur Wärmeaustauschfläche. Des Weiteren zeigt sich, dass eine intensivere radiale Durchmischung den Wärmeübergang deutlich steigert und dass das Aufprägen einer axialen Strömungskomponente sich ebenfalls positiv auswirkt. Ihr Einfluss ist jedoch geringer. Die Anordnung der Schaber über den Umfang hatte im untersuchten Bereich ($L/D < 1$) keinen signifikanten Einfluss auf den Wärmeübergang, solange die geschabte Fläche und die Anzahl der die Fläche überstreichenden Schaber gleich bleibt. Hier dominiert der Effekt der radialen Durchmischung. Bei einer Erhöhung der Medienviskosität ergibt sich eine Minderung des Wärmeübergangs, was durch eine Einstellung höherer Drehzahlen teilweise kompensiert werden kann. Hier spielen allerdings Faktoren wie der Drehmomentanstieg bei Feststoffbildung eine zusätzliche Rolle als Auslegungskriterium.

Als alternatives Reaktorkonzept für den niedrigviskosen Bereich war das Konzept des sogenannten Umwälzreaktors in eine Konstruktion umgesetzt worden. Über die Umwälzrate im System

und die große Wärmeübertragungsfläche sollte der Wärmeübergang intensiviert werden. Das Prozessmedium wurde mit Hilfe eines turbinenartigen Impellers durch ein mittleres Leitrohr angesaugt und in sechs über den Umfang verteilte Rohre gepumpt. Es sind hohe Rezirkulationsraten möglich. Durch die sich damit ergebenden rohseitigen Geschwindigkeiten von bis zu 5 m/s sollte der thermische Widerstand vermindert werden. Als Wärmeaustauschfläche dienen hier sowohl das Leitrohr als auch die sechs Umlaufrohre, wodurch sich ein relativ großes Verhältnis von Wärmetauscherfläche zu Reaktionsvolumen ergibt.

Der Umwälzreaktor liefert im unteren Drehzahlbereich vergleichbare Werte wie der Kratzkühler und bei maximaler Drehzahl ca. zehnmal so hohe Werte. Hier muss allerdings berücksichtigt werden, dass der Arbeitsbereich des Reaktors umgerechnet bei einer Rotations Reynoldszahl von 3.000 bis 10.000 liegt. Es werden also ca. die fünffachen Werte erreicht, wobei der Energieeintrag auch deutlich höher ist..

5.2 AP3 Monomerrückgewinnung

5.2.1 AP3.1 Destillationskolonne

BTS hat Grundlagenversuche mit Modellflüssigkeiten durchgeführt, eine Destillationskolonne für die Trennaufgabe ausgelegt und diese im Technikum von LXS realisiert.

LXS analysierte die Foulingeffekte in der Destillationskolonne sowie die Akkumulation von Nebenkomponenten bei längerem Betrieb mit Rückführung der Monomere und deren Einfluss auf die Polymerisation.

Darauf aufbauend wurden von LXS ein verfahrenstechnisches Design für die Behandlung des Rückführstroms in der Monomeraufarbeitung sowie ein Regelungskonzept für die Destillationskolonne erarbeitet und erfolgreich in der Dormagener Mini Plant implementiert.

5.2.2 AP3.2 Modellrechnungen

Das verfahrenstechnische Konzept wurde erstellt und anhand von Modellrechnungen überprüft. Hierzu wurden rigorose Modelle der Destillationskolonne und Nebenapparate mit dem Simulationswerkzeug Aspen Plus erstellt. Die tatsächlich erreichbaren Trennleistungen im viskosen System wurden ermittelt und mit Hilfe von Murphree Wirkungsgraden beschrieben.

Die Monomerdestillation wurde in der Pilotanlage (siehe AP7) aufgebaut und betrieben. Versuche zum Scale-Up wurden in der kontinuierlich betriebenen Pilotanlage durchgeführt. Die Destillationskolonne zeigte die erwartete Trennleistung. Im Sumpf der Kolonne wurde der erwartete Wärmeübergang bestätigt.

Das Konzept des Flashs funktionierte bzgl. der weiteren Aufkonzentrierung der Kautschuklösung.

Die Aufarbeitung des Monomerkreislaufs erfolgte über eine Wasserwäsche und eine nachgeschaltete Adsorption über Molekularsieb zur Entfernung des Wassers.

Mit den in der Pilotanlage erhaltenen Ergebnissen wurden Simulationsrechnungen abgesichert, mit denen das Scale-Up für die Qualifizierungsanlage durchgeführt wurde. Insbesondere wurden das Design der Kolonnenböden, des Verdampfers und des Flashs ausgelegt. Das weitere Scale-Up auf den Produktionsmaßstab ergab -wie erwartet- große aber technisch mögliche Apparate.

Auf Basis der Ergebnisse aus der Pilotanlage wurde die Monomerrückgewinnung in einem ersten Schritt auf eine Kapazität von 100 kg/h Kautschuk hochskaliert und eine entsprechende Bodenkolonie inklusive Verdampfer und Flashstufe aufgebaut. Hierbei wurden die Erkenntnisse bezüglich Ablaufschächte und Bodendesign aus der Pilotanlage berücksichtigt. Erste Ergebnisse haben gezeigt, dass auch in diesem Maßstab die geforderte Trennleistung der Kolonne erreicht wird.

5.2.3 AP3.3 Ergänzung Pilotanlage

LXS ergänzte die Pilotanlage um eine Abtrennung von Monomeren aus der hochviskosen Reaktionslösung. Die Destillationskolonne wurde in Serie mit der Polymerisation aufgebaut, um die Versuche unter realen Bedingungen durchzuführen (der Betrieb der Pilotanlage erfolgte in AP7).

5.3 AP4 Chemische Modifikation - Halogenierung

5.3.1 AP4.1 Reaktionskinetik

Die chemische Modifizierung, also die Halogenierung des gebildeten Polymers, ist ein zentraler Schritt, um die gewünschten Produkteigenschaften zu erzielen. Der Vorteil des neuen Verfahrens ist, dass die Polymerisation und die Halogenierung im gleichen Lösungsmittel durchgeführt werden können.

Die Anforderungen an diese Prozessstufe sind eine möglichst hohe Halogen-Ausbeute und das Erreichen vorgegebener Mindest- bzw. Maximalgehalte der halogenierten Mikrostrukturen im Polymer.

Die Aufklärung der Reaktionskinetik der Halogenierung stellte die Grundlage für das Konzept des Reaktors dar. Mit Hilfe von Laborexperimenten wurde daher ein chemisches Modell der Halogenierung erstellt, welches die Hauptreaktionsschritte sowohl zum Zielprodukt als auch zu den Hauptnebenprodukten beschreibt. Die Reaktion im zweiphasigen flüssig/ flüssig-Gemisch findet in der organischen (kontinuierlichen) Phase statt. Das zudosierte Halogen wird in beiden Phasen verteilt, durch die Reaktion entstehender Halogenwasserstoff sammelt sich in der wässrigen Phase.

Das Lösemittelscreening für die Halogenierung hatte zum Ergebnis, dass mit allen untersuchten Lösemitteln spezifikationsgerechtes Produkt erzielbar war.

Der Wassergehalt wurde variiert, zeigte aber keine negativen Auswirkungen auf die Halogenierung.

Der kritischste Parameter ist das Verhältnis von Halogen zu Kautschuk. Der Anteil unerwünschter Nebenprodukte steigt stark an, wenn zu viel Halogen angeboten wird.

Ein weiterer wichtiger Parameter ist der spezifische Leistungseintrag.

Untersuchungen zur Verweilzeitverteilung haben ergeben, dass eine Vermeidung von Rückvermischung durch eine Kaskadierung des Reaktionsvolumens vorteilhaft bezüglich des erforderlichen Halogenbedarfs ist.

Basierend auf diesen Erkenntnissen wurde eine kontinuierliche Anlage im Maßstab von ca. 30 – 70 kg/h Polymer-Lösung in der Miniplant von LXS in Dormagen aufgebaut, um kontinuierliche

Versuche durchzuführen. Dazu wurde zunächst eine Lösung aus Kautschukballenmaterial ange-
setzt.

Es wurden weitergehende Versuche mit der aus dem neuen Lösungsverfahren produzierten Po-
lymer-Lösung durchgeführt. Diese Versuche zeigten sehr gute Ergebnisse, sowohl bezüglich der
geforderten Mikrostruktur wie auch der Halogen-Ausbeute. Im Vergleich zum bestehenden tech-
nischen Verfahren liefert das verbesserte technische Design Halogen-Einsparungen im Bereich
von 10-15 %. Ein detaillierter Scale-up Vorschlag wurde erarbeitet.

Parallel zu den oben beschriebenen Aktivitäten wurde ein ganz neues Verfahrenskonzept für die
Halogenierung erarbeitet. In diesem neuen Verfahren wird der als Koppelprodukt entstehende
Halogenwasserstoff in-situ mit einem geeigneten Oxidationsmittel zu molekularem Halogen oxi-
diert.

Die Vorteile des Verfahrens sind:

- Kein Wasserzusatz nach der Monomerabtrennung nötig
- Signifikante Reduktion des Halogen-Verbrauchs
- Reduktion des Neutralisierungsaufwands (NaOH Bedarfs)
- Vereinfachung der späteren Prozessschritte Neutralisation und Wäsche
- Reduktion des Wasserverbrauchs

Zunächst wurden kinetische Versuche im Rahmen von Batch-Laboruntersuchungen bei BTS in
einem weit gefassten Parameterfeld durchgeführt. Basierend auf diesen Erkenntnissen wurde ein
Rezepturvorschlag erarbeitet und die bestehende kontinuierliche Miniplant Anlage modifiziert.

Als wesentliche Modifikation wurde eine Dosierstrecke für das Oxidationsmittel implementiert und
ein zusätzlicher gerührter Verweilbehälter installiert, um den höheren Verweilzeitbedarf dieses
Prozesses zu realisieren. Die Laboruntersuchungen zeigten, dass das Konzept einer guten pri-
mären Vermischung der Reaktanden (Oxidationsmittel, Halogen) und der Polymerlösung reali-
siert werden kann. Eine exakte Einhaltung des durch die Rezeptur vorgegebenen Halogen-/ Po-
lymer-Verhältnisses ist entscheidend.

Design, Planung und Auswertung der Versuche erfolgte durch BTS unter der Führung von LXS.

Versuche mit verschiedenen Polymerlösungen zeigten sehr gute stabile Ergebnisse, sowohl be-
züglich der geforderten Mikrostruktur wie auch der Halogen-Ausbeute, die gegenüber dem klas-
sischen Verfahrenskonzept um 50% höher liegt.

Ein detaillierter Scale-up Vorschlag wurde erarbeitet, der im Rahmen der nächsten Scale-up Stu-
fe realisiert wird.

Weiterhin wurde eine Ausarbeitung und Optimierung der Folgeprozessschritte Neutralisation und
Wäsche für das neue Verfahrenskonzept mit Oxidationsmittel erarbeitet. Hierbei ergeben sich
weitere Effizienzverbesserungen bezüglich NaOH- und Abwasser-Verbrauch. In Laborversuchen
wurde gezeigt, dass der NaOH-Verbrauch in der Neutralisation um 50-70% reduziert werden
kann.

Im Bereich der Wäschen zeigte sich in Laborversuchen, dass bei effizienter Entfernung der Wasserphase, die von der Spezifikation geforderten Resthalogenid-Gehalte auch mittels einer einzigen Waschstufe erreichbar sind. Die Herausforderung ist hier die Umsetzung dieser Ergebnisse in den technischen Maßstab.

Zur späteren on-line Prozesskontrolle der Halogenierung wurden Screening-Untersuchungen mit Raman und IR-Spektroskopie im Labor durchgeführt.

Für das Reoxidations-Verfahren zeigten diese Untersuchungen, dass eine on-line Verfolgung der molekularen Halogen-Kautschuk-Struktur mit Raman prinzipiell möglich ist.

5.3.2 AP4.2 Reaktorkonzepte

Die Ergebnisse zur Reaktionskinetik sind in die Konzeptionierung der Reaktoren eingeflossen. Zur Sicherstellung einer intensiven Vermischung wurde ein Inline-Mischer ausgelegt, der auch bei hohen Viskositäten der kontinuierlichen Phase eine ausreichende Homogenisierung des zugeführten Halogens erreicht. Aufgrund der extremen Anforderungen an die Korrosionsbeständigkeit wurde ein Mischer ausgewählt, der an den produktberührten Teilen aus massivem Kunststoff (PTFE) gefertigt ist.

Strömungssimulationen (CFD) innerhalb des Mixers haben die schnelle und intensive Durchmischung unter den Bedingungen der kontinuierlichen Versuchsanlage bestätigt.

Als Verweilbehälter wurden Rohrreaktoren mit statischen Einbauten ausgewählt. Um der Forderung nach enger Verweilzeitverteilung möglichst gut nachzukommen, wurden in die Rohrreaktoren Lochböden eingesetzt, die das Strömungsfeld in Richtung Kolbenströmung vergleichmäßigen sollten.

Mit den vorgenannten Ergebnissen ist eine kontinuierliche Versuchsanlage konzipiert und gebaut worden. Der Durchsatz liegt zwischen 30 und 70 kg/h Lösung. Nach Inbetriebnahme mussten einige Modifikationen durchgeführt werden. Die Temperaturkontrolle der Lösung wurde signifikant verbessert. Wasser-Ansammlungen in der Rohrleitung wurden durch eine entsprechende Strömungsführung ausgeschlossen. Nach den technischen Modifikationen der Versuchsanlage zeigten die Versuchsläufe konstante Werte der Ziel- und Nebenprodukte im spezifikationsgerechten Bereich. Das Konzept kann somit als erfolgreich getestet bezeichnet werden.

Apparative Modifikationen bei der Zuführung der Edukte, d.h. bei der Dosiergenauigkeit, sowie Veränderungen bei der Strömungsführung des Gemisches waren erforderlich, um die geforderten Produktspezifikationen zu erfüllen. Die geforderten Produktkonzentrationen im Lösemittel sind erreicht worden, um eine wirtschaftliche Fahrweise zu gewährleisten.

Mittels numerischer Strömungssimulation sind die Strömungsverhältnisse im Inline-Mischer unter den Bedingungen der Miniplant Anlage in Dormagen als auch unter Bedingungen, wie sie in der geplanten nächsten Scale-up Anlage vorliegen werden, untersucht worden. Es konnte gezeigt werden, dass auch bei höheren Durchsätzen eine vollständige Vermischung der reaktiven Komponenten gegeben ist.

5.3.3 AP4.3 Chemische Modifikation

Die Pilotanlage wurde um eine kontinuierliche Halogenierung, bestehend aus Vorlage, Halogen-/Natronlaugedosierung, dynamischen Mischern und Verweilzeitbehältern ergänzt. Es wurden zwei Prozeßkonzepte der Halogenierung aufgebaut und in erfolgreich in Betrieb genommen:

5.3.3.1 *Standard Halogenierung*

Das Design -bestehend aus dynamischen Mischer und Verweilzeitbehältern- der Standard Halogenierung wurde durch Versuche in der kontinuierlich betriebenen Pilotanlage validiert. Die Ergebnisse zeigten, dass gegenüber dem herkömmlichen Prozess 10 – 15 % Halogen eingespart werden können.

Allerdings ist es sehr wichtig, das Verhältnis von Halogen zu Kautschuk exakt einzustellen, um spezifikationsgerechtes Produkt zu erhalten. Deshalb ist hier eine on-line Messung des Kautschukgehalts notwendig. Erste Versuche dazu wurden mit einem NIR-Spektrometer durchgeführt.

Das Prozesskonzept zur Standard Halogenierung wurde abgeschlossen, und in der Qualifizierungsanlage eingesetzt.

5.3.3.2 *In-situ Halogen-Reoxidation*

Das ursprünglich nicht im Scope des Projekts enthaltene Konzept zur In-Situ Halogen-Reoxidation wurde entwickelt und mit kontinuierlichen Versuchen in der Mini Plant validiert.

Dazu wurde eine zusätzliche Dosierung für das Oxidationsmittel aufgebaut. Die aus der Standard-Halogenierung bekannten dynamischen Mischer wurden auch hier verwendet. Da die Verweilzeit gegenüber dem Standardprozess aber um den Faktor 2 – 5 höher ist, wurden hier verschiedene Verweilzeitbehälter –gerührt und nicht gerührt- erfolgreich eingesetzt.

Die Ergebnisse zeigen, dass gegenüber dem herkömmlichen Prozess deutlich Halogen eingespart werden können.

Das Prozesskonzept zur In-situ Halogen-Reoxidation wurde abgeschlossen, und wird im Design der Qualifizierungsanlage berücksichtigt.

Mit beiden Prozesskonzepten wurden Versuche durchgeführt, die zeigten, dass das Produkt spezifikationsgemäß halogeniert wurde.

5.3.4 AP4.4 Modellexperimente zu Dispergierung

Im Rahmen der Dispergierversuche wurden die Einflüsse der Betriebsparameter auf die Tropfengröße bzw. Tropfengrößenverteilung und das Sedimentationsverhalten der Tropfen bei der Einmischung einer niedrigviskosen Phase in ein hochviskoses System untersucht. Ziel war das Einstellen einer möglichst engen Tropfengrößenverteilung mit einem definierten Mittelwert an dynamischen Mischern.

Der Einfluss auf die Sedimentation der dispersen Phase in der Halogenierungsstufe wurde in Vorversuchen an der geometrischen Ausführung des dynamischen Mixers mit den Schrägstachelmischelementen durchgeführt. Hier wurde als kontinuierliche Phase eine sogenannte Cementlösung verwendet, die eine ähnliche Zusammensetzung hat, wie die im Verfahren anfal-

lende Lösung. Der Einfluss auf die Sedimentationszeiten der Tropfen wurde anhand folgender Parameter untersucht:

- Variation der Drehzahl des dynamischen Mixers
- Variation des volumetrischen Anteils der dispersen Phase

In Abbildung 5.5 sind die zeitlichen Verläufe des Sauterdurchmessers d_{32} und des sedimentierten Anteils der dispersen Phase in einer Probe mit Gesamthöhe von 1 mm für drei verschiedene Drehzahlen des Mixers aufgetragen. Allgemein ist festzuhalten, dass sich, wie zu erwarten, mit steigender Drehzahl kleinere Sauterdurchmesser ergeben. Durch den höheren volumenspezifischen Energieeintrag werden die entstehenden Tropfen stärker zerkleinert.

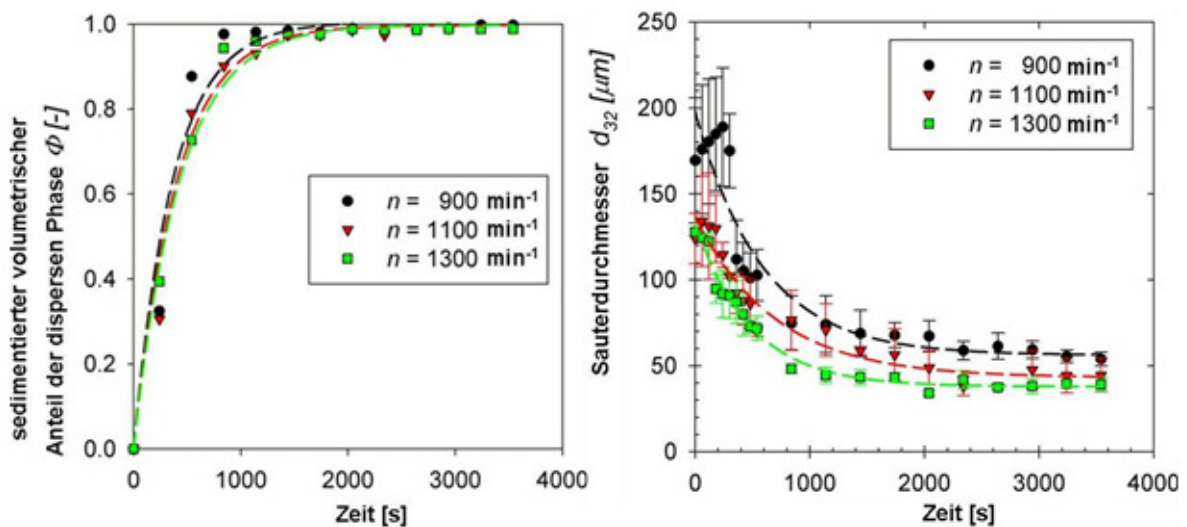


Abbildung 5.5: Zeitliche Verläufe des Sauterdurchmessers und des Anteils der sedimentierten dispersen Phase mit Variation der Drehzahl

Der Einfluss des Volumenstromverhältnisses beider Phasen ist exemplarisch in Abbildung 5.6 ebenfalls über die zeitlichen Verläufe des Sauterdurchmessers und des sedimentierten Anteils der dispersen Phase dargestellt. Für einen höheren Anteil der dispersen Phase ergeben sich größere Tropfen, da bei gleichem volumenspezifischem Energieeintrag ein größerer Anteil der dispersen Phase zerkleinert werden muss. Außerdem nimmt mit zunehmendem Dispersphasenanteil die Koaleszenzhäufigkeit zu.

Das zeitabhängige Verhalten der Tropfengrößen und des volumetrischen Anteils der dispersen Phase, der das Probenvolumen durch Sedimentation verlassen hat, verhält sich analog zu den vorher beschriebenen Abhängigkeiten für die Drehzahlvariation.

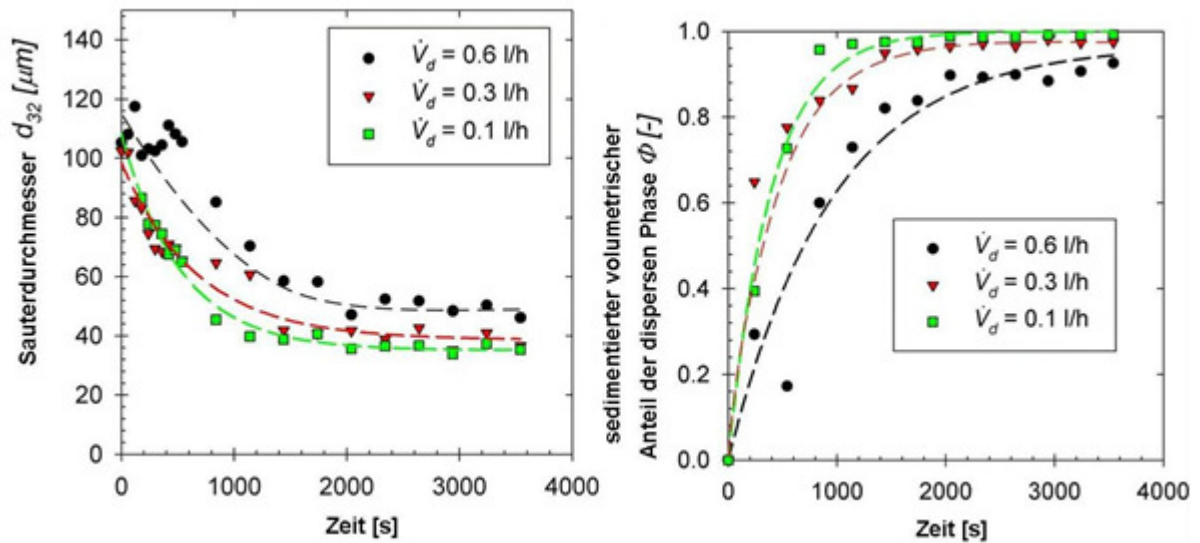


Abbildung 5.6: Zeitliche Verläufe des Sauterdurchmessers und des Anteils der sedimentierten dispersen Phase mit Variation von V_d

Neben der bereits vorhandenen Schrägstachelgeometrie wurden auch sternförmige Rotor-Statoreinsätze getestet.

Der Einfluss der unterschiedlichen geometrischen Ausführungen des Rotor/ Stator-Systems im dynamischen Mischer ist in Abbildung 5.7. für die beiden vermessenen Viskositätsverhältnisse der Phasen dargestellt. Zum einen wurde hier die Cementlösung und zum anderen Silikonöl als kontinuierliche Phase verwendet; bei der dispersen Phase handelt es sich jeweils um reines Wasser. Aufgetragen ist an dieser Stelle die vermessene normierte Tropfengröße, die auf den Mischer-Innendurchmesser bezogen ist über der Mischer-Kapillarzahl. Sie repräsentiert als maßgebliche Einflussgröße beim laminaren Dispergieren das Verhältnis von Scherspannung zum Kapillardruck.

Beide Mischervarianten zeigen das gleiche qualitative Verhalten der normierten Tropfengrößen. Im niedrigeren Drehzahl- und Viskositätsbereich der kontinuierlichen Phase, ergibt sich ein stärkerer Einfluss auf die Tropfengröße. Zu höheren Drehzahlen und Viskositäten hin wird der Einfluss deutlich geringer und die Tropfengrößen scheinen auf einen Grenzwert zuzulaufen, der sich für die jeweilige geometrische Ausführung ergibt.

Abschließend kann hier festgehalten werden, dass der Schrägstachelmischer die effektivere geometrische Variante für eine Dispergierung von niedrigviskosen Flüssigkeiten in hochviskose Systeme ist.

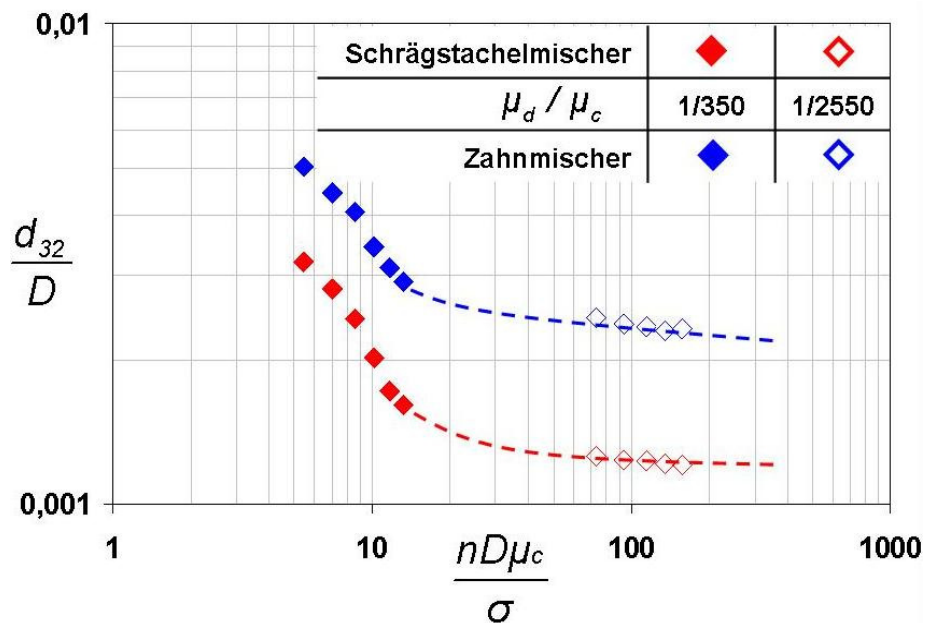


Abbildung 5.7: Normierte Tropfengröße der zwei Mischergeometrien in Abhängigkeit von der Kapillarzahl kombiniert aus der Drehzahl, dem Mischerdurchmesser, der Grenzflächenspannung und der Viskosität der kontinuierlichen Phase für zwei Viskositätsverhältnisse

5.4 AP5 Aufarbeitung, Isolation

5.4.1 AP5.1. Verfahrenskonzept

Ziel eines neuen Verfahrens zur Isolation des Polymers aus der Lösung am Ende des Herstellungsprozesses war der Ersatz des Dampfstrippens durch eine Direkteindampfung.

Bei diesem neuen Verfahren wird die Polymerlösung erhitzt und anschließend entspannt, um dabei das Lösungsmittel abzutrennen. Diese Voreindampfung kann in mehreren Stufen erfolgen. BTS hat mit Unterstützung durch BUSS und LXS ein Verfahrenskonzept für die Direkteindampfung von Butylkautschuk erstellt. Der Fokus von BTS lag dabei auf Extrudern, während BUSS ergänzend Kneiter untersucht hat.

Eine besondere Herausforderung ist die Auslegung einer Entgasungsmaschine für krümeligen Kautschuk im letzten Entgasungsschritt, denn üblicherweise wird die Entgasung von Polymeren in einer homogenen Schmelze durchgeführt. Es wurden unterschiedliche Varianten von Extrudern, u.a. Doppelwellenextruder und Mehrwellenextruder, untersucht.

Zur Festlegung eines geeigneten Aufarbeitungskonzeptes wurden zunächst die Produkteigenschaften untersucht. Dazu zählen die Rheologie des festen Kautschuk und der Kautschuklösung in unterschiedlichen Konzentrationen. Die viskoelastischen Eigenschaften des Kautschuks wurden durch das Erstellen von Masterkurven über einen weiten Frequenzbereich beschrieben. Es zeigte sich, dass die elastischen Eigenschaften ab einer Konzentration von ca. 90% Kautschuk (10% Lösungsmittel) das Materialverhalten bestimmen. Das Produkt verhält sich in einer Eindampfmaschine, einem Extruder oder Kneiter nicht mehr wie eine kontinuierliche Schmelze sondern zerfällt in diskrete „Krümel“.

Entscheidend für einen Entgasungsprozess ist die Diffusion der flüchtigen Bestandteile aus dem Produkt heraus. Berechnungen wurden angestellt, um Schichtdicken und Verweilzeiten für eine ausreichende Entgasung festzulegen.

Aus Vorstudien bekannt sind thermodynamische Gleichgewichtsdaten, die verwendet wurden, um Temperatur und Druck für einzelne Eindampfstufen festzulegen. Aus den rheologischen und thermodynamischen Daten und aus den Beobachtungen des Produktverhaltens wurde ein Eindampfverfahren konzipiert. Das Verfahren sieht die Überhitzung und Flash-Eindampfung in einer Stufe mit anschließender Restentgasung in einer Hochviskosmaschine vor. Als Hochviskosmaschine kommen Extruder und Knetter in Betracht.

5.4.2 AP5.2. Extruder-Auswahl und -Auslegung

Grundsätzlich kommen für die Aufarbeitung von Kautschuk unterschiedliche Extrudertypen in Betracht. Dazu zählen Einwellenextruder, Doppelwellenextruder, Mehrwellen- oder Ringextruder und Planetwalzenextruder. Bei BTS liegen Erfahrungen mit allen genannten Extrudertypen vor. Aufgrund guter Erfahrungen mit gleichsinnig drehenden Doppelwellenextrudern in der Entgasung von Polymeren wurden die Untersuchungen zunächst auf diesen Extrudertyp konzentriert. Es wurden aber auch Mehrwellen- und Einwellenextruder untersucht.

Das Materialverhalten des Kautschuks in der Finishing Stufe unterscheidet sich aber deutlich von dem Verhalten der in der Literatur ausführlich beschriebenen thermoplastischen Schmelzen. Daher waren hier grundlegende Untersuchungen notwendig.

Für diese Grundsatzuntersuchungen musste zunächst die Materialbereitstellung geklärt werden. Dazu wurde eine Granulieranlage bei BTS erstellt, um aus dem als Ballen angelieferten Kautschuk Granulat herzustellen, das dann über übliche Dosierwaagen in den Extruder gegeben werden kann.

Die Kapazität der Anlage beträgt ca. 200 – 300 kg/h, je nach Kautschuktyp, und ist damit auch für die Unterstützung von Scale-up Versuchen geeignet. Die Anlage wurde so konzipiert, dass sie auch für Versuche zu Extruderherstellern verbracht werden kann.

Prinzipiell kann die Entgasung im Extruder in einzelne Schritte unterteilt werden. Gezeigt ist der Aufbau einer Schleppmittelzone. Schleppmittel sind insbesondere in der Finish Entgasung notwendig, um die notwendige Oberfläche für die Entfernung kleiner Anteile von flüchtigen Komponenten zu erzeugen. Die Abdichtung stellt keine besonderen Anforderungen an die Extruderkonfiguration und wurde daher nicht näher betrachtet.

Der Fokus der Untersuchungen lag daher auf den Punkten

1. Druckaufbau
3. Mischen / Dispergieren eines Schleppmittels
4. Krümelbildung nach der Einmischung des Schleppmittels
5. Entgasen / Oberflächenerneuerung

Für diese grundsätzlichen Untersuchungen wurden im Technikum der BTS zwei Versuchsstände aufgebaut:

5.4.2.1 *Doppelwellenextruder aus Metall*

Auf dieser Anlage wurden das Einmischen von Schleppmittel, die Krümelbildung in der Entgasungszone und der Produktaustrag aus dem Extruder untersucht. Eine Stopfschnecke mit einem Plexiglasgehäuse wurde entwickelt und gebaut, um den Entgasungsprozess detailliert unter prozessrelevanten Temperaturen und Drücken und insbesondere den Mitriss von feinen Partikeln – den sogenannten Fines - im Gasstrom beobachten zu können. Die gemachten Beobachtungen flossen in die Konzeption der Entgasungszone ein, um eine größtmögliche Oberfläche für die Entgasung zu erzeugen.

Das Dispergieren wurde für zwei Schleppmittel untersucht: Wasser und Stickstoff. Für die Dispergierung wurden unterschiedliche Mischelemente verwendet, dazu zählten marktgängige Elemente wie Zahnmischelemente, Knetscheiben und Exzentrerscheiben. Darüber hinaus wurden auch selbst entwickelte Elemente getestet.

Für die Bewertung der Elemente sind zum einen das Dispergierergebnis und zum anderen die dabei entstehende Temperatur entscheidend. Die Temperatur muss niedrig gehalten werden, um Produktschädigungen zu vermeiden. Das Schleppmittel wurde dazu in die Dispergierzone eindosiert. Im Anschluss an die Dispergierzone wurde bei Vakuum entgast. Das verdampfte Lösungsmittel und das Schleppmittel (Brüden) wurden dabei über eine Stopfschnecke abgezogen.

Es wurde eine optimale Konstellation für die Dispergierzone gefunden, die eine gute Mischwirkung bei niedriger Temperatur erlaubt. Diese Konfiguration kann für die technische Umsetzung hochskaliert werden. Generell wurde gefunden, dass sich mit Stickstoff besser dispergieren lässt als Wasser.

Die Krümelbildung nach der Dispergierzone ist entscheidend für die Entgasung: Einerseits sollen möglichst kleine Partikel entstehen, die für die Entgasung günstig sind. Andererseits muss der Mitriss von Fines verhindert werden. Dafür wurden die Fines über einen definierten Zeitraum aufgefangen und verwogen, um den Einfluss der Dispergierzone auf die Bildung der Fines bestimmen zu können.

Eine Lösung stellt die Verwendung von speziellen Elementen dar, die eine rapide Druckentlastung gewährleisten und gleichzeitig kleine Partikel mit großer Oberfläche erzeugen.

Es wurde außerdem gefunden, dass eine optimale Dispergierung die Fines Bildung reduziert. Dispergierung und Krümelbildung gehören also eng zusammen.

Es wurde eine Kombination aus Dispergierung und Krümelbildung gefunden, die die Bildung von Fines fast komplett unterdrückt. Damit wurde der bestehende Stand der Technik deutlich verbessert. Hierfür wurde für die Dispergierung eine spezielle Elementgeometrie entwickelt, die nicht marktgängig verfügbar ist.

Weiterhin fanden auf dem Doppelwellenextruder Untersuchungen zum Druckaufbau statt. Der Druckaufbau am Austrag der Maschine muss mit hoher Effizienz erfolgen, um eine Überhitzung des Produktes zu verhindern. Die Untersuchungen wurden auch im Hinblick auf Scale-up Überlegungen durchgeführt. Begleitet wurden die Versuche im BTS Technikum durch Versuche bei einem Maschinenhersteller. Eine für den Druckaufbau gut geeignete Geometrie konnte gefunden werden.

Die Granulierung des Produktes am Austrag des Extruders erfolgte durch die Verwendung von Düsen, in denen der Kautschuk zu dünnen Strängen ausgeformt wurde. Am Doppelwellenextruder wurden Untersuchungen durchgeführt, die zu einem angepassten Scale-up Konzept der Düsenplatten führten.

5.4.2.2 Doppelwellenextruder aus Plexiglas

Dieser Extruder erlaubt die direkte Beobachtung der Krümelbildung und -förderung in der Entgasungszone. Beobachtet wurde auch die Oberflächenerneuerung unter Berücksichtigung der speziellen Rheologie des untersuchten Kautschuks, die für die Entgasung entscheidend ist.

Es konnte eine spezielle Schneckengeometrie gefunden werden, die eine besonders gute Oberflächenerneuerung bei gleichzeitig geringem Energieeintrag gewährleistet. Auch die hierfür verwendeten Schneckenelemente und deren Konfiguration auf den Extruderwellen gehen über den Stand der Technik hinaus und sind nicht marktgängig verfügbar.

Weiterhin wurden, ergänzend zu den Versuchen auf dem Metall-Doppelwellenextruder, Mischversuche durchgeführt. Dazu wurde eingefärbtes Wasser in den Kautschuk eingemischt. Der mit dem Farbstoff versetzte Kautschuk wurde anschließend zu Platten gepresst. Anhand der Farbverteilung in diesen Prüfplatten konnte die Mischwirkung beurteilt werden. Diese Ergebnisse wurden zusammen mit den Ergebnissen der Experimente zur Optimierung der Dispergierzone verwendet.

Alle Ergebnisse zusammen -Dispergierung, Krümelbildung und Entgasung- wurden zu einem Konzept zusammengefasst, dass für die technische Umsetzung eines Entgasungsverfahrens für Kautschuk auf einem Doppelwellenextruder genutzt werden konnte.

Parallel wurden andere Extrudertypen untersucht. Eine vielversprechende Variante ist der Ringextruder mit 12 gleichsinnig drehenden Wellen. Screeningversuche beim Hersteller zeigten die grundsätzliche Eignung dieser Maschine für die Entgasung von Kautschuk.

5.4.2.3 Versuche auf Einwellenextruder

Einwellenextruder sind Stand der Technik in der Kautschukverarbeitung bei der Herstellung von Produkten aus Kautschuk, z.B. in der Profilextrusion. Auch werden Einwellenextruder zur Entgasung von Thermoplasten eingesetzt. Es wurden daher Versuche zur Entgasung von Kautschuk unternommen.

Der Fokus der Versuche lag im Testen einer Entgasungszone wie in Abbildung 5.11. beschrieben. Grundsätzlich ist der Einwellenextruder zum Einmischen eines Schleppmittels, zur Erzeugung von offenporigen Krümeln für die Entgasung, zur Entgasung und zur Brüdenabfuhr im Vakuum geeignet. Im Vergleich zum gleichsinnig drehenden Doppelwellenextruder ist allerdings die Oberflächenerneuerung für den krümeligen Kautschuk etwas schlechter. Dies hängt unmittelbar mit den besonderen rheologischen Eigenschaften zusammen. Die grundsätzliche Eignung des Einwellenextruders konnte gezeigt werden, ein Mehrwellenextruder scheint aber für die gestellte Aufgabe besser geeignet.

5.4.2.4 Versuche auf dem Ringextruder,

Eine besondere Form des Mehrwellenextruders ist der Ringextruder. Die Maschine weist 12 gleichsinnig drehende, dichtkämmende Wellen auf. Die Wellengeometrie basiert dabei auf der

der gleichsinnig drehenden Doppelwellenextruder. Die Maschine wies eine komplette Entgasungszone mit Schleppmitteleinmischung, Krümelbildung und Entgasung auf.

Die Versuche haben die gute Eignung der Maschine für die Verarbeitung von Kautschuk gezeigt. Schleppmittel konnte effektiv eingemischt werden. Die Oberflächenerneuerung in der Engungszone ist sehr gut, auch bedingt durch das günstige Oberfläche-zu-Volumenverhältnis des Ringextruders im Vergleich zum Doppelwellenextruder. Ebenso funktionierte die Brüdenabfuhr und damit die Entgasung.

Die Eignung des Ringextruders für die Entgasung von Kautschuk konnte gezeigt werden. Die Weiterentwicklung des Doppelwellenextruders führte aber zu der Schlussfolgerung, dass die gestellte verfahrenstechnische Aufgabe mit einem Doppelwellenextruder erfüllt werden kann. Außerdem fehlten während dieser Projektphase die Grundlagen für ein Scale-up des Ringextruders in den industriellen Maßstab.

5.4.2.5 Luftkühlung des Produktes nach der Entgasung

Es zeigt sich, dass das Produkt nach der Entgasung sehr heiß aus dem Extruder austritt. Aus Qualitäts- und Handhabungsgründen muss der Kautschuk nach dem Extruder schnell abgekühlt werden. Nachgeschaltet an den Doppelwellenextruder wurden daher Kühlversuche auf einem Fließbettkühler mit Luft als Kühlmedium durchgeführt. Die grundsätzliche Machbarkeit dieses Kühlverfahrens wurde gezeigt.

5.4.3 AP5.3 Knetter-Auswahl und Auslegung: Voreindampfung und Finishing

Untersuchungen mit Knetern der Fa. BUSS wurden begonnen. Aufgrund limitierter Anlagenverfügbarkeit konnte zunächst nur mit der Planung der Versuchsanlage begonnen werden. Der Anlagenaufbau wurde mit Projektende abgeschlossen. Produktversuche werden nach Projektende durchgeführt.

Für die Durchführung der Entgasungsversuche bei BTS wurde von BUSS eine Labormaschine (Zweiwellenknetter) bereitgestellt.

Die Geometrie der speziell angefertigten Knetereinbauten wurde so angepasst, dass eine vollständige Selbstreinigung aller Flächen während einer Umdrehung gewährleistet ist und möglichst dünne Polymerfilme an den Wandungen des Kneters ausgestrichen werden.

5.4.4 AP5.4 Auslegung und Betrieb kontinuierliche Anlage

Aufgrund der Voruntersuchungen wurde eine optimierte Konfiguration für eine komplette kontinuierliche Eindampfanlage erstellt und diese im Technikum aufgebaut. BTS betrieb die kontinuierliche Eindampfanlage, in der das Produkt ausgehend von der Polymerlösung aus der Vorstufe (Reaktion, Halogenierung) bis zum festen Kautschuk in Krümelform eingedampft wurde. Die Anlage hat zwei Flashstufen und einen Doppelwellenextruder für die Restentgasung. Aus logistischen Gründen wurde die Miniplant zum Testen der Eindampfung im Technikum der BTS aufgebaut und betrieben.

Das Verfahren konnte an unterschiedlichen Kautschuken erfolgreich getestet werden. Damit ist der Transfer vom zunächst untersuchten Butylkautschuk auf andere Kautschuke umgesetzt worden.

5.4.5 AP5.5 Qualitätskontrolle

Die abschließende Qualitätskontrolle des fertigen Produkts wurde von LXS vorgenommen, dazu zählten z.B. die Bestimmung der Restgehalte an flüchtigen Komponenten und rheologische Untersuchungen wie die Viskosität (Mooney). Einige Messungen, wie z.B. GPC Untersuchungen oder Messungen, die direkt während der Versuchsläufe erfolgen müssen, wurden bei BTS durchgeführt.

5.4.6 AP5.6 Scale-up

Die Versuche auf der kontinuierlichen Versuchsanlage dienen dazu, das Verfahren zu validieren. Aufgrund der Versuchsergebnisse wurde das Scale-up Konzept für eine industrielle Anlage erstellt. Ein Scale-up für eine Anlage im industriellen Maßstab wurde durchgeführt. Dazu zählt auch die Bewertung der technologischen Risiken. In diesem Schritt wurde auch die Verwendbarkeit des Verfahrens für andere Synthesekautschuke betrachtet.

5.5 AP6 Produkteigenschaften, Prozesskontrolle

5.5.1 AP6.1 Produkteigenschaften

Beim Base Polymer (nach der Polymerisation und vor der Halogenierung) prüfte LXS die Mooney Viskosität, die Mikrostruktur über ¹H-NMR, die Molekulargewichtsverteilung über GPC sowie Gel/ Rückstände über die Ultrazentrifuge.

Beim Butylkautschuk (nach der Halogenierung) prüfte LXS zusätzlich zu den o.g. Prüfungen den Gehalt an leichtflüchtigen Komponenten (VOC, Lösungsmittel, Wasser etc.), und die Halogenmenge.

Außerdem wurden Anwendungstests durchgeführt: Luftdurchlässigkeit, Schrumpfung, Extrusion, Spannungs-Dehnungsverhalten, Sprödigkeit, Druckverformung, Vulkanisationseigenschaften etc..

Die durchgeführten Tests zeigten, dass das mit dem neuem Verfahren hergestellte Produkt den Spezifikationen genügt.

5.5.2 AP6.2 Prozesskontrolle

Im Labor der BTS wurden Produkteigenschaften von Kautschukproben untersucht. Die Untersuchungen betrafen hauptsächlich die Bestimmung des Molekulargewichts und der Molekulargewichtsverteilung.

Proben für die Untersuchung wurden nach der Polymerisation, nach der chemischen Modifikation und nach der Aufarbeitung genommen. Ziel der Labormessung ist die Überwachung der Qualität des erzeugten Kautschuks.

Aufgrund der spezifischen Anforderungen wurden die Produkteigenschaften im Wesentlichen bei LXS in den dortigen Laboren untersucht, um einen direkten Vergleich zu Proben aus der herkömmlichen Produktion herstellen zu können.

Die Untersuchung von Proben nach der Polymerisation wurde im AP2 im Rahmen der Polymerisationen durchgeführt.

5.6 AP7 Pilotanlage

5.6.1 AP7.1 Konzeptentwicklung

BTS hat Unterstützung für die Konzeption der Miniplant-Anlage geleistet. Hierbei ging es im Wesentlichen um die technische Auslegung von Reaktoren für die Polymerisation und die chemische Modifikation sowie um weitere Anlagenkomponenten.

Das Anfahren einzelner Anlagenkomponenten, wie die chemische Modifikation und die Monomerrückgewinnung, in der bei LXS erstellten Miniplant-Anlage wurde durch BTS unterstützt.

5.6.2 AP7.2 Pilotanlage

Ein Konzept für eine kontinuierliche integrierte Pilotanlage im Miniplant-Maßstab (1 - 15 kg/h Butylkautschuk) wurde entwickelt.

Das Konzept besteht aus den Schritten:

- AP2** Feedtrocknung und –dosierung
Katalysatoraktivierung und –dosierung
Tieftemperaturkühlanlage
Polymerisation mit verschiedenen Reaktorkonzepten
Stoppen und Filtration der Polymerlösung
- AP3** Destillationskolonne für viskose Polymerlösung und Flash
Monomeraufarbeitung mit Wasserwäsche und Adsorption
- AP4** Halogenierung: Standard- und In-situ Halogen-Reoxidation-Verfahren
Neutralisation
Phasentrennung

LXS hat alle diese Anlagenteile in Dormagen aufgebaut und erfolgreich in Betrieb genommen. Ausführliche Polymerisations- und Halogenierungsreaktionen wurden gefahren, die Auswertung ist in den Arbeitspaketen 2 und 4 enthalten.

Die chemisch-technischen Erkenntnisse aus den Arbeitspaketen wurden in Reaktorkonzepte umgesetzt und im kontinuierlichen Betrieb auf ihre Praxistauglichkeit hin überprüft. Die Ergebnisse flossen wiederum in das Reaktordesign ein und führten zu einer weiteren Optimierung. Auf diese Weise wurden das Schaberdesign des Polymerisationsreaktors und die Einspeisestellen des Halogens am Halogenierreaktor optimiert.

5.6.2.1 Feed

Die Monomere sowie das Lösungsmittel Hexan wurden in Adsorptionskolonnen –gefüllt mit Molekularsieb- getrocknet. Dadurch wurde der Wassergehalt auf unter die Nachweisgrenze gesenkt.

Beim Isopren wurde der Inhibitor-Remover in einer entsprechenden Kolonne entfernt.

Bei den Versuchen wurden die Einspeisestellen für Monomere und aktivierten Initiator im Reaktor optimiert und auch die Verteilung des Hexans auf den Monomer- bzw. den Initiatorstrom op-

timiert. Die eingehenden Ströme in den Reaktor wurden alle auf die Reaktionstemperatur heruntergekühlt.

Der hier beschriebene Prozess lief zuverlässig.

5.6.2.2 *Katalysatoraktivierung und Polymerisationsbedingungen*

Der Initiator wurde mit feuchtem Stickstoff aktiviert, der Grad der Aktivierung wurde mit einem on-line IR Spektrometer überwacht. Es wurde eine Korrelation zwischen der mittels IR bestimmten Initiatoraktivität und dem Umsatz in der Polymerisation entwickelt, so dass der Umsatz im Reaktor zuverlässig vorhergesagt werden kann. Diese Methodik ist auch von großem wissenschaftlichem Interesse, daher wurden die Ergebnisse publiziert („Activity Monitoring for a Polymerization Catalyst System“, Macromol.Symp. 2011, 302, 208-215).

Es wurden Polymerisationen mit unterschiedlichen Monomerkonzentrationen durchgeführt, mit dem Ziel, die Monomer-Kreislaufmengen zu reduzieren und damit die Energieeffizienz des Verfahrens zu erhöhen.

Mit Hilfe der on-line MIR-Methode wurden in der Pilotanlage in Dormagen verschiedenen Versuche zur Rezepturoptimierungen bezüglich der Aktivierung des Initiators mit unterschiedlichen Mengen an Wasser durchgeführt.

5.6.2.3 *Reaktorkonzept Polymerisation*

Ein Reaktordesign mit geschabten Oberflächen wurde implementiert. Der Reaktor wurde mit einem flüssigen Kühlmedium gekühlt. Der Kühlkreislauf wurde an den Reaktorinhalt angepasst. Damit konnte der Wärmeübergang bei der niedrigen Reaktionstemperatur zuverlässig sichergestellt werden.

Das Anhaften von höhermolekularem Produkt (Gel) an den nicht gereinigten Reaktoroberflächen erforderte Modifikationen des Schaberdesigns mit dem Ziel deutlich höherer Reaktorlaufzeiten. Es wurden verschiedene Schaber-Designs im Rahmen von Polymerisationsversuchen getestet.

Am Reaktorausstritt wurde der aktive Initiator gestoppt. Die Stopperlösung wurde in einem High Shear Mixer in die viskose Kautschuklösung gemischt. Vorhandene nicht lösliche Polymere wurden in einem nachfolgenden Filter abgetrennt.

Verschiedene Konzepte (NIR, Raman) zur on-line Bestimmung des Polymerisationsumsatzes wurden geprüft. Ein on-line NIR-Spektrometer zur Bestimmung der Kautschukkonzentration im Lösungsmittel wurde in der Pilotanlage nach der Stopperzugabe eingebaut. Die NIR-Methode wurde kalibriert und liefert verlässliche Informationen zum Umsatzgrad in den Reaktoren. Die inzwischen validierte Technik soll ebenfalls bei den weiteren Pilotierungsschritten, sowie in der Produktion eingesetzt werden.

Des Weiteren wurden vorbereitende Arbeiten zur Prüfung alternativer Reaktorkonzepte durchgeführt. Neben der Entwicklung und Konstruktion eines alternativen Rührerdesigns mit verbesserter axialer Vermischung und einfachem Scale up standen im wesentlichen Konzepte mit Umpumpkreislauf (intern und extern) im Fokus. Erste Test mit verschiedenen Pumpen wurden in Dormagen unter Prozessbedingungen durchgeführt.

Als Basis für den Scale-up des Verfahrens und das Reaktordesign wurde des Weiteren die Wechselwirkung von Verweilzeitverteilung, Mischzeiten, Polymerisationskinetik und Wärmeab-

fuhr untersucht. Speziell zur Untersuchung des Einflusses der Rückvermischung auf die Polymerisation wurden sowohl Simulationsstudien mittels Computational Fluid Dynamics (CFD) als auch experimentelle Untersuchungen in der Pilotanlage in Dormagen mit verschiedenen Reaktortypen durchgeführt. Die Reaktoren unterschieden sich dabei durch ihr Verweilzeitverhalten. Es konnte kein Einfluss der Reaktortypen auf den Umsatz, das Molekulargewicht und den Isoprenanteil nachgewiesen werden.

5.6.2.4 Monomerdestillation und Aufarbeitung

Die Monomerdestillationskolonne zur Abtrennung der Monomere aus der viskosen Kautschuklösung wurde störungsfrei betrieben. Ein nachgeschalteter Flash sorgte für eine weitere Aufkonzentrierung der Kautschuklösung. Das Kopfprodukt der Kolonne gelangte in eine Wasserwäsche, in der polare Komponenten abgetrennt werden. Eine nachfolgende Adsorption entfernte das Wasser.

Das Kopfprodukt der Kolonne wurde nach Wasserwäsche und Adsorption in die Polymerisation zurückgeführt und der so geschlossene Kreislauf wurde über einen längeren Zeitraum von über 1000 h betrieben. Es hat sich gezeigt, dass die Polymerisation weiterhin funktionierte. Eine fortschreitende Akkumulation von störenden Nebenkomponenten im Kreislauf wurde nicht beobachtet.

5.6.2.5 Halogenierung und Neutralisation

Ein neues Reaktor Konzept für die Standard Halogenierung bestehend aus dynamischen Mischer und Verweilzeitbehälter wurde aufgebaut und erfolgreich getestet.

Eine weitere Verfahrensverbesserung, die In-situ Halogen- Reoxidation, erforderte ein angepasstes Reaktorkonzept mit längeren Verweilzeiten, das ebenfalls implementiert und erfolgreich getestet wurde.

Bei beiden Konzepten ist eine exakte Dosierung der Feedströme wichtig.

Es wurden Versuche durchgeführt, die zeigten, dass das Produkt spezifikationsgemäß halogeniert wurde.

5.7 AP8 Energieeffizienzanalyse

5.7.1 AP8.1 Verfahrensmodell

LXS hat das gesamte neue Verfahren modellhaft mit der Standardsoftware ASPEN abgebildet. Die physikalischen Eigenschaften wurden validiert. Die bisher angenommenen Energieeinsparungen –auf Basis der Konzeptstudie- wurden weiterhin bestätigt:

- Einsparung Dampfverbrauch ca. 70%
- Einsparung Stromverbrauch ca. 40%
- Reduzierung Fertigungskosten ca. 15 - 25%

Ein systematisches Screening des neuen Prozesses wurde mit Hilfe eines Energieeffizienzchecks durchgeführt.

Auf Basis der Projektergebnisse wurde das Verfahrensmodell erweitert und aktualisiert. Das Verfahrensmodell bildet den letzten erreichten Stand der Entwicklung ab, bezogen auf alle Verfah-

renschnitte von der Polymerisation über Monomer-Rückgewinnung, Halogenierung bis zum Finishing. Aus dem Verfahrensmodell wurden der Rohstoffverbrauch sowie der Bedarf an Dampf und Strom abgeleitet. Das neu entwickelte Verfahren wurde dann mit der bestehenden Technologie verglichen.

Für den neuen Prozess ergeben sich im Bereich der Halogenierung Einsparungen im Rohstoffverbrauch von ca. 40%.

Die Ergebnisse der Verfahrens- und Energieeffizienzanalyse wurden zusammengefasst. Die Ergebnisse aus der Prozesssimulation wurden für eine Analyse des CO₂-Footprints des Neuverfahrens aufbereitet und an BTS übergeben. BTS hat auf Basis dieser Ergebnisse den CO₂-Footprint des neuen Verfahrens berechnet.

5.7.2 AP8.2 Wirtschaftlichkeit und Ökoeffizienz

Die Analyse der Prozessvarianten zur Herstellung verschiedener Kautschuke erfolgte nach der von BTS entwickelten Climate Footprint® Methode (siehe Abb. 5.9). Diese basiert auf einer Analyse des Lebenszyklus nach dem Cradle-to-Gate Ansatz und berücksichtigt damit die Elemente, die durch den Produzenten beeinflusst werden können. Alle direkten Emissionen sowie die Emissionen, die durch Energiegewinnung, Rohstoffe und Transport entstehen, werden dabei berücksichtigt.

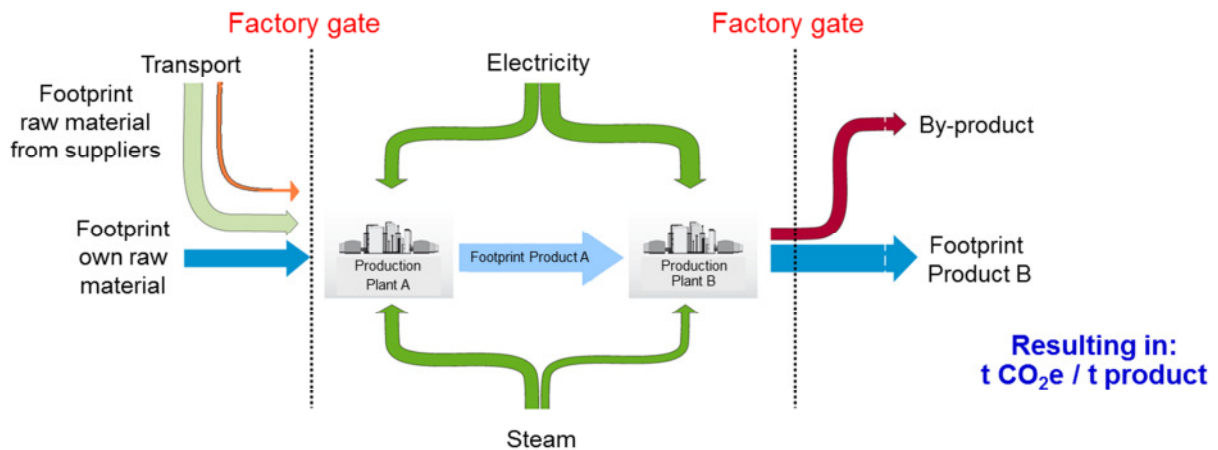


Abbildung 5.9: Prinzip des Climate Footprint®

Aufbauend auf die Energieeffizienzanalyse wurden Carbon Footprints für die Verfahrensvarianten:

- Slurry Verfahren
- Slurry + Dry finishing
- Solvent Process

berechnet.

Im Ergebnis ergibt sich für das neu entwickelte Verfahren für den gesamten Climate Footprint ein Potential zur CO₂-Einsparung von ca. 20% (siehe Abb. 5.10).

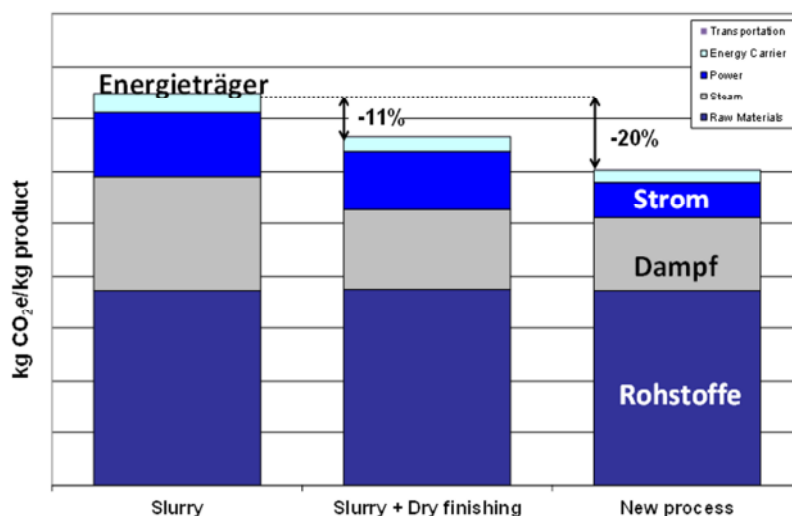


Abbildung 5.10: Kohlenstoffdioxidbilanz für die unterschiedlichen Verfahrensvarianten

Da die Einsparungen primär im Bereich der Energien umgesetzt wurden, ergibt sich bezogen auf die durch Energien verursachten Emissionen eine Einsparung von 40% (siehe Abb. 5.11).

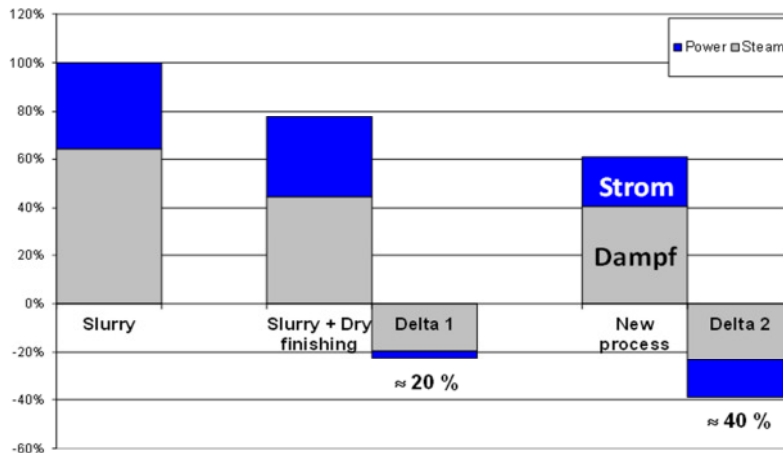


Abbildung 5.11: Energiefootprint für die unterschiedlichen Verfahrensvarianten

6 Voraussichtlicher Nutzen, insbesondere Verwertbarkeit des Ergebnisses

Die im Projekt abgesicherte Fertigungskostensenkung führt nach Umsetzung zu niedrigeren Butylkautschukpreisen, wodurch auch die weiterverarbeitende Industrie (z.B. Reifenindustrie) von den Projektergebnissen indirekt profitieren wird.

Die im Projekt erstellte Pilotanlage steht für die Erarbeitung der Werkzeuge und Technologien – ähnlich wie für das Beispielprodukt Butylkautschuk – für andere synthetische Kautschuke (z. B. Polybutadien, Poly-Styrol-Butadien, Poly-Acrylnitril-Butadien, EPDM) mit ähnlich großen Einspar- und Verbesserungspotentialen zur Verfügung. Mit dieser Anlage sollen auch Herstellverfahren für neuartige Copolymere erprobt werden. Der Teil der Miniplant, der bei BTS zur Aufarbeitung aufgebaut wurde, ist bereits mit anderen LXS Kautschuktypen erfolgreich betrieben worden.

Dabei ist eine Fortsetzung von Kooperationen mit weiteren Partnern vorgesehen. Die anschließenden Arbeiten im Kompetenzzentrum werden überwiegend bilateral erfolgen. In Einzelfällen können aber auch öffentlich geförderte Projekte in Betracht gezogen werden, wenn passende Förderthemen publiziert werden.

Für LXS können die Projektergebnisse in der Planung einer neuen Produktionsanlage umgesetzt werden. Diese Anlage wäre in der Lage, mit niedrigeren Fertigungskosten Butylkautschuk herzustellen, wodurch die Wettbewerbsfähigkeit verbessert wird.

Deshalb sind die nächsten Schritte:

- a) Bau und Betrieb der Qualifizierungsanlage und
- b) Detaillierung des Scale-Ups auf den Produktionsmaßstab.

Die erwarteten Investmentkosten für eine Produktionsanlage werden ebenfalls spürbar gesenkt.

BTS hat mit LXS einen Vertrag geschlossen, der die Nutzung der bei BTS erzielten Forschungsergebnisse durch LXS vorsieht. Die Nutzung der erzielten Ergebnisse durch LXS bezieht sich auf den Bereich der Herstellung von Synthesekautschuk. BTS behält das Recht, die Forschungsergebnisse auf allen anderen Bereichen außerhalb der Herstellung von Synthesekautschuk zu verwerten.

BTS Engineering kann sich als Anlagenbauer im Markt weiter etablieren und die Projekterfahrung als Wettbewerbsvorteil bei der Bewerbung um Großprojekte nutzen. Die Verfahrensentwicklung der BTS nutzt die erworbene Methodenkompetenz, das Know-how und erworbenes IP zur Verbesserung anderer energieintensiver Verfahren in weiteren Segmenten der chemischen Industrie und in anderen Industriezweigen (z. B. Pharma, Pflanzenschutz, Bioenergie).

BTS ist bereits federführend in Planung und Bau von Anlagen – Pilot- und industrielle Anlagen – zur Herstellung von Synthesekautschuk für LXS eingebunden. Langfristig wird die Einbindung in weitere Produktionsanlagen, z.B. für andere Elastomere, erwartet.

Durch die Bearbeitung des Projektes hat sich BTS bei der LXS auch als Entwicklungspartner etabliert. Die Aktivitäten des Bereichs Technical Development der BTS werden auch über das Projektende in großem Umfang weitergeführt.

BUSS wird die im Projekt entwickelten Reaktoren und Knetter in vielen Märkten weltweit anbieten. Derzeit ist BUSS weltweit führend bei Dünnschichtverdampfern für die Behandlung von nieder- und hochviskosen Produkten und bietet auch Dünnschicht- und Segmentscheibentrockner an. Ein weiteres Gebiet ist eine innovative Knetertechnologie mit ein- und zweiwelligen Ausführungen.

Das vorliegende Projekt mit den daraus resultierenden Reaktoren und Knetern erlaubt technisch die lange erhoffte Umstellung auf zeitgemäße und wirtschaftliche Herstellmethoden in der Elastomerindustrie. Zusätzlich ergibt sich eine Breitenwirkung bei der Lösungsherstellung von technischen Fasern und dem Einsatz außerhalb der Polymer- und Chemieindustrie. Dazu gehören ausgesuchte Anwendungen in der Lebensmittel- und Haustierfutterindustrie wie das Mischen und Extrudieren von Produkten vor der Abfüllung. Der Energiesektor ist ein weiterer Bereich in dem neue Anwendungen erschlossen werden können. Dazu gehören die Behandlung von Biomassen zur Erzeugung von Syn-Gas und/oder flüssigen Treibstoffen und das Ausquetschen von Raffinerierückständen. Alle diese Gebiete erfordern aufgrund der Kapazitäten entsprechend große und effiziente maschinelle und apparative Ausrüstungen.

Die im Rahmen des Projektes gewonnenen grundsätzlichen Erkenntnisse werden bei BUSS auf die bestehende Technik übertragen und in die Konstruktion von neuen Apparaten einfließen. Somit kann in Zukunft dem Markt eine bessere, weil gesamthaft wirtschaftlichere Technik zur Verfügung gestellt werden.

Die Erfahrung zur Methodik bei der Weiterentwicklung von Apparaten, die im Projekt gewonnen wurde, erlaubt eine spätere Implementierung bei der Optimierung der hergestellten Produkte. Damit wird ein weiterer Kundennutzen geschaffen, der die Wettbewerbsfähigkeit von BUSS erhöht.

Die Untersuchungen in AP2 bieten eine Grundlage für die apparative Auslegung von gekühlten Reaktoren in Prozessen mit mittlerer bis hoher Viskosität und Feststoffbildung. Die Erkenntnisse

zum Einfluss der geometrischen Ausführung der Einbauten auf den Wärmeübergang kann für das Reaktordesign genutzt werden.

Des Weiteren bietet die neu entwickelte Variante des Umwälzreaktors eine sinnvolle Alternative in Prozessen für Umsatzbereiche der Reaktion, in denen sich nur moderate Viskositäten einstellen.

Die ermittelten Grundlagen in AP4 können zur Gestaltung von dynamischen Mischern und zur Wahl von Betriebsparametern für das Dispergieren niedrigviskoser Flüssigkeiten in hochviskosen Lösungen oder Schmelzen, bspw. für die Halogenierstufe des Prozesses, herangezogen werden.

Es wurden neue Erkenntnisse im Ligandendesign und der Ligandensynthese gewonnen. Die Verwertbarkeit des vielversprechenden Ansatzes zur Polymerisation bei erhöhten Temperaturen wird zurzeit noch durch abschließende Untersuchungen und Ausleuchten der Patentlage weiter verfolgt.

7 Veröffentlichungen, Vorträge, Referate, etc.

Die im Rahmen des Projektes entwickelten Prozesse und Problemlösungen wurden in Veröffentlichungen und Vorträgen vorgestellt:

Dr. Hanns-Ingolf Paul: „Integrierter Entwicklungsansatz zur ganzheitlichen und energieeffizienten Überarbeitung der Herstellverfahren von Synthetikgummi“, auf der Jahrestagung "Energieeffizienz in der Produktion", 15-15.10.2010, Düsseldorf

U.Tracht, R.Leiberich, U.Wiesner, H.-I. Paul: "Activity Monitoring for a Polymerization Catalyst System", Macromol.Symp. 2011, 302, 208-215.

Dr. Hanns-Ingolf Paul: "Challenges for innovative and energy efficient production in chemical parks: Development of sustainable butyl rubber production as an example for successful cooperation of industry and science, ChemPark Conference, 14.11.11, Leverkusen

LXS hat im Juni 2012 eine ganztägige Abschlußkonferenz organisiert, auf der das gesamte Forschungsvorhaben mit allen wichtigen Ergebnissen den Projektpartnern sowie dem Projektträger vorgestellt wurde.

Das Projekt wurde im November 2012 bei der Effizienzfabrik in Berlin vorgestellt

Die in diesem Projekt gewonnenen Ergebnisse werden zurzeit auf ihre Patentierbarkeit hin überprüft.