

Dr.-Ing. W. Schwenk, Dr. G. Raouzeos

Kopplungseffekt

Knetreaktoren für kombinierte Prozesse mit festen und hochviskosen Produkten

Der ständig zunehmende Wettbewerb zwingt Unternehmen in der chemischen Industrie und verwandten Bereichen, nach neuen Technologien zu suchen, die es erlauben, Investitions- und Betriebskosten zu senken und umweltverträglicher zu produzieren. Dies gilt besonders für die Herstellung von festen Produkten oder Polymeren.

In diesem Bereich sind verschiedene Trends erkennbar:

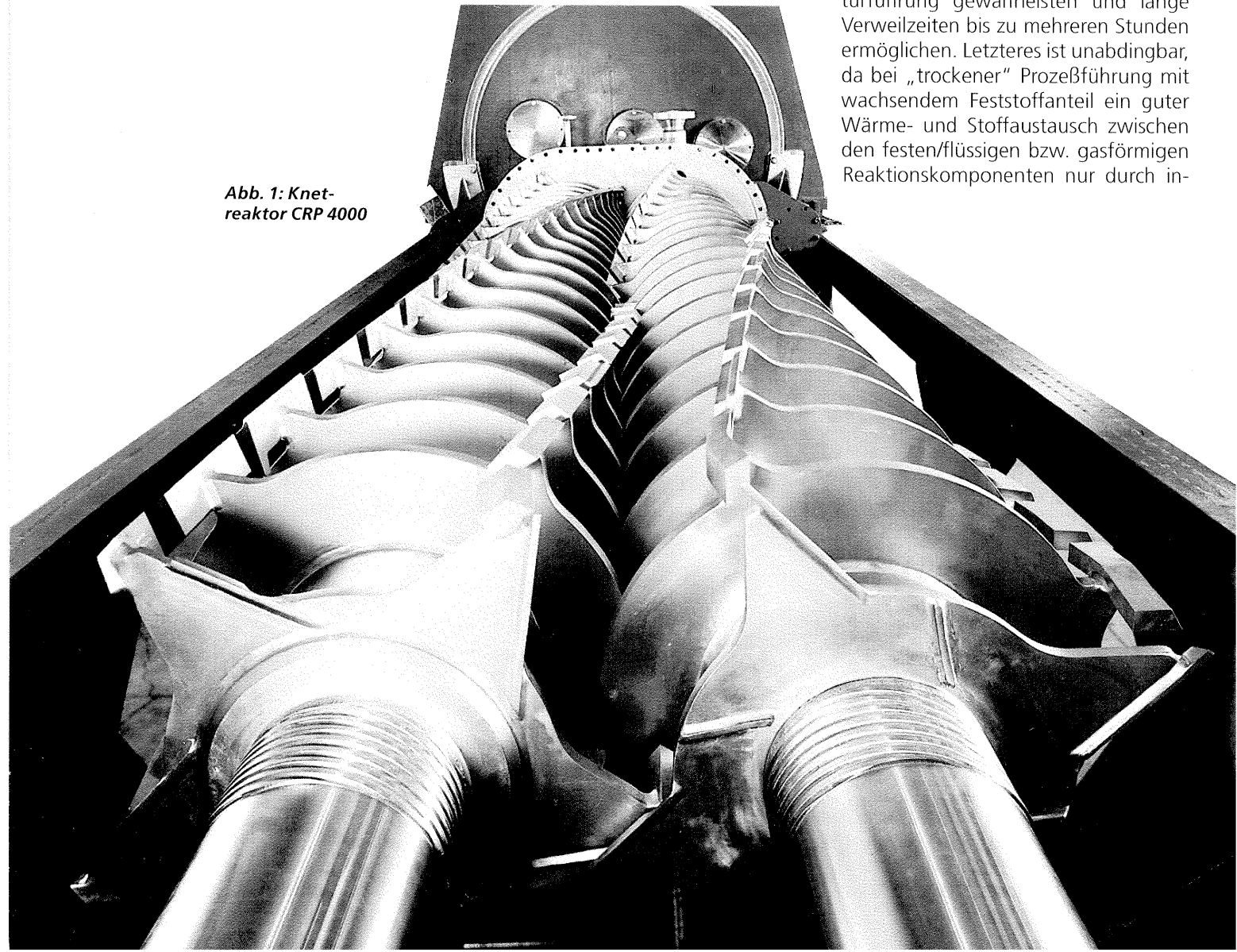
- „trockene“ Prozesse in konzentrierter Phase ersetzen Lösungs-, Emulsions- oder Suspensions-Prozesse. Aufwendiges Recycling und Aufarbeitung des Verdünnungsmittels entfällt.
- Durchführung verschiedener Operationen nicht mehr in getrennten Einheiten, sondern integriert in einem einzigen Apparat.
- geschlossene, umweltverträgliche Produktionsapparate.

Typische Einzelprozesse, die sich mit Erfolg in einem Apparat kombinieren

lassen, sind Reaktionen, Kristallisation, Trocknen, Schmelzen, Mischen, Compoundieren und Ausdampfen von flüssigen Komponenten.

Neben der Notwendigkeit, die Chemie eines Verfahrens entsprechend anzupassen, müssen vor allem extrem vielseitige und den jeweiligen Anforderungen eines Prozesses spezifisch anpaßbare Apparate geschlossener Bauart zur Verfügung stehen. Diese sollten nicht nur zähe/krustende Phasen sicher bewältigen, sondern gleichzeitig mittels selbstreinigender Wärmeaustauschflächen eine genaue Temperaturführung gewährleisten und lange Verweilzeiten bis zu mehreren Stunden ermöglichen. Letzteres ist unabdingbar, da bei „trockener“ Prozeßführung mit wachsendem Feststoffanteil ein guter Wärme- und Stoffaustausch zwischen den festen/flüssigen bzw. gasförmigen Reaktionskomponenten nur durch in-

Abb. 1: Knetreaktor CRP 4000



tensives Mischen und Kneten aufrecht erhalten werden kann.

Apparate für kombinierte Prozesse

Seit langem werden stark motorisierte Rührkesselreaktoren und Doppelmuldenknetter schwerer Bauart, ja sogar Kugelmöhlen bei mehrstufigen Chargenprozessen eingesetzt. Die Möglichkeiten solcher Apparate sind jedoch durch zu geringe Wärmeaustauschflächen und die Beschränkung auf Batch-Prozesse begrenzt.

Für kontinuierliche Prozesse mit mehreren simultan ablaufenden Funktionen, beispielsweise die reaktive Extrusion, werden mit Erfolg Extruder bzw. Schneckenmaschinen eingesetzt. Langsame Prozesse, die Verweilzeiten bis zu mehreren Stunden erfordern, lassen sich mit Schneckenapparaten jedoch kaum wirtschaftlich durchführen.

Mit der gezielten Entwicklung neuer, großvolumiger Knetreaktoren (A b b. 1) ergeben sich neue Möglichkeiten für integrierte Prozesse. T a b. 1 zeigt am Beispiel eines zweiwelligen CRP-Reaktors, wie die verfahrenstechnischen Funktionen von der apparativen Ausstattung abhängen

In der praktischen Anwendung, zum Beispiel bei kombinierten Reaktions- und Trocknungsprozessen, überlagern sich die simultan ablaufenden Vorgänge hinsichtlich innerem Transport sowie Wärme- und Stoffaustausch in komplexer Weise. Entsprechend umfangreich ist der Aufwand für Pilotierung und Modellierung sowie die Auslegung eines Großapparats. Die wirtschaftlichen Vorteile integrierter Prozesse sind aber so groß, daß bereits eine ganze Reihe von Anwendungen mit Erfolg industriell realisiert wurden.

Mehrstufige Chargenprozesse

Kombinierte Prozesse sind chargenweise generell leichter zu realisieren, da die wichtigen Prozeßparameter, wie etwa der Betriebsdruck, die Heiztemperatur oder die Drehzahl der Rühr- bzw. Knetwellen, während eines Chargenzyklus den momentanen Bedürfnissen der einzelnen Prozeßschritte flexibel angepaßt werden können. Der Füllgrad kann über die eingetragene Chargenmenge einfach kontrolliert werden, und im Gegensatz zu kontinuierlichen

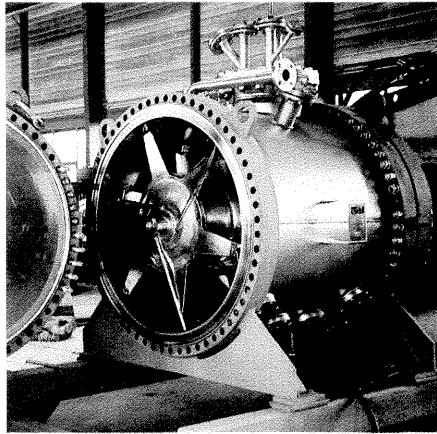


Abb. 2: Discotherm B 1000 Batch Knetreaktor

Anlagen sind in diesem Fall aufwendige Eintrags- und Austragschleusen nicht erforderlich.

Andererseits sind zwei wichtige Einschränkungen zu beachten: Das Entleeren des Reaktors ist nur dann möglich, wenn das Produkt zum Schluß rieselfähig ist. Zweitens ist für die Überwindung der „Zähphase“ kurzzeitig ein sehr hohes Antriebsdrehmoment erforderlich. Aus diesem Grund werden häufig Hydraulikantriebe gewählt, die bei reduzierter Drehzahl ohne weiteres ein beträchtlich höheres Drehmoment zulassen.

Beispiel Kolbe-Schmitt-Synthese: Schwer gebaute einwellige Discotherm-B-Batch-Reaktoren (A b b. 2) mit Totalvolumen bis 10 m³ werden in der pharmazeutischen Industrie für die Herstellung von Na-Salicylat als Vorprodukt zur Synthese von Acetyl-Salicylsäure eingesetzt.

Die Knetwirkung und Selbstreinigung der Wellenelemente wird bei diesen Apparaten durch statische, im Ge-

häuse montierte Gegenhaken erreicht. Ausgehend von Phenol und Natronlauge, der Trocknung des entstehenden Na-Phenolats und der anschließenden Carboxylierung unter Druck durchläuft das Produkt mehrere Phasenwechsel von flüssig zu fest über pastöse, teils auch krustende Zwischenphasen. Das entstehende Salicylat wird schließlich als heiße, konzentrierte Lösung ausge-tragen.

Die genaue Temperaturführung bei intensiver Knetung, besonders während der Carboxylierung, ist ausschlaggebend für eine optimale Ausbeute und einen möglichst geringen Anteil an Nebenprodukten.

Weitere Beispiele für den Einsatz von Knetreaktoren sind:

- andere Kolbe-Schmitt-Synthesen zur Herstellung von Para-Hydroxybenzoesäure oder BON-Säure,
- Herstellung von Pyrophosphaten für Lebensmittel und
- „trockene“ Synthese von Cu-Phthalocyanin-Pigmenten.

Kombinierte kontinuierliche Prozesse

Extruder oder Schneckenreaktoren werden für kombinierte Schmelz-, Reaktions-, Compoundier- bzw. Devolatilisierungsprozesse eingesetzt. Wenn jedoch langsame chemische Vorgänge oder größere Gasmessungen im Spiel sind, ist der wirtschaftliche Einsatz durch die relativ kleinen Arbeitsinhalte und die verfügbaren Brändenquerschnitte stark eingeschränkt.

Großvolumige Knetreaktoren, die in kontinuierlicher Version bis zu 10 m³ Totalinhalt gebaut werden, ermöglichen

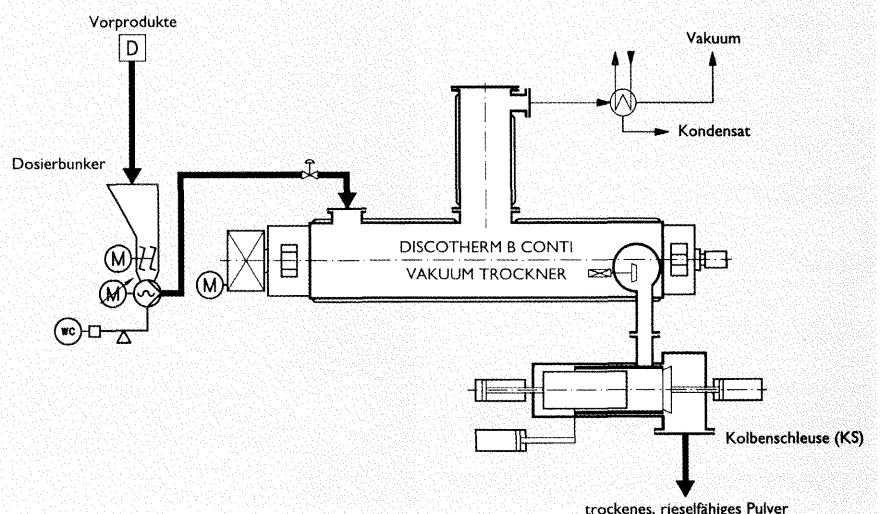


Abb. 3: Milchcrumbherstellung durch kontinuierliche Vakuumeindampfung

Tab. 1: Apparative Ausstattung und Funktionen bei Knetreaktoren

Apparative Kennzeichen	Verfahrenstechnische Funktionen bei kombinierten Prozessen
	Mechanische Funktionen
Ineinergreifende statische und rotierende Knetelemente Entkoppelung von Drehzahl der Knetwellen und Axialtransport Große freie Querschnitte bei typ. Füllgraden um 50 bis 70 % Mechanisch robuste Ausführung, Drehmomente bis $6 \cdot 10^5$ Nm pro Knetwelle	Intensives Mischen/Kneten in flüssiger, zähpastöser und rieselfähiger Phase Hohe Grenzflächenenergie bei Ausdampf-/Devolatilisierprozessen Enge Verweilzeitverteilung bei kontinuierlichem Betrieb Gute Brüdenabfuhr Verarbeitung von extrem zähen, kompaktierbaren und krustenden Produkten
	Wärmeaustausch
Große selbstreinigende Wärmeaustauschflächen bis 100 m^2	Genauere Temperaturführung auch bei stark endothermen oder exothermen Prozessen
	Chemische Reaktionen
Arbeitsvolumina bis 10 000 l Geschlossene Bauweise, Drücke von 1 mbar bis 150 000 kPa Schweißkonstruktion, korrosionsfeste Werkstoffe Baureihen für kontinuierlichen und Chargenbetrieb	Verweilzeiten bis zu mehreren Stunden Druck- oder Vakuumprozesse Prozesse mit korrosiven/abrasiven Stoffen Flexible Anpassung an bestehende betriebliche Randbedingungen

Verweilzeiten bis zu mehreren Stunden. Mit spezifischen Knetenergien bis $0,1 \text{ kWh/kg}$ lassen sich sehr hohe Zähigkeiten bzw. der Umbruch in eine rieselfähige Phase bewältigen. Große Brüdenmengen können problemlos abgezogen, und überschüssige Knetenergie bzw. Reaktionswärme kann über die selbstreinigenden Austauschflächen abgeführt werden.

Im folgenden sind einige industriell erprobte Beispiele für den Einsatz dieser Reaktoren aufgeführt. Der wirtschaftliche Anreiz erfolgt dabei auch aus Synergieeffekten, wie beispielsweise der Nutzung der Reaktionswärme für die gleichzeitige Trocknung oder der Möglichkeit, die maximale Reaktionstemperatur über den Arbeitsdruck – und damit die Siedetemperatur flüssiger Komponenten – sehr wirksam zu

kontrollieren. Der Hauptvorteil bleibt aber der einfache Bau der Anlage. Früher getrennte Operationen erfolgen in einem Apparat, Schnittstellen zwischen den einzelnen Stufen entfallen.

Harnstoff- und Melaminharze: Ausgehend von flüssigen Ausgangsstoffen, wie zum Beispiel konzentrierter Harnstofflösung und Aldehyd, ist die Herstellung von Harnstoffharzen in einem kombinierten Reaktions- und Trocknungsprozeß ein sehr eleganter Weg, in einer Stufe ein praktisch rieselfähiges Produkt zu erhalten.

Überschüssige Reaktionswärme im Eintragsteil des Knetreaktors kann durch Verdampfen und Rückflußkühlung abgezogen werden. Die gesamte Verweilzeit beträgt rund 20 bis 30 min. Analoge Verfahren werden zur Herstellung von Melaminharzen eingesetzt.

Eindampfung/Trocknung kombiniert mit geschmacksbildender Reaktion:

In der Lebensmitteltechnik, zum Beispiel etwa bei der Herstellung von Milch-Crumb aus vorkonzentrierter, gezuckerter Kondensmilch durch kontinuierliche Vakuumtrocknung, wird der Geschmack und die Qualität des Trockenprodukts durch kontrollierte Maillard-Reaktionen bestimmt. Diese erfordern eine sehr genaue Temperaturführung und Verweilzeiten bis zu mehreren Stunden (A b b. 3).

Vakuum-Eindampfung von toxischen Destillationsrückständen:

Bei der Produktion von Toluoldiisocyanat (TDI), einem Vorprodukt für PU-Harze, fallen giftige und chemisch instabile Destillationsrückstände an. Die vollständige Rückgewinnung des TDI als Wertstoff durch kontinuierliche Vakuum-Eindampfung erfolgt in großvolumigen Knetreaktoren. Durch die tiefe Siedetemperatur im Vakuum werden unkontrollierbare Zersetzungsreaktionen vermieden. Gleichzeitig vernetzen die Hochsieder in einer langsamen Reaktion unter Abspaltung von CO_2 zu einem inerten, rieselfähigen Rückstand, der gefahrlos stofflich oder thermisch verwertet werden kann.

Weitere Entwicklung integrierter Technologien

In der Feststoffchemie und der Polymertechnik sind neue Technologien in der Entwicklung, die durch die Kombination zweier oder mehrerer Prozeßstufen in einem Apparat auf eine Vereinfachung und damit Verbilligung abzielen. Die wechselseitige Anpassung des Apparats und der Chemie des Prozesses an die Erfordernisse eines integrierten Prozesses erfordert eine enge Zusammenarbeit zwischen Produzent und Apparatelieferant sowie eine Optimierung in Versuchen.