

Computer-Berechnung des Scale up für Entgasungsvorgänge in Knetreaktoren

Daniel U. Witte und Roland Kunkel*

Eine konzentrierte Elastomerlösung (weniger als 20 % Lösungsmittel) wird einem großvolumigen Knetreaktor zugeführt, um das Lösungsmittel bis auf ppm-Gehalte zu entfernen. Um diesen Entgasungsschritt zu beschreiben, wurde ein Simulationsprogramm entwickelt. Das Programm errechnet den Restlösungsmittelgehalt, den Füllgrad und das Drehmoment des Reaktors. Es kann sowohl der Feineinstellung sowie auch dem Scale-up des Prozesses dienen.

1 Einführung

Polymerisationsreaktionen zur Herstellung von synthetischen Elastomeren werden üblicherweise in verdünnter Lösung durchgeführt, wobei das Polymerprodukt entweder in einem Hilfsmittel gelöst oder suspendiert ist. Das Lösungsmittel ist notwendig, um die Reaktionswärme zu absorbieren, die dann mit Hilfe eines externen Zirkulationswärmetauschers aus dem Prozessraum abgeführt werden kann. Darüber hinaus dient es allgemein dem Zweck, die Viskosität der Lösung zu begrenzen, damit die Dissipationswärme des gerührten Reaktors nicht einen bestimmten Grenzwert übersteigt.

Nach der Polymerisation muss das Lösungsmittel bzw. Monomer bis auf sehr niedrige Restgehalte abgetrennt werden. In der Vergangenheit wurde dieser Prozessschritt durch Strippen mit Dampf erreicht. Neue umweltrechtliche Bestimmungen haben zu einer graduellen Anpassung des Prozesses geführt, die folgende Hauptziele verfolgen:

- Die Menge und die Toxizität des eingesetzten Lösungsmittels, das während des Strippens teilweise verloren geht, sind zu verringern.
- Die Vereinfachung bzw. Reduzierung der Prozessschritte soll zu einer Verringerung der Energiemenge führen, die zur Herstellung des fertigen Elastomers benötigt wird.

Heutzutage werden Hexan und Toluol als Lösungsmittel benutzt, während vor

20 Jahren Benzol eingesetzt wurde. Auf Grund der Entwicklung neuartiger metallocenbasierter Katalysatoren setzt sich die Lösungspolymerisation gegenüber der Suspensionspolymerisation durch.

In Laufe der 1960er und 1970er Jahre kam ein neuer Prozessstyp auf den Markt. Diese so genannte „Direkteindampfung“ ist durch einen Vorkonzentrierschritt der Elastomerlösung, z. B. durch Einkochen oder Flash-Verdampfung, bis zum Erreichen einer hochviskosen Elastomer Masse charakterisiert (für thermoplastische Elastomere (TPE) typischerweise 80 – 90 % Elastomer im Lösungsmittel). An diese schließt sich eine weitere Aufkonzentrierung in einem Hochviskosreaktor an. Für den letzten Verfahrensschritt werden Extruder mit Entgasungsdomen benutzt. Die Elastomerlösung wird zuerst auf atmosphärischen Druck geflasht, dann alternierend komprimiert und Strippmittel eingemischt und zu immer niedrigeren Drücken entspannt. Dieser Flash-Schritt kann sich bis zu fünfmal wiederholen.

Seit 20 Jahren dient der Hochviskosknetter als eine neue Generation von Entgasungsreaktoren speziell für Elastomere. In dieser Maschine gibt es keine Druckaufbauzonen, und der verfügbare Gasraum ist sehr viel größer als in Ex-

trudern. Weil der Gasraum über die ganze Länge des Apparates verbunden ist, kann die erzeugte Gasmenge des Flash auf der Feedseite über eine größere Domquerschnittsfläche verteilt werden als im Extruder. Als Folge kann der Flash im Apparat bei Drücken von 2000 Pa erfolgen. Dieser Beitrag beschreibt, wie ein solcher Prozess extrapoliert werden kann und präsentiert ein Simulationsprogramm, das es erlaubt, die Apparatgröße des Kneters einschließlich der Antriebsleistung, der Heiz-/Kühlkapazität und des zu erwartenden Restlösungsmittelgehaltes als Funktion des Feedstroms zu berechnen.

2 Experimenteller Aufbau

Bei der Programmentwicklung wurden verschiedene Knetergößen (s. Abb. 1) eingesetzt:

- Einwellen-Batchknetter, 0,007 m³ Prozessvolumen,
- Einwellen-Batchknetter, 0,17 m³ Prozessvolumen,
- Einwellen-Kontinknetter, 0,017 m³ Prozessvolumen,
- Einwellen-Kontinknetter, 5 m³ Prozessvolumen.

Alle Knetter waren mit einer Thermalheiz-/kühlleinheit ausgestattet. Wellen

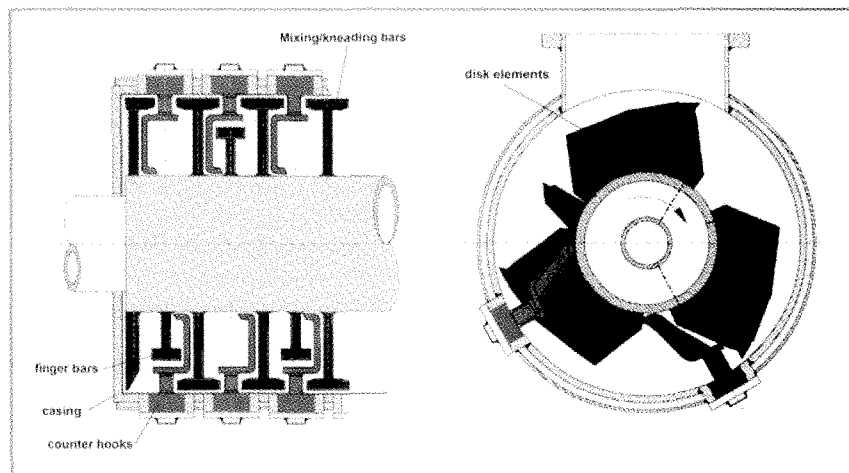


Abbildung 1. Einwelliger Knetter für die Entgasung.

und Gehäuse konnten daher wahlweise geheizt oder gekühlt werden.

Für die Batchversuche wurde der Apparat bis zu einem Füllgrad von 30 % mit Polymer befüllt. Dann wurde Hexan bei 40 °C Produkttemperatur und Umgebungsdruck in die Polymermasse eingemischt. Hexan verdampfte teilweise und wurde durch Rückkondensation sofort dem Prozess wieder zugeführt. Der Mischvorgang dauerte etwa 15 Minuten. Der Refluxkondensator wurde dann abgeschaltet und das Hexan über einen Kondensator abgeführt. Durch das Thermalöl und die Dissipationsenergie des Knetvorgangs stieg die Polymertemperatur bis zu einer Zieltemperatur des Diffusionsprozesses an. In bestimmten Zeitabschnitten wurden Proben entnommen.

Bei den kontinuierlichen Prozessen wurde eine Polymerlösung auf 80 – 90 % Elastomer vorkonzentriert. Diese wurde bei 2000 bis 3000 Pa in den Knetter eindosiert, wo ein Teil des Lösungsmittels durch Flash verdampfte. Die Elastomer-mischung wurde dann weiter über die Länge des Reaktors entgast und mit Hilfe einer Schnecke, gefolgt von einer Zahnradpumpe und einem Pelletizer, ausgetragen.

Der Lösungsmittelgehalt wurde durch Auflösung der Proben in einem inerten Lösungsmittel und gaschromatographische Analyse ermittelt.

3 Diskussion der Ergebnisse

Zielsetzung des Simulationsprogramms war die Abbildung des kontinuierlichen Eindampfprozesses der konzentrierten Elastomerlösung. Für diesen Zweck wurde der Prozess in zwei Teile geteilt, die Flash-Verdampfung, die durch den Drucksprung in der Feedzone ausgelöst wird, und die diffusionskontrollierte Entgasung der verbleibenden Lösungsmittelmenge. Während des Flash-Schrittes dient der Knetter als selbstreinigender Flash-Behälter.

Kommerziell erhältliche Flash-Programme (Chemcad usw.) erfassen nur die Abhängigkeit der verschiedenen physikochemischen Parameter als Funktion von Druck und Temperatur. Da der Druckunterschied zwischen Flash-Punkt und Dom vernachlässigt werden kann, ist es möglich, die Dampfdruckkurve des Lösungsmittels zu benutzen,

um die Flash-Temperatur zu ermitteln. Für hochkonzentrierte Polymerlösungen ist dieser Ansatz nicht zulässig, da das Dampfgleichgewicht durch die Reduzierung der verfügbaren Phasengrenzfläche durch nicht flüchtiges Material (das Elastomer) beeinflusst wird. Das Gleichgewicht muss empirisch für jedes Polymer-/Lösungsmittelsystem mit Hilfe des Flory-Huggins-Interaktionsparameters χ beschrieben werden:

$$\frac{P_s}{P_{0s}(T)} = e^{\ln(X_s)+1-X_s+\chi(1-X_s)^2} \quad (1)$$

Bei hohen Elastomerkonzentrationen ist der Flash allerdings nicht vollständig. Man kann daher die Flash-Lösungsmittelkonzentration als Funktion der Temperatur nicht vollständig durch das Gleichgewicht beschreiben, sondern arbeitet mit der Beziehung:

$$w_{s,\text{flash}} = f(w_{s,\text{eq}}, \eta_{\text{Cement}}, \text{geometry}, \Delta p) \quad (2)$$

Die erwähnte Geometrie beschreibt, wie die Eduktzuführung in den Knetter ausgestaltet ist (Rohrdurchmesser o. ä.). Die Druckdifferenz Δp ist das minimal notwendige Druckgefälle zwischen dem Flash-Behälter über dem Knetter und dem Knetterinnenraum. Sind Gleichgewicht und chemisch/physikalische Parameter konstant in der Energiegleichung, kann die Flash-Gleichung wie folgt umgeschrieben werden:

$$\frac{\partial T}{\partial w_s} \left(c_{\text{rubber}} + c_{p,s} \frac{w_s}{1-w_s} \right) = \Delta h_{v,s} \frac{1}{(1-w_s)^2} \quad (3)$$

Gl. (3) muss über die Grenzen vor und nach dem Flash-Punkt integriert werden. Die Gln. (2) und (3) können weiterentwickelt werden, um auch mehrere Lösungsmittel zu betrachten. In diesem Fall wird der Partialdruck der einzelnen Gase aus der Mengenbilanz der Vorwärtsströmung errechnet (gleichgerichtete Strömung). Zu beachten ist, dass gemäß des Partialdrucks der einzusetzende Stickstoffstrom mit sinkendem Lösungsmittelanteil im Polymer steigt.

Da die Polymerlösung sich nach dem Flash abgekühlt hat, muss sie wieder aufgeheizt werden, damit sich das Lösungsmittelgleichgewicht wieder verschiebt, was die Voraussetzung für eine weitere Entgasung ist. Der erforderliche Energieeintrag erfolgt fast gänzlich

durch Einkneten. Die Kontaktwärme dient dem Abflachen des Temperaturgradienten, um lokale kalte oder heiße Spitzen zu vermeiden. Da Scherraten in Knetern kleiner als in Extrudern sind, muss die Verweilzeit länger sein, um ähnliche Energieleistungen zu erzeugen. Die notwendige Verweilzeit wird genutzt, um die Phasengrenzfläche zwischen Polymer und Gasraum permanent zu erneuern. Über der Knetertlänge sinkt die Differenz zwischen Lösungsmittelkonzentration im Polymer und dem Gleichgewicht an der Phasengrenze. Daher braucht man auch keine Anpassung des Systemdruckes, um doch eine gute Entgasung zu ermöglichen. Die lokale Massenbilanz lautet:

$$\frac{dm_s}{dt} = -k_{s,\text{bulk},l} A_l \rho_{\text{cement}} \cdot (w_{s,\text{bulk}} - w_{s,l}) \quad (4)$$

Die Diffusion an nicht erneuerten Grenzflächen kann hier vernachlässigt werden. In diesem Fall ist der Stoffaustauschkoeffizient (Penetrationstheorie [1]):

$$k_{s,\text{bulk},l} = 2 \sqrt{\frac{D_s}{\pi t_{\text{contact}}}} \quad (5)$$

Die „Kontaktzeit“ kann willkürlich gewählt werden, so lange die Phasengrenzflächenenergie A_l auf dieses Zeitintervall bezogen wird. In diesem Fall ist die Fläche A_l die während einer Umdrehung der Welle erneuerte Grenzfläche. Dieser Parameter muss aus der Verteilung des Produktes im Knetter, der Anzahl der Knetvorgänge, der Anzahl der Knetelemente, der Knettergröße und dem Füllgrad hergeleitet werden. Im Allgemeinen unterscheidet man zwischen folgenden Phänomenen:

- Es bildet sich ein Film, der sich auf den drehenden Teilen befindet und durch Eintauchen in einen Produktsumpf erneuert wird. Bei niedrigen Viskositäten wird dabei die Gravitation die Grenzflächenenergie beeinflussen.
- Das Polymer wickelt sich um die Welle und bildet „Knollen“ vor den Knetelementen.
- Das Polymer krümelt durch den Knetvorgang bei hohen Drehzahlen und niedrigem Füllgrad. Dieser Arbeitspunkt ist nur bei sehr temperaturempfindlichen Elastomerarten erwünscht.

Wendet man die Gln. (4) und (5) auf eine Serie von Batch-Testmessungen an, kann man den Diffusionskoeffizient in Abhängigkeit der Temperatur beschreiben. Der Diffusionskoeffizient kann dabei über die Lösungsmittelkonzentration als Funktion der Temperatur ermittelt werden.

Ein kontinuierlicher Knetter zeigt ein reines Plug-flow-Verhalten. Die Simulation unterteilt das Reaktorvolumen auf der Längsachse in finite Elemente. Massen- und Energiebilanzen erhält man in differentieller Form. Dabei wird der Wärmeübertrag dem der Batchversuche gleichgesetzt. Die mechanische Energie wird als eine Funktion der Drehzahl,

des Füllgrades und der Viskosität des Polymers ermittelt.

Abb. 2 zeigt einen typischen Verlauf einer Entgasung im Batchversuch. Der Diffusionskoeffizient bewegt sich dabei um einen Wert von $10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$ für n-Hexan in Ethylen/Propylen-Dien-Terpolymeren (EPDM). Dieser Wert ist um den Faktor 10 geringer als der von Cyclohexan.

Der durch die Simulation errechnete Wert einer Lösungsmittelkonzentration über die Länge des Kneters ist in Abb. 3 dargestellt. Das treibende Gefälle zeigt nach einem Drittel des Kneters ein Maximum. Die Entgasungsleistung ist hier am höchsten und fällt mit geringer

werdender Lösungsmittelmenge im Stoffgemisch ab.

Aus den Resultaten der Simulation kann bis zu einer Apparategröße von 10 m^3 ein Scale up erfolgen. Dabei liegt die Genauigkeit der Vorhersage für den Anteil der noch flüchtigen Komponenten im Austrag bei $\pm 30 \%$ vom Sollwert. Für im industriellen Einsatz befindliche Knetter erhöht sich die Vorhersagegenauigkeit auf einen Wert von $10 - 15 \%$. Da die real erreichten Werte sehr gut mit den Modellvorhersagen übereinstimmen, ist aus unserer Sicht die Modellierung weiterer Trennaufgaben für Polymer-Lösungsmittelsysteme viel versprechend.

Die Berechnungen von industriellen Prozessen ermöglichen Vorhersagen über den in der auszutragenden Polymermasse enthaltenen Lösungsmittelanteil und den Eintrag mechanischer Energie. Knetter können Schmelzviskositäten von einigen Hundert bis zu 10000 Pa s bewältigen. In einem kontinuierlichen Prozess ändert sich in Abhängigkeit der Viskosität der Eintrag der mechanischen Energie. Um diese Eigenschaft ideal einsetzen zu können, bietet die Simulation eine Möglichkeit, für unterschiedliche Polymergrade die Betriebsparameter genau einzustellen. Folgende Parameter sind für die Simulation vorzugeben:

- Betriebsparameter: Feedzusammensetzung, Durchsatz und maximale Produkttemperatur;
- physikalische und chemische Parameter: Schmelzviskositäten als Funktion der Scherrate, Flory-Huggins-Parameter, Diffusionskoeffizienten.

Das Programm ermittelt hieraus als Funktion der Drehzahl und des Füllgrades der Maschine den mechanischen Energieeintrag und daraus die im Produkt verbleibenden volatilen Anteile.

4 Zusammenfassung

Mit dem hier vorgestellten Simulationsprogramm kann mittels Daten aus Pilotversuchen sowie chemischen und physikalischen Daten eine Scale-up-Berechnung für die Entgasung von Elastomeren und weiteren Polymeren erfolgen. Die Vorhersagegenauigkeit bei Maßstabsvergrößerungen wird so entscheidend verbessert.

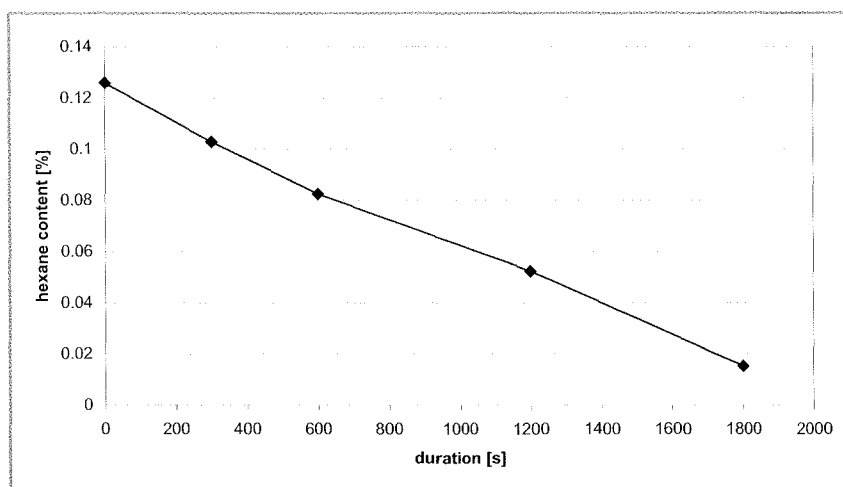


Abbildung 2. Verlauf des Lösungsmittelanteils in einem Batchknetter bei 2000 Pa.

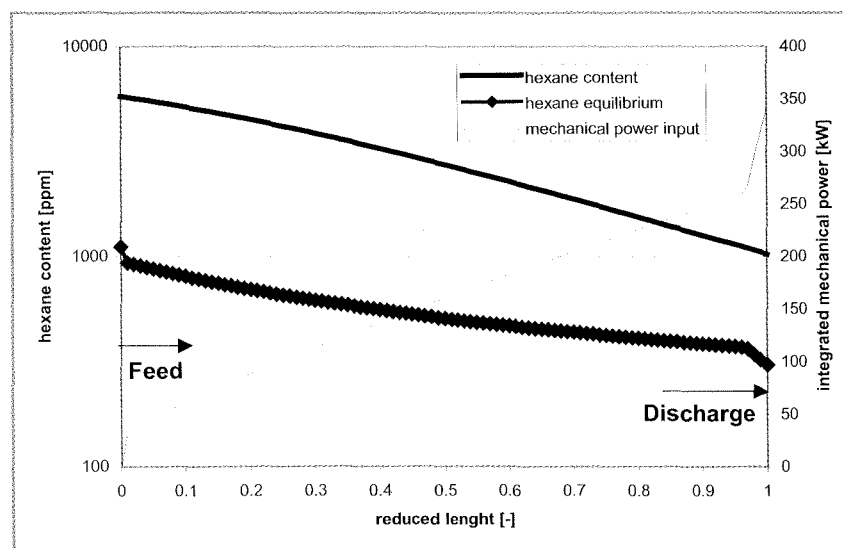


Abbildung 3. Daten einer Simulationsrechnung für eine Entgasung in einem Knetter mit 5 m^3 Arbeitsvolumen.

Formelzeichen

A	Fläche
c	spezifische Wärmekapazität (Polymer)
c_p	spezifische Wärmekapazität
D	Diffusionskoeffizient
Δh_V	Verdampfungsenthalpie
k	Stoffübertragungskoeffizient
m	Masse
p	Betriebsdruck
p_0	Dampfdruck
t	Zeit
	Temperatur
w	Massenanteil
η	Viskosität
I	Grenzfläche
S	Lösungsmittel

Dr. Daniel U. Witte
(daniel.witte@list.us),
LIST USA Incorporation,
Charlotte, NC 28217-2809;
Dipl.-Ing. R. Kunkel
(roland.kunkel@list.ch),
LISTAG, CH-4422 Arisdorf.

Literatur

- [1] T. Zeilmann, Untersuchungen zur Entgasung hochviskoser Lösungen in einem Knetreaktor, LIST AG, 1998.
- [2] R. J. Albalak, *Polymer Devolatilization*, 10th edition, Marcel Dekker Inc., New York 1996.

Forum

Neuer Präsident der GDCh Dieter Jahn

Professor Dr. Dieter Jahn, Leiter des Globalen Kompetenzzentrums Hochschulbeziehungen und Forschungsplanung der BASF-Gruppe und Forschungsplanung der Gesellschaft Deutscher Chemiker (GDCh). Er tritt sein Amt, das auf zwei Jahre begrenzt ist, am 1. Januar 2006 an. Der scheidende Präsident, Professor Dr.

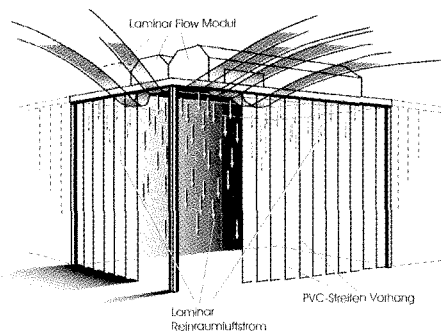


Henning Hopf, TU Braunschweig, wird 2006/2007 neben Professor Dr. Annette G. Beck-Sickinger, Universität Leipzig, stellvertretender Präsident der GDCh werden. Jahn, der seit 1977 Mitglied der GDCh ist, wird sich in seiner neuen Funktion vor allem dafür einsetzen, die

Qualität und Attraktivität des Chemie-Forschungsstandortes Deutschland zu erhalten und auszubauen. Er möchte an der Spitze der GDCh an der Mitgestaltung von innovationsfördernden Rahmenbedingungen und von effizienten Strukturen der Zusammenarbeit zwischen Hochschule und Wirtschaft mitwirken und die internationale Vernetzung von Forschung und Lehre vorantreiben.

Mobile Reinraumzelle

Die mobile Reinraumzelle von Spetec® ist eine preiswerte Alternative zum Komplett-Reinraum. Sie besteht aus eloxierten oder säurefest kunststoffbeschichteten Aluminium-Profilen und kann in jedem Labor, Produktionsraum/halle oder Büro aufgebaut werden. Darin lässt sich ein kompletter Reinraum-Arbeitsplatz installieren. Die Zelle selbst wird von einem PVC-Streifenvorhang umrahmt, so dass praktisch eine abgeschlossene Einheit entsteht. Durch die Profiltechnik kann die Größe frei gewählt werden, jedoch bis max. 10 qm. Durch die Zusammenstellung von einzelnen, verschieden großen Laminar-Flowmodulen kann die effektive Reinraumfläche variabel bestimmt werden. Sie kann 0,24 bis 9 qm



betragen. Selbst Fertigungsstraßen oder Fließbänder können in die Reinraumzelle integriert werden. Mit H14-Filtern wird die Reinraumklasse 100 erreicht. Durch den laminaren Luftstrom besteht unter den Flowmodulen praktisch kein Austausch mit unreiner Luft von au-

ßerhalb. Die Reinraumzelle kann auch zur Aufbewahrung von Gegenständen unter Reinraumbedingungen benutzt werden, und es können komplette Arbeitsplätze unter Reinraumbedingungen installiert werden.

Spetec® GmbH

Justus-von-Liebig-Straße 2
D-85435 Erding
Tel.: (0 81 22) 9 95 33
Fax: (0 81 22) 1 03 97
spetec@spetec.de
www.spetec.de