

Fluitec Druckvorlage Nr. 11.142 Rev. 1

## Polymerisationstechnik in kontinuierlichen statischen Rohrreaktoren

Statische CSE-X® Mischer und CSE-XR® Wärmetauscher von Fluitec eignen sich besonders für radikalische, kationische und anionische kontinuierliche Polymerisationen und werden seit Jahren in der Kunststofftechnik eingesetzt. In dieser Dokumentation werden verschiedene Polymerisationskonzepte vorgestellt. Die Auswahl des optimalen Reaktionskonzeptes wird durch die Wärmetönung der Polymerisation und die Eigenarten des Polymers bestimmt. Erste Informationen werden im Labor und im Reaktionskalorimeter ermittelt. Über eine kleine kontinuierlich Pilotanlage erfolgt nach erfolgreichen Tests der scale-up auf die Produktionsanlage.



Abb. 1 Fluitec CSE-XR Mischer-Wärmetauscher DN50 / PN320 für isotherm geführte Polymerisationen

### Einleitung

Statische Mischer und Mischer-Wärmetauscher eignen sich besonders für radikalische, kationische und anionische kontinuierliche Polymerisationen und werden seit über zwanzig Jahren in der Kunststofftechnik eingesetzt. Sie sind in der Regel ideale Rohrreaktoren und besitzen auch bei laminarer Strömung ausgezeichnete Mischeigenschaften.

Einmal in Betrieb genommen, bieten kontinuierliche Polymerisationen mehrere entscheidende Vorteile wie:

- verbesserte Reaktionskontrolle, Sicherheit
- hohe Raum-Zeit-Ausbeute
- keine Totzonen
- stabile Betriebsweise
- keine Reinigungs- und Beschickungszeiten
- geringer Platzbedarf
- verbesserte Produktqualität etc.

Statische Rohrreaktoren zeichnen sich dadurch aus, dass keine bewegten Teile vorhanden sind und Wartungsarbeiten dadurch praktisch ausgeschlossen sind.

Entscheidend ist jedoch, dass statische Rohrreaktoren berechenbar und scale-up fähig sind. Sie weisen einen geringen Energiebedarf bei hoher Mischleistung und geringer Rückvermischung auf (hohe Bodenstein-Zahlen). Die Wärmebilanz für den idealen kontinuierlichen Strömungsreaktor ist eine sehr gute Berechnungsgrundlage für den CSE-XR Mischer-Wärmetauscher.

Sie lautet:

$$\frac{\partial Q}{\partial t} = -\bar{c}_p \cdot m \cdot \frac{\partial [u_z \cdot T]}{\partial z} + (-\Delta H_R) \cdot V \cdot r_v + \alpha \cdot A \cdot (T_{gr} - T)$$

Gl. 1: Wärmebilanz für den idealen kontinuierlichen Strömungsreaktor

## Grundlagen der Polymerisationsreaktionen

Kontinuierliche Polymerisationen mit statischen Rohrreaktoren werden vorzugsweise als Massen-Emulsions-, Fällungs- oder Lösungsmittelpolymerisation betrieben.

Dabei sind die hohe Wärmetönung bei gleichzeitig stark zu nehmender Viskosität des Reaktionsgemisches die wesentlichen, verfahrenstechnisch zu beachtenden Umstände.

Da Polymerisationen meist bis zum möglichst vollständigen Umsatz geführt werden, müssen die hohen Endtemperaturen mit einem zusätzlichen Lösungsmittel und/oder mittels verfahrenstechnischen Massnahmen kontrolliert werden.

Bei einer radikalisch gestarteten Reaktionen finden zwei miteinander gekoppelte, temperaturabhängige chemische Reaktionen statt, nämlich zuerst die Zerfallsreaktion des Starters und nachfolgend die Polymerisation selbst. Dabei ist zu beachten, dass die zeitlich abnehmende Menge des Starters, die zunehmende Viskosität und die abnehmende Monomerkonzentration, vorallem im kontinuierlichen, rückvermischungsfreien Prozess, zu unvollständigen Umsetzungen führen, auch wenn eine lange Verweilzeit angeboten wird. Dies alles führt zu einem Zusammentreffen widersprüchlicher verfahrenstechnischer Forderungen: einerseits ist man bestrebt, die Umsetzung so schnell wie möglich, also bei möglichst hoher Temperatur zu betreiben, um das vorhandene Reaktorvolumen so gut wie möglich zu nutzen (hohe Raum-Zeit-Ausbeute). Andererseits darf die Umsetzung unter keinen Umständen ausser Kontrolle geraten und das Produkt soll thermisch möglichst geschont werden um Depolymerisations- und Nebenreaktionen zu vermeiden. Ein weiteres Problem bei lokaler Überhitzung ist die sogenannte Stippenbildung (Fischaugen). Solch inhomogenes Produkt muss unter Umständen pigmentiert oder gefüllt werden und kann nicht mehr als transparente Masse eingesetzt werden.

## Charakterisierung im Labor

Eine neuartige durchzuführende Polymerisation kann bereits mit sehr einfachen Mitteln grob charakterisiert werden. Diese halbquantitativen Vorversuche sind sehr bedeutend für die verfahrenstechnische Prozessentwicklung und lassen sich bereits zu einem grossen Teil im einfachen Becherglas durchführen. Insbesondere sind folgende Parameter zu erfassen:

- Geschwindigkeit der Reaktion
- Reaktionsenthalpie
- Thermodynamisches Gleichgewicht
- Produktstabilität in Funktion von Temp. und Zeit
- Bildung von Nebenprodukten, Ausfällungen etc.
- Viskositätsverlauf
- Einfluss der Mischintensität
- Kontrollmöglichkeiten

Besondere Herausforderungen stellen dabei oft die Reaktionskontrolle bei stark ansteigender Viskosität sowie die Analytik der Produkte und allfälliger Nebenprodukte.

Nach diesen ersten Erkenntnissen empfiehlt sich meist eine genauere Charakterisierung, im Idealfall mittels eines hochpräzisen Reaktionskalorimeters. Für eine vollständige Charakterisierung und Analytik bietet Fluitec seinen Kunden eine Zusammenarbeit mit der nahe gelegenen Zürcher Hochschule Winterthur an, welche über modernes Equipment und geschultes Personal verfügt.



Abb. 2 Fluitec CSE-X Polymerreaktoren Durchsatz 2 - 10 kg/h,  $\varnothing 8 - \varnothing 27$ , Nenndruck PN 700

## From batch to conti

Die im Labor hinreichend charakterisierte Reaktion kann nun unter Beachtung der relevanten Grössen auf den Rohrreaktor übertragen werden. Fluitec verfügt in dieser dabei über eine sehr grosse industrielle Erfahrung. Neben der Reaktionsführung bestimmen auch physikalische Parameter wie Druck und Temperatur, aber auch die Dosier-technik, Materialwahl, Ex-Schutz, Automatisierungsgrad, etc. das Design einer Pilotanlage. Ziel ist das Überprüfen und flexible Optimieren der vorgeschlagenen Betriebsweise, sowie das Erfassen von Daten, welche für das scale-up notwendig sind. Dabei stehen stets die Produktionsanforderungen der Kunden im Zentrum.



Abb. 3 zeigt einen isotherm betriebenen Kreislaufreaktor für eine radikalische Polymerisation. Diese Fluitec Pilotanlage besitzt eine Kapazität von 1500 Tonnen pro Jahr.