



Gefördert durch:



Bundesministerium
für Wirtschaft
und Klimaschutz

aufgrund eines Beschlusses
des Deutschen Bundestages

ENPRO – „KoPPonA 2.0“

Kontinuierliche Polymerisation in modularen, intelligenten, gegen Belagsbildung resistenten Reaktoren

Teilvorhaben: Verfahrensentwicklung und betriebliche Umsetzung
für die Emulsionspolymerisation

Als Teil der Initiative

**Energieeffizienz und Prozessbeschleunigung in der chemischen
Industrie – ENPRO 2.0**

Abschlussbericht des Instituts für Technische und Makromolekulare Chemie Uni Hamburg (ITMC-UH)

Förderkennzeichen:	03EN2004M
Zuwendungsempfänger:	ITMC Uni Hamburg Bundesstraße 45 20146 Hamburg
Federführende Stelle:	BASF SE Carl-Bosch Straße 38 67063 Ludwigshafen am Rhein
Verantwortlicher Projektleiter:	Prof. Klaus-Dieter Hungenberg
Projektleiter Teilvorhaben:	Dr. Werner Pauer
Berichtszeitraum:	01.10.2019 - 30.09.2022
Fälligkeitsdatum:	31.03.2023
Einreichungsdatum:	15.03.2023

INHALT

1	Kurze Darstellung des KoPPonA 2.0 Verbundprojekts	3
1.1	Kurze Darstellung der Aufgabenstellung	3
1.2	Kurze Darstellung zu den Voraussetzungen des Vorhabens	4
1.3	Kurze Darstellung zur Planung und Ablauf des Vorhabens	7
1.4	Kurze Darstellung zum wissenschaftlich-technischen Stand	17
1.5	Literatur	21
1.6	Kurze Darstellung zur Zusammenarbeit der Partner	23
2	Eingehende Darstellung	24
2.1	Eingehende Darstellung des Ergebnisses	24
2.2	Eingehende Darstellung des voraussichtlichen Nutzens	51
2.3	Eingehende Darstellung der Veröffentlichung der Ergebnisse	53
3	Erfolgskontrollbericht	55
3.1	Beitrag zu den förderpolitischen Zielen	55
3.2	Wissenschaftlich-technisches Ergebnis	56
3.3	Fortschreibung des Verwertungsplans	73
3.4	Arbeiten, die zu keiner Lösung führten	74
3.5	Präsentationsmöglichkeiten für den Nutzer	74
3.6	Einhaltung der Ausgaben und Zeitplanung	75
4	Berichtsblatt und Document Control Sheet	76

1 Kurze Darstellung des KoPPonA 2.0 Verbundprojekts

1.1 Kurze Darstellung der Aufgabenstellung

Das KoPPonA 2.0 Verbundvorhaben war das Folgeprojekt des KoPPonA 1.0 Projektes. Das Ziel dieses Vorgängerprojektes war die Entwicklung eines Konzepts zur energieeffizienteren, beschleunigten und in einem Entwicklungsschritt kombinierten gleichzeitigen Produkt- und Verfahrensentwicklung zur Herstellung von Polymerspezialitäten. Diese erfolgte bereits in skalierfähigen, kontinuierlichen Apparaten unter Nutzung skalierbarer Mischer-Wärmetauscher. Damit wurde im Rahmen des ENPRO-Gesamtprojektes der Grundstein für eine Konversion der batch-to-conti-Produktion bei gleichzeitiger Beschleunigung der Entwicklung (time-to-market) durch eine kombinierte Produkt- und Prozessentwicklung gelegt. Das KoPPonA 2.0 Projekt war die Fortsetzung dieser Arbeiten, dessen Ziele im Folgenden beschrieben werden.

Das KoPPonA 2.0 Projekt beschäftigte sich mit der Übertragung des Konzeptes auf weitere Polymerisationsarten. Ein Schwerpunkt der Arbeiten war die Untersuchung der Bildung von Gelpartikel und Belägen, welche ein Haupthindernis bei der Umstellung von Batch- auf eine kontinuierliche Betriebsweise darstellt. Die Gelpartikel formen vor allem in unzureichend durchströmten Bereichen Polymerbeläge, was zu einem Blocken des Reaktors führt. Die Gründe für das Auftreten von Belägen in kontinuierlich betriebenen Reaktoren sind bisher wenig verstanden, daher sollte ein allgemeiner Ansatz zum näheren, detaillierten Verständnis der Vorgänge sowie Modellvorstellungen zu deren Entstehen und zeitlichen Entwicklung entstehen. Ebenso fehlte eine allgemein nutzbare Sensorik zur Belagserkennung und zur Quantifizierung in Abhängigkeit von der Zeit.

Konkreter war das Projekt in zwei Teile unterteilt. Im ersten praxisorientierten Projektteil war die Entwicklung kontinuierlicher Verfahren für unterschiedliche Spezialpolymere und die Demonstration der Tauglichkeit im Miniplant/Pilotmaßstab im Abschlussjahr des Projektes vorgesehen. Hierbei wurden für die jeweiligen Stoffsysteme Reaktionskinetiken erarbeitet, welche auch eine Beschreibung einer möglichen Gelbildung z. B. durch Nebenreaktionen beinhalten. Im zweiten Projektteil wurden das Auftreten von Belagsproblematiken in Abhängigkeit von Chemie, Rezeptur, Reaktor, Reaktorgeometrie und gewählter Prozessparameter untersucht, um ein Verständnis über die Belagsbildungsvorgänge zu schaffen. Hierzu ist eine mehr akademisch orientierte Herangehensweise erforderlich. Zum zweiten Teil gehörte auch die Entwicklung bzw. Adaption einer innovativen Messtechnik zur Lokalisierung und Aufklärung der Belagsbildung in Polymerreaktoren. Ein wesentlicher Beitrag zum Verständnis von Belagsbildungsvorgängen ist deren modellhaften Erfassung, sodass belagsbildungsfreie Betriebszustände vorhergesagt werden können. Es wurden spektroskopische Methoden, Ultraschallsensorik und Körperschallmessungen zur Belagserkennung und Quantifizierung eingesetzt und erprobt. Beide Projektteile sind durch eine enge Zusammenarbeit der Chemieindustriepartner, Apparat- und Messtechnikhersteller sowie den Universitäten geprägt.

1.2 Kurze Darstellung zu den Voraussetzungen des Vorhabens

Grundlage des KoPPonA 2.0 Verbundprojektes war das Vorgängerprojekt KoPPonA 1.0. Ziel des Vorgängerprojektes der ENPRO-I Initiative war die Entwicklung eines Konzepts zur energieeffizienten, beschleunigten und in einem Entwicklungsschritt kombinierten gleichzeitigen Produkt- und Verfahrensentwicklung zur Herstellung von Polymerspezialitäten. Im Gegensatz zur bisherigen Verfahrensweise erfolgte die Produktentwicklung bereits in skalierfähigen, kontinuierlich betriebenen Apparaten. Hierzu wurde ein kontinuierliches Polymerisationsverfahren für wässrige Lösungspolymerisate unter Nutzung skalierbarer Mischer-Wärmetauscher entwickelt, wobei die Entwicklung auch die Produktaufarbeitung umfasste. Dies wurde anhand von zwei verschiedenen Produktbeispielen aus dem Bereich der wässrigen Lösungspolymerisate gezeigt. Im Rahmen des ENPRO-Gesamtprojektes wäre damit der Grundstein gelegt, für eine Konversion der batch-to-conti-Produktion bei gleichzeitiger Beschleunigung der Entwicklung (time-to-market) durch eine kombinierte Produkt- und Prozessentwicklung für Lösungspolymerisate. Inwieweit sich dies auch auf andere Polymerisationsarten, abweichend von Lösungspolymerisationen, übertragen lässt, sollte im Rahmen dieses Folgeprojekts KoPPonA 2.0 untersucht werden.

Während der Arbeiten zu den gewählten Demonstrationsbeispielen für Spezialpolymere aus dem Bereich der wässrigen Lösungspolymerisation zeigte sich, dass die Bildung von Gelpartikeln und Belägen ein Haupthindernis bei der Umstellung der bisherigen Batch- auf eine kontinuierliche Betriebsweise darstellt. Die sich ausbildenden Gelpartikel formen Polymerbeläge, die insbesondere im Schatten der eingesetzten statischen Mischelemente sowie in wandnahen Zonen, damit in unzureichend durchströmten Bereichen, entstehen und zu einem Blocken des eingesetzten Reaktors führen. Die Gründe für das Auftreten von Belägen bei Polymerisationsreaktionen in kontinuierlich betriebenen Reaktoren sind bisher wenig verstanden, in der wissenschaftlichen Literatur sind bislang nur wenige Einzelfälle aufgearbeitet. Ein allgemeiner Ansatz zum näheren, detaillierten Verständnis der Vorgänge der Belagsbildung durch Reaktionsfouling sowie Modellvorstellungen zu dessen Entstehen und zeitlicher Entwicklung war nicht vorhanden. Ebenso fehlte eine allgemein nutzbare Sensorik zur Belagserkennung und zu dessen Quantifizierung in Abhängigkeit von der Zeit und den Umgebungsbedingungen. Im Gegensatz hierzu ist das Phänomen der medienseitigen Belagsbildung (Scaling und Biofouling) in Wärmeaustauschapparaten breit untersucht.

Im KoPPonA 2.0 Verbundvorhaben sollte die Anwendungsbasis des Konzepts einer energie-/ressourceneffizienten, beschleunigten, kombinierten Produkt- und Verfahrensentwicklung auf eine breitere Basis für unterschiedliche Polymerisationssysteme gestellt werden. Letztlich sollte somit ein stabiles verfahrenstechnische Fundament für die Umstellung einer Vielzahl unterschiedlicher Polymerisationsverfahren zur Herstellung von Spezialpolymeren geschaffen werden.

Die Beteiligung der Covestro Deutschland AG und der Wacker Chemie AG mit jeweils spezifischen Polymerisations-Beispielen neben der BASF SE, die bisher Chemiepartner im Rahmen von KoPPonA 1.0 war, zeigt auch die Wichtigkeit der Thematik bei der in vielen Chemieunternehmen angedachten kontinuierlichen Verfahrensweise zur Herstellung von Spezialpolymeren.

Als assoziierter Partner war die Schweizer Firma „Fluitec mixing and reaction solution AG“ an dem KoPPonA 2.0 Verbundprojekt beteiligt. Eine direkte Förderung deren Aktivitäten war nicht vorgesehen. Der Beitrag von Fluitec durch eigene Arbeiten im Rahmen des Projekts wurde nach Firmenangaben auf ca. 0,5 Mio. Schweizer Franken taxiert. Fluitec entwickelte im Rahmen der Beteiligung Strömungseinbauten, deren Fertigung und Lieferung über Unteraufträge abgewickelt wurde. Eine vollständige Übersicht über alle Projektpartner ist in Kapitel 1.6 dargestellt.

Um einen Eindruck der möglichen Energieersparnisse bei den untersuchten Stoffsystemen zu bekommen, wurden Beispielrechnungen an repräsentativen Modellanlagen durchgeführt. Die Covestro steuerte als Stoffsystem eine katalytische Oligomerisation von Isocyanaten bei, die auf einen kontinuierlichen Prozess umgestellt werden sollte. Dabei handelt es sich um die Trimerisierung von Hexamethylen-diisocyanat (HDI). Dieses Produkt ist Teil einer Produktgruppe, die wichtige Ausgangsstoffe für Lacke und Klebstoffe beinhaltet.

Bei der Verfahrensentwicklung einer kontinuierlichen Darstellung von modifizierten Isocyanaten stehen folgende Aspekte im Fokus:

- Gleichbleibende Produktqualität.
- Energieeinsparung bei der betrachteten Reaktion von ca. 73% für ein 10.000 jato-Anlage

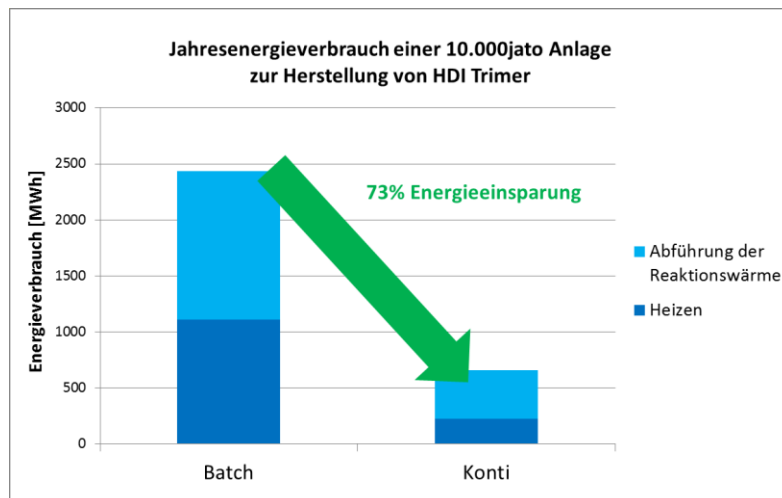


Abb. 1 Energie-Einsparpotential bei einer Umstellung von batch auf conti für eine 10.000 jato Anlage zur Darstellung eines Lack-Vorprodukts.

Die in Abb. 1 gezeigte Rechnung bezieht sich auf eine Modellanlage für ein spezielles Covestro-Produkt, die repräsentativ für einen ersten Realisierungsschritt ist. Realistisch ist der Bau einer 10 kt/a -Anlage, die in Deutschland verortet ist. Sollte sich diese Anlage in der Praxis bewähren (d.h. keine störenden Fouling-Probleme), kann die betrachtete Verfahrenstechnik auf denkbar viele andere Prozesse übertragen werden. V.a. wenn es allen Anwendern in KoPPonA 2.0 gelingt, einen stabilen Fahrprozess zu etablieren, sollte diese Technik für andere Polymer-spezialitäten übertragbar sein.

Sollten alle Produkte vergleichbarer Art in kontinuierlicher Weise produzierbar sein, ergebe sich ein Einsparpotential von ca. 30 GWh/a für den gesamten Markt in Deutschland.

Für das BASF-Stoffsystem der Acrylsäurepolymerisation ergibt sich ein ähnliches Energieeinsparpotential. Eine Modellanlage von 10.000 jato kann bei der Umstellung von einem diskontinuierlichen Rührkessel-Verfahren zu einem kontinuierlichen Verfahren ca. 60 % der zum Heizen/Kühlen eingesetzten Energie einsparen (vgl. Abb. 2). Dies entspricht nur für eine einzige Anlage einem Energiebedarf von etwa 140 Haushalten. Am Standort Ludwigshafen der BASF befinden sich eine Vielzahl vergleichbarer Anlagen, welche bei ähnlichem Einsparpotential auf eine kontinuierliche Produktion umgerüstet werden können. Auch diese Betrachtung setzt voraus, dass die Produktion im kontinuierlichen Verfahren nicht durch eine Fouling-Problematik behindert wird und eine gleichbleibende Produktqualität erreicht wird.

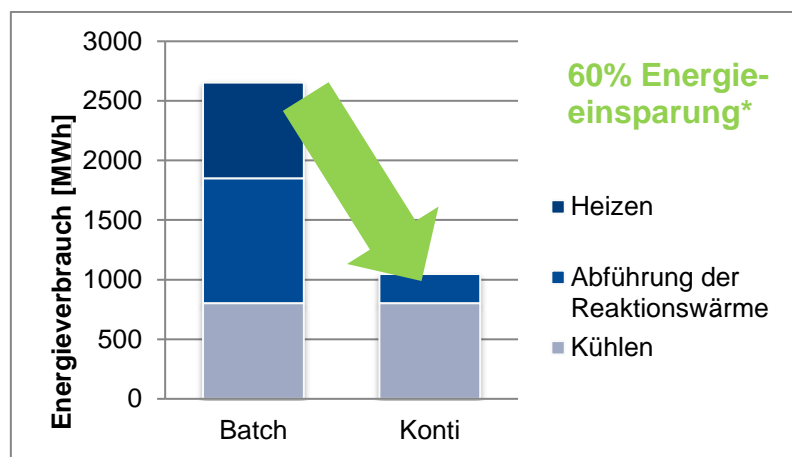


Abb. 2 Jahres-Energieverbrauch zum Heizen und Kühlen einer 10.000 jato Anlage zur Herstellung von Polyacrylsäure

Auch für das Modellsystem der Emulsionspolymerisation, dem von WACKER untersuchten Stoffsystem, ergeben sich durch die Übertragung eines Batch-Prozesses auf eine kontinuierlich betriebene mit Mischer-Wärmetauscher-Modulen ausgestattete Polymerisationsanlage Energieeinsparungen. Die betrachtete Modellanlage mit einer 10 kt Jahresproduktion für mehrerer Polymerspezialitäten muss die Reaktionswärme aus Vinylacetat Emulsionscopolymerisationen von 290 – 310 kW sicher abführen und nach Möglichkeit wenig anfällig für Belagsbildung sein. Mit Reduzierung der Belagsbildung im Polymerisationsprozess lässt sich die Anzahl chemischer Reinigungen und Standzeiten der Anlage deutlich reduzieren allein aufgrund der Reaktorgröße das Volumen an eingesetzten Hilfsstoffen und Lösungsmitteln für chemische Reinigungen um einen Faktor von 2-3 reduzieren. Im Vergleich mit einem Batch-Prozess kann mit weitgehend belagsfreiem kontinuierlichem Betrieb von Energieeinsparungen von ca. 320 MWh/a ausgegangen werden, wovon 220 MWh auf das Abführen von Reaktionswärme und 100 MWh auf prozesseitige Einsparungen entfallen. Hochgerechnet auf den Markt ergeben sich bei Übertragbarkeit Einsparpotenziale von 6-7 GWh/a.

1.3 Kurze Darstellung zur Planung und Ablauf des Vorhabens

Das KoPPonA 2.0 Verbundprojekt wurde zum 1. Oktober 2019 mit der Zustellung des Bewilligungsbescheids vom BMWi an die beteiligten Partner gestartet. Das Kick-off Meeting für das Projekt fand am 7. und 8. Oktober 2019 in Ludwigshafen (Ausrichter BASF SE) statt. Kurz darauf fanden zwei Workshop-Tage am 11. und 12. November 2019 in Leverkusen (Ausrichter Covestro Deutschland AG) statt, um die geplanten Aktivitäten mit allen Projektpartnern zu besprechen und die nächsten Schritte festzulegen. Abgesehen vom Abschlusstreffen, das am 22. September als hybride Veranstaltung (Präsenz und Online-Meeting; Ausrichter Wacker AG) in Burghausen veranstaltet wurde, waren die beiden Treffen zu Beginn die einzigen Präsenzveranstaltungen. Alle anderen Arbeitstreffen wurden angesichts der Corona-Pandemie virtuell durchgeführt.

In Abb. 3 ist eine Gesamtübersicht aller Meilensteine zu sehen. Eine Übersicht über alle zu bearbeitende Arbeitspakete ist in Abb. 4 dargestellt.

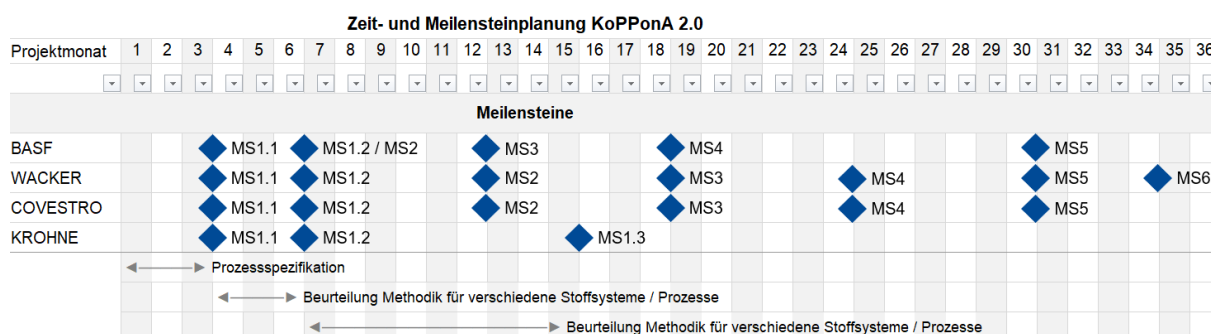


Abb. 3 Zeitpunkte zum Erreichen der Meilensteine für die Projektpartner BASF, WACKER, COVESTRO und KROHNE.

Zur Koordination der Projektarbeiten und zum Austausch des Bearbeitungsstatus des Verbundprojektes wurden halbjährliche Projekttreffen unter Beteiligung aller Partner veranstaltet. Daneben wurden kleinere Meetings zur Bearbeitung der einzelnen Arbeitspakete organisiert.

Als zu untersuchende Polymerisationsart von BASF wurde zu Projektbeginn die radikalische Lösungspolymerisation vorgegeben. Zum einen wurde die wässrige Lösungspolymerisation von Acrylsäure und zum anderen die wässrige Lösungspolymerisation von N-Vinylpyrrolidon (NVP) ausgewählt. Die NVP-Polymerisation wurde bei dem akademischen Partner der BASF, der Universität Stuttgart (UNIS) untersucht. Covestro untersuchte die katalytische Polymerisation von HDI (1,6-Hexamethylendiisocyanat) mit Unterstützung der RUB-FVT und TUHH-IMS als akademische Partner, welche sich mit der Modellierung der Kinetik beschäftigten. WACKER arbeitete zusammen mit den akademischen Partnern TUB und ITMC-UH an der Untersuchung der Emulsionspolymerisation.



Abb. 4 **Zeitplanung aller Arbeitspakete KoPPonA 2.0**

In Tab. 1 sind die Meilensteine, an denen BASF beteiligt war, näher beschrieben.

Tab. 1 Beschreibung der Meilensteine unter Beteiligung der BASF

MS	Beschreibung	Erreicht nach Projektmonat
1.1	Lastenheft inklusive einer Prozessbeschreibung als Anforderungsspezifikation / -katalog für die Sensorentwicklung in Zusammenarbeit mit den für die Messtechnik verantwortlichen Projektpartnern (CEMOS-HSMA, KROHNE, RUB-EST, UNIER, EHRFELD) unter Einbeziehung der Anlagenbauer (EHRFELD, FLUITEC) erstellt.	3
2	Konzept für die Ultraschall-, Spektroskopie-, Druckverlust-, Körperschall-basierte zusammen mit den für die Messtechnik verantwortlichen Projektpartnern CEMOS-HSMA, KROHNE, RUB-EST, UNIER, EHRFELD) erstellt.	6
3	Versuchsaufbau zur zeitlichen Verfolgung der Belagsbildung für die beiden BASF Stoffsysteme in Stuttgart und Ludwigshafen zusammen mit den Partnern entwickelt und aufgebaut, Bau und Implementierung eines Sensors gestartet und nach weiteren drei Monaten abgeschlossen.	12
4	Reaktionskinetik der Acrylsäure- und NVP-Polymerisation weiterentwickelt, Modellierung der bei der Belagsbildung resultierenden Strukturen abgeschlossen.	18
5	Entscheidung für den Umbau der Containerpilotanlage in Ludwigshafen und für Pilotversuche zu einer der Modellpolymerisationen (PVP oder PAac).	30

Die Meilensteine MS 1.1, 2 und 3 unter Beteiligung der BASF wurden fristgerecht erreicht. MS 4 konnte nicht vollständig erreicht werden, da zwar die UNIS ein kinetisches Modell für die NVP-Polymerisation entwickeln konnte. Allerdings stellt sich die Modellierung der Acrylsäurepolymerisation komplexer dar als angenommen, sodass diese Kinetik nicht vollständig erarbeitet werden konnte. Ausgangspunkt für die Entwicklung des kinetischen Modells für die Acrylsäurepolymerisation war ein von Wittenberg et al.¹ publizierter Artikel. Quantenchemische Berechnungen zeigten jedoch, dass der darin enthaltene Reaktionsschritt der Radikalübertragung auf das Monomer nur mit einer sehr viel geringeren Wahrscheinlichkeit auftreten kann. Da dieser Reaktionsschritt die Molmassenverteilungen jedoch maßgeblich beeinflusst, müssen alternative Reaktionen ablaufen. Daraufhin wurde der Einfluss von Nebenkomponten, welche im Modell nach Wittenberg nicht enthalten sind, untersucht. Dies waren zum einen die

¹ Wittenberg, N.F.G.; Preusser, C.; Kattner, H. et al.: Modeling Acrylic Acid Radical Polymerization in Aqueous Solution. In: Macromolecular Reaction Engineering 10 (2016), Heft 2, S. 95-107.

Reaktion mit dem zugesetzten Stabilisator Hydrochinonmonomethylether (MeHQ), zum anderen die Reaktion mit der inhärent in Acrylsäure vorkommenden Diacrylsäure (DiAA). Beide Reaktionen zeigten nur geringen Einfluss auf die Umsatz-Zeit-Verläufe und die Molmassenentwicklung. Auch die Verwendung weiterer Nebenreaktionen, sowie der Anpassung der kinetischen Parameter konnte die Radikalübertragung auf das Monomer nicht ersetzen.

Für den Meilenstein MS 5 sollte für eines der beiden Modellpolymerisationen (NVP oder Acrylsäure) Versuche in einer Pilotanlage durchgeführt werden, um das System in einer industriell relevanten Umgebung zu demonstrieren. Dieser Meilenstein wurde nicht erreicht, da zum einen die dafür geplante Anlage nicht mehr existierte, zum anderen gab es keine geeignete Messtechnik für einen zuverlässigen Betrieb. Weiterhin standen zu diesem Zeitpunkt noch Versuche mit beschichteten Mischelementen und einer optimierten Mischergeometrie aus. In einer gemeinsamen Entscheidung von BASF, Projektleiter und weiteren Projektpartnern wurde am 12. April 2022 entschieden, dass kein Scale-Up im Projekt durchgeführt wird. Stattdessen sollte bis Projektende weiter im Labormaßstab gearbeitet werden, um die Messtechnik weiterzuentwickeln, längere Versuchslaufzeiten zu erreichen, Maßnahmen zur Belagsvermeidung zu untersuchen.

Das auf drei Jahre befristete Projekt hatte eine offizielle Laufzeit bis zum 30. September. In Abstimmung mit dem Projektträger Jülich wurde die Laufzeit für die Partner BASF, UNIS und UPA um ein halbes Jahr, bis zum 30. März 2023, verlängert. Die restlichen Partner beendeten das Projekt fristgerecht.

1.3.1 Meilensteine Covestro

In Tab. 2 sind die Meilensteine, an denen die Covestro Deutschland AG beteiligt war, näher beschrieben.

Tab. 2 Beschreibung der Meilensteine unter Beteiligung der Covestro Deutschland AG.

MS	Beschreibung	Erreicht nach Projektmonat
1.1	Lastenheft inklusive einer Prozessbeschreibung als Anforderungsspezifikation / -katalog für die Sensorentwicklung in Zusammenarbeit mit den für die Messtechnik verantwortlichen Projektpartnern (CEMOS-HSMA, KROHNE, RUB-EST, UNIER, EHRFELD) unter Einbeziehung der Anlagenbauer (EHRFELD, FLUITEC) erstellt.	3
1.2	Konzept für die unterschiedlichen Sensoren wurde von den Messtechnik-Providern (CEMOS-HSMA, KROHNE, RUB-EST, UNIER, EHRFELD) erarbeitet und von den Messtechnik-Providern schriftlich dokumentiert und den weiteren Partnern zu Verfügung gestellt.	6
2	Labora Aufbau zur Verfolgung der zeitlichen Verfolgung der Belagsbildung einsatzbereit & ein Messprinzip für Covestro-Stoffsystem getestet.	12
3	Bewertung der unterschiedlichen Messprinzipien; Auswahl der geeignetsten Messmethode sowie Bau und Implementierung der geeigneten Sensoren in die Laboranlage in Leverkusen; Validierung der kinetischen Daten für die katalytische Oligomerisierung.	18
4	Entwicklung & Einbau optimierter Apparateeinbauten im Labor auf Basis der Modellierungs-ergebnisse.	24
5	Entscheidung für den Umbau der Pilotanlage in Leverkusen und die einsetzbare Messtechnik.	30

Die Meilensteine MS1.1 - MS1.3 sowie MS2 wurden fristgerecht den Vorgaben entsprechend erreicht.

Die Arbeiten zur Validierung der Kinetik in MS3 konnten innerhalb der Projektlaufzeit abgeschlossen werden, etwas später als ursprünglich geplant. In Bezug auf den zweiten Punkt von MS 3, der Bewertung von unterschiedlichen Messprinzipien, wurde im Projekt die Vereinbarung getroffen, dass nach abgeschlossener Charakterisierung der jeweiligen Stoffsysteme, zunächst Tandems bestehend aus Sensorhersteller und Industriepartner gebildet werden, beginnend mit der Kombination der besten Erfolgsaussichten. Daher arbeitete die Covestro Deutschland AG zunächst mit KROHNE und RUB-EST zusammen, die zusammen den ultraschallbasierten Sensortyp entwickelten. In Kooperation mit Ehrfeld Mikrotechnik wurde die Verwendung eines Sensors zum Foulingmonitoring, der eigentlich zur Dichte- und Viskositätsbestimmung

mung vermarktet wird, geprüft. Eine Eignung war nicht gegeben. Das Testen der beiden weiteren Sensortypen wurde auf später verschoben und sollte erfolgen, wenn eindeutige Ergebnisse beim jeweiligen Bezugspartner vorlagen.

Von Meilenstein 4 wurde am wenigsten umgesetzt, weil die Simulationsarbeiten länger andauerten als gedacht und wenig Zeit blieb, um darauf aufbauend optimierte Apparatebauten zu entwickeln.

Die Entscheidung zum Meilenstein 5 wurde fristgerecht eingehalten. Die Pilotanlage in Leverkusen wird nicht umgebaut und für Testläufe genutzt, weil weder eine autonom arbeitende Messtechnik für diesen Maßstab vorliegt noch Laborversuche mit einer ausreichenden Standzeit der Versuchsanlage realisiert werden konnten. Damit fehlen die notwendigen Argumente, um eine Pilotierung umzusetzen.

Das Projekt endete fristgerecht zum 30. September 2022 für die Covestro Deutschland AG.

1.3.2 Meilensteine WACKER

Als weiteres, für eine breite industrielle Nutzung repräsentatives Stoffsystem wurde von der WACKER Chemie AG die Emulsionspolymerisation von Vinylestermonomeren als Polymerisationsverfahrensbeispiel in das Projekt eingebracht. Das Stoffsystem mit der Besonderheit einer mit Schutzkolloiden stabilisierten und Redox-initiierten Emulsionspolymerisation von Monomeren mit teilweise hoher Wasserlöslichkeit wurde mit den akademischen Partnern Technische Universität Braunschweig (TUBS) und Universität Hamburg (ITMC-UH) in unterschiedlichen Systemkomplexitäten bearbeitet. In der Polymerisation werden unterschiedliche Intervalle durchlaufen, die bis zu vier Untersystemen mit ansteigender Komplexität untersucht werden sollten:

- (1) Ausreagiertes „totes“ Polymer
- (2) Ausreagiertes „totes“ Polymer + Initiator
- (3) Ausreagiertes „totes“ Polymer + Monomer + Initiator (Intervall III)
- (4) Vollreaktives System mit Monomer + Initiator (Intervall I-III)

Dem Vorhaben wurde eine umfangreicher Meilensteinplan zur Nachverfolgung von Teilzielen beigelegt, der in Tab. 3 zusammengefasst ist.

Tab. 3 Meilenstein für das Stoffsystem Emulsion als Teilvorhaben von KoPPonA 2.0.

MS	Erreicht nach Monat	Kriterium
MS 1.1	3	Lastenheft inklusive einer Prozessbeschreibung als Anforderungsspezifikation / -katalog für die Sensorentwicklung in Zusammenarbeit mit den für die Messtechnik verantwortlichen Projektpartnern (CEMOS-HSMA, KROHNE, RUB-EST, UNIER, EHRFELD) unter Einbeziehung der Anlagenbauer (EHRFELD, FLUITEC) erstellt. MS1.1 erreicht nach 3 Monaten nach Projektstart.
MS 1.2	6	Konzept für die unterschiedlichen Sensoren wurde von den Messtechnik-Providern (CEMOSHSMA, KROHNE, RUB-EST, UNIER, EHRFELD) erarbeitet und von den Messtechnik-Providern schriftlich dokumentiert und den weiteren Partnern zu Verfügung gestellt. MS1.2 erreicht nach 6 Monaten nach Projektstart.
MS 2	12	Aufbau Strömungskanal und Laborreaktor zur zeitlichen Verfolgung der Belagsbildung aufgebaut, Systeme sind getestet (1-4); Prozessbeschreibung als Grundlage für Auswahl und Entwicklung von geeigneten Messsystemen erstellt (3 Monate nach Projektstart); Messprinzipien für WACKER-Stoffsystem getestet. MS2 erreicht nach 12 Monaten nach Projektstart.
MS 3	18	Bewertung getesteter Messprinzipien abgeschlossen; Auswahl geeigneter Messtechnik und Implementierung in Strömungskanal und Laboranlage; Aufbau Pilotreaktor ist gestartet. MS3 erreicht nach 18 Monaten nach Projektstart.
MS 4	24	Weiterentwicklung von kinetischem Modell abgeschlossen, quantitative Beschreibung von Belägen als Funktion der Prozessparameter abgeschlossen. MS4 erreicht nach 24 Monaten nach Projektstart.
MS 5	30	Entscheidung für den Umbau der Pilotanlage in Burghausen mit geeigneter, getesteter und sicherheitstechnisch zulässiger Messtechnik. MS5 erreicht nach 30 Monaten nach Projektstart.
MS 6	34	Reinigungsstrategien sind, auch unabhängig von MS5, getestet und bewertet. MS6 erreicht nach 34 Monaten nach Projektstart.

Die für alle Projektpartner gültigen Meilensteine MS 1.1 und MS 1.2 wurden fristgerecht durch Vorlage eines für das Stoffsystem spezifischen und umfangreichen Lastenheftes für die Messsystempartner sowie der anschließenden Zuordnung der Messsystempartner zu den Stoffsystemen erreicht. Für das Stoffsystem Emulsion wurden spektroskopische Verfahren und Körperschall sowie Wärmestrommessungen als geeignete Ansätze identifiziert (vgl. Tab. 4).

Meilenstein 2 und 3 wurde durch den Aufbau und die Inbetriebnahme von drei Laborreaktorsystemen, dem Strömungskanal SK (TUBS), dem Halbschalenreaktor HSR (ITMC-UH) und dem Contiplant Reaktionssystem CP (WAC) bei WACKER und ersten Tests der Messprinzipien mit abschließender Auswahl der geeignetsten Messtechnik ebenfalls fristgerecht erreicht. Die weitere Zuordnung der Messtechnik und Partner zu den Laborreaktorsystemen als Ergebnis der Bewertung kann Tab. 4 entnommen werden.

Tab. 4 Zuordnung von Messsystempartnern und Messsystemen zum Stoffsystem nach Projektphase. SK: Strömungskanal; HSR: Halbschalenreaktor; CP: Contiplant.

Ansatz	Anlagen	Partner	Messsysteme	Projektphase
Spektroskopische Verfahren	SK HSR	Cemos	ATR-Sonde, Stabsonde	Jahr 1 – 2
Foulingwiderstand	SK	TUBS	Strömungskanal, Wärmestrom	Jahr 1 – 3
Körperschall	CP	UNIER	Beschleunigungssensoren (Triax)	Jahr 1 – 3
Ultraschall	HSR	RUB	US Messzelle, Impedanz	Jahr 3

Meilenstein 4 konnte aufgrund von Verzögerungen in der Erweiterung des kinetischen Modells nicht vollständig innerhalb der gesetzten Frist erreicht werden. Eine quantitative Beschreibung von Belägen über integrale Belagsmassen konnte für alle Versuchsreaktoren entwickelt und dauerhaft in Versuchsprotokolle implementiert werden. Für die HSR und CP Reaktorsysteme konnten integrale Belagsmassen über chemische Reinigungsansätze, für den Strömungskanal konnte der Belagsaufbau über den Foulingwiderstand und gravimetrische Rückwiegung verfolgt werden. Korrelationen zwischen Prozessparametern und Belagsmassen konnten bis zum Ende des Projekts aus verschiedenen, nachfolgend beschriebenen Gründen kaum abgeleitet werden.

Im Rahmen der Entscheidungsfindung für einen Umbau der Pilotanlage für den Demonstrationbetrieb nach MS 5 unter Berücksichtigung geeigneter Messtechnik wurde unter Berücksichtigung aller experimenteller Ergebnisse in der Contiplant Versuchsanlage (WACKER) und der sehr kurzen Laufzeit von Polymerisationen entschieden, nicht in eine weiterführende Pilotierungsphase zu gehen. Der Anlagenbetrieb unter vollreaktiven Bedingungen konnte unter breit evaluierten Prozessparametern nicht unter stationären Bedingungen durchgeführt werden. Das reaktionsbedingte Fouling führte zu einer kontinuierlichen Verschiebung von Temperaturprofilen entlang der Reaktorlänge und fluktuierenden Reaktionsumsätzen. Nach Anlagenlaufzeiten

von max. 3 h bis zu einer kritischen Volumenabnahme durch Beläge konnte keine Demonstrationsphase erreicht werden. Stattdessen wurden weitere Untersuchungen zur tiefergehenden Beurteilung von Körperschallmesstechnik als nichtinvasive Methode zur Belagsdetektion durchgeführt.

Der Meilenstein 6 wurde trotz der ausgesetzten Demonstrationsphase fristgerecht erreicht, eine chemische Reinigungsstrategie wurde entwickelt und auch erfolgreich auf den Laborprozess angewendet. Das Vorgehen wird gleichzeitig zur Quantifizierung von integralen Polymerbelägen genutzt und dient als Grundlage, Signale aus Messsystemen, z.B. Körperschall, mit dem Belagszustand des Reaktors zu korrelieren. Zwar konnte die Reinigung von belegten Reaktorelementen erfolgreich demonstriert werden, allerdings liegt die Reinigungszeit in der Größenordnung der maximal realisierbaren Anlagenlaufzeit unter Polymerisationsbedingungen, was einem wirtschaftlich sinnvollen Betrieb der Anlage entgegensteht.

1.3.3 Meilensteine Krohne

In Tab. 5 sind die Meilensteine, an denen die KROHNE Innovation GmbH beteiligt war, näher beschrieben.

Tab. 5 Beschreibung der Meilensteine unter Beteiligung der KROHNE Innovation GmbH.

MS	Beschreibung	Erreicht nach Projektmonat
1.1	Lastenheft inklusive einer Prozessbeschreibung als Anforderungsspezifikation / -katalog für die Sensorentwicklung in Zusammenarbeit mit den für die Messtechnik verantwortlichen Projektpartnern (CEMOS-HSMA, KROHNE, RUB-EST, UNIER, EHRFELD) unter Einbeziehung der Anlagenbauer (EHRFELD, FLUITEC) erstellt. MS1.1 erreicht nach 3 Monaten nach Projektstart.	3
1.2	Konzept für die unterschiedlichen Sensoren wurde von den Messtechnik-Providern (CEMOS-HSMA, KROHNE, RUB-EST, UNIER, EHRFELD) erarbeitet und von den Messtechnik-Providern schriftlich dokumentiert und den weiteren Partnern zu Verfügung gestellt. MS1.2 erreicht nach 6 Monaten nach Projektstart.	6
1.3	Erster Prototyp der ultraschallbasierten Sensorik ist in eine Versuchsanlage integriert. MS1.3 erreicht nach 15 Monaten nach Projektstart.	15

Die Meilensteine MS1.1, MS1.2 und MS1.3 wurden fristgerecht den Vorgaben entsprechend erreicht.

Für den Meilenstein MS1.1 wurde unter Führung von KROHNE für die Stoffsysteme von BASF, COVESTRO und WACKER jeweils ein Lastenheft inklusive der jeweiligen Prozessbeschreibung unter Aufführung der bekannten und für die zu verwendenden Messverfahren rele-

vanten physikalischen Eigenschaften erstellt und allen Projektbeteiligten zur Verfügung gestellt. Für den Meilenstein MS1.2 wurde unter Führung von KROHNE ein Dokument mit grundlegender Beschreibung der Sensor-Konzepte für alle im Projekt angedachten Messprinzipien erarbeitet und an alle Projektbeteiligten verteilt. Ein erster Prototyp des Sensors der ultraschall-basierten Messtechnik wurden im Projektmonat 10 in der Versuchsanlage bei COVESTRO installiert und in mehreren Versuchen bis zum Projektmonat 13 evaluiert.

Das Projekt endete fristgerecht zum 30. September 2022 für die KROHNE Innovation GmbH.

1.4 Kurze Darstellung zum wissenschaftlich-technischen Stand

Einer der Gründe für die geringe Anzahl an Publikationen auf dem Gebiet der Belagsbildung ist das schwierige und aufwendige experimentelle Verfolgen dieser Vorgänge. Bisher geschieht dieses meist über einfache gravimetrische Vergleiche eingesetzter Messzellen oder Reaktoren vor und nach Experimenten, durch Änderung im Wärmeabfuhrverhalten der Wärmeaustauschflächen oder Differenzdruckmessungen. Diese Methoden sind jedoch wenig sensitiv hinsichtlich lokal ablaufender Phänomene. Es fehlen analytische Methoden und Werkzeuge, um diese Vorgänge in situ an modellhaften Versuchsaufbauten bzw. technisch eingesetzten Reaktoren zeitlich verfolgen und den Einfluss verschiedener Faktoren auf das Belagsverhalten während der Polymerisation untersuchen zu können.

Weiter mangelt es auch an der notwendigen Datenbasis zur modellhaften Beschreibung von Belagsbildungsvorgängen, die zu einem tieferen Verständnis führen würde. Ebenso ist die Wechselwirkung zwischen Reaktoroberfläche und Polymer, die für eine erste Anlagerung von Polymermaterial mitentscheidend ist, nur unzureichend beschrieben. Es fehlen Erkenntnisse, wie sich durch chemisch-physikalische Maßnahmen, bspw. durch Modifikation der Reaktoroberflächen oder durch Verfahrensmaßnahmen, wie Belagsbildungsvorgänge vermeiden bzw. zumindest einschränken lassen.

Bisher sind kaum geeignete Werkzeuge zur Voraussage von Belagsbildungsvorgängen in Abhängigkeit von Chemie, Rezeptur, Reaktor, Reaktorgeometrie und den gewählten Prozessparametern verfügbar. Es fehlt damit die Möglichkeit Prozessfenster definieren zu können, in denen mit keiner oder nur sehr eingeschränkter Belagsbildung zu rechnen ist, und es fehlt damit eine wirtschaftliche Grundlage zur Bewertung des Einsatzes kontinuierlicher Verfahren zur Herstellung von Spezialpolymeren.

Beschichtungen

Als Ursachen für Belagsbildungsprozesse spielen Phänomene wie Strömungsverhältnisse, Scherkräfte und Partikelstabilität, Adhäsion, Stofftransport zu und von einer Oberfläche, Löslichkeiten, Temperaturen und chemische Reaktionen mit Oberflächen eine Rolle. Bei den im Rahmen des Projektes untersuchten Polymerisationsverfahren sind jeweils unterschiedliche Phänomene von zentraler Bedeutung. Das Auftreten mehrerer Phasen in der Reaktionsmischung, wie im Beispiel von Emulsionspolymerisationen, hat gegenüber einphasigen Stoffsystemen, wie in den Beispielen der Oligomerisierung und Lösungspolymerisation, ein ebenso großes Gewicht, wie die Zunahme der dynamischen Viskosität homogener oder heterogener Reaktionsmischungen, die nicht selten mehrere Zehnerpotenzen umfasst. Diese Vielfalt macht die Entwicklung eines allgemein gültigen Modells zur Entstehung der Belagsbildung schwierig.

Zur Vermeidung einer Belegung von Oberflächen werden vielfach Beschichtungen bzw. Oberflächenmodifikationen als Lösungsansatz diskutiert, so zum Beispiel die Erzeugung superhydrophober Oberflächen, die sich durch extreme Kontaktwinkel (Wasser) auszeichnen.^{2,3}

Neben strukturierten Oberflächen sind im Zusammenhang mit der Bildung von Biofilmen von Bakterien auf Stahl, Aluminium oder auch Silicium-Oberflächen auch chemische Modifizierungsansätze durch Grafting-Reaktion bekannt.⁴

Zu den Oberflächenmodifikationen gehören auch Ansätze wie *Ion Implanted Surfaces* zur Absenkung der Oberflächenenergie, *Diamond-like Carbon* (DLC)⁵ Beschichtungen, die Erzeugung von SiO_x Oberflächen oder Teflonbeschichtungen als hydrophobe Antihafbeschichtung.^{5,6}

Besondere Relevanz hat die Bildung von Belägen und deren Vermeidung in der Schifffahrt⁷, bei Ultra- und Nanofiltrationsverfahren aber auch der Umkehrosmose in Bezug auf Foulingprozesse an Membranen^{8–12}. Darüber hinaus ist die Belagsbildung in Wärmetauschern ein signifikantes Problem mit industrieller Relevanz.¹³ Der Belag führt zu einer Verschlechterung des Wärmeübergangs und bewirkt, dass Wärmetauscher überdimensioniert sein müssen.^{14–16}

Modelle zur Entstehung der Belagsbildung

In der Forschung zur Belagsbildung stehen für einzelne Gebiete Modelle zur Beschreibung der Belagsbildung zur Verfügung.¹⁷ Hauptgebiete sind die Biobelagsbildung (zum Beispiel an Schiffsrümpfen) sowie die Belagsbildung bei der Ultra- und Nanofiltration. Ein allgemeines Modell gibt es nicht. Während für spezielle Probleme adäquate Modelle vorliegen, sind insbesondere die Belagsbildung in Reaktoren und bei Emulsionen / Suspensionen nur wenig erforscht. Inhalt dieses Kapitels ist ein Überblick über vorhandene Modelle der Belagsbildung in einzelnen Teilbereichen.

Ein Schema zur Entstehung von Belägen in Polymerisationsreaktoren ist in Abb. 5 dargestellt.

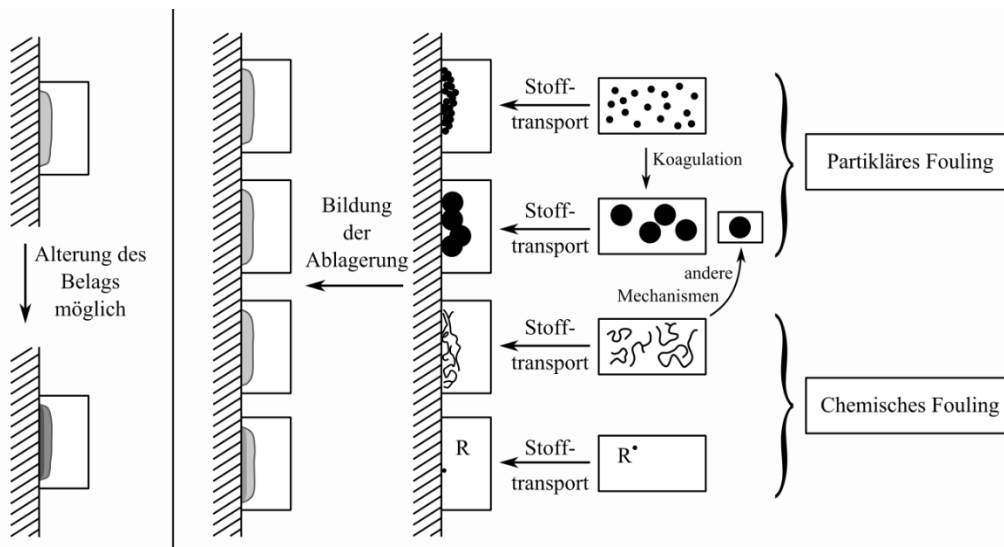


Abb. 5 Ein Schema zur Entstehung von Polymerbelägen.¹⁸

Allgemeine Modelle

Beim Transport von Rohöl in Pipelines liegt ein Temperaturgefälle zur Außenwand und ein relativ hohes Oberflächen-Volumen-Verhältnis vor. Die Belagsbildung wird auf thermische Ursachen zurückgeführt.¹⁹ In Abb. 6 wird ein Modell zur Ablagerung von Wachsen beim Transport von Rohöl dargestellt. Das heiß geförderte Rohöl enthält unter Druck gelöste Wachse, die bei Förderung in Pipelines unter Wasser (4°C) an der kühlen Pipelinewand ausfallen können. Dabei stellt die molekulare Diffusion den dominanten Prozess für den Transport von Wachsen in radiale Richtung zur Pipelinewand da. Triebkraft ist die lokal geringere Konzentration der Wachse, die in der Nähe der Wand ausfallen. Besonders an diesem Mechanismus ist, dass der Belag nur von einer Fraktion des Produktes erzeugt wird.

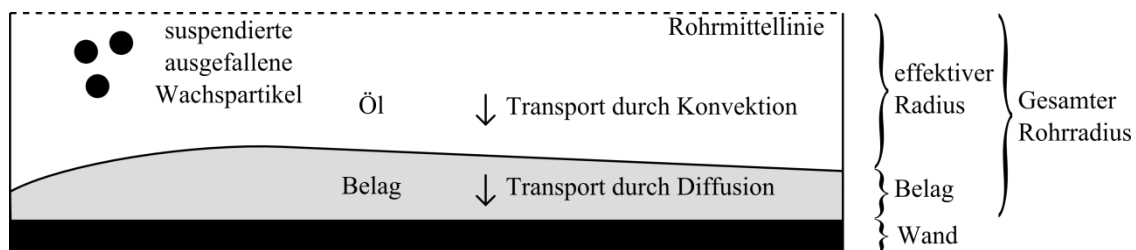


Abb. 6 Modell zum Mechanismus der Belagsbildung durch Ablagerung von Wachsen in Öl-Pipelines.¹⁹

Anders als beim bloßen temperaturabhängigen Ausfallen des belagsbildenden Materials, wird die Belagsbildung aus dem Blickwinkel der freien Oberflächenenergie betrachtet.²⁰ Das Modell ist in Abb. 7 gezeigt.

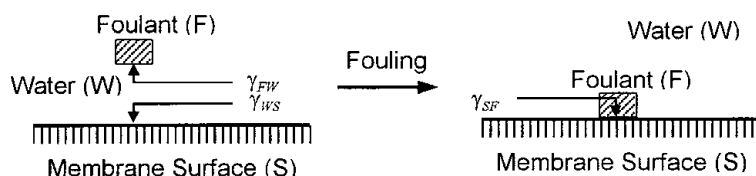


Abb. 7 Fouling im Sinne einer Verringerung der freien Oberflächenenergie.²⁰

Es wird nicht nur die hydrophobe Wechselwirkung zwischen einer zum Beispiel beschichteten Wand berücksichtigt, sondern alle Oberflächenenergien zwischen belagsbildendem Material und Reaktionsmischung (hier Wasser), Wand und Reaktionsmischung und belagsbildendem Material und Wand. Die Belagsbildung tritt schließlich auf, wenn die gesamte freie Oberflächenenergie durch die Bildung von Belag minimiert wird.

Bei der Belagsbildung von Proteinen in der Verarbeitung von Milch wird die Belagsbildung aus kinetischer Sicht betrachtet.²¹ Milch wird zur Pasteurisierung in Wärmetauschern erhitzt. Dabei tritt Belagsbildung auf. Hierfür werden Reaktionen und Stofftransport in die thermische Grenzschicht des Wärmetauschers verantwortlich gemacht.

In dem Modell reagieren natürliche Milchproteine zu denaturierten Proteinen, die Aggregate bilden können. Alle drei Spezies können in die thermische Grenzschicht eintreten und weiterreagieren. Aggregate, die in der Grenzschicht vorliegen bilden den Belag.

Bezüglich der zeitlichen Entwicklung des Foulingwiderstandes R_f in Wärmetauschern lassen sich drei Fälle unterscheiden. Der Fall konstanter Foulinggeschwindigkeit, der Fall mit stetig absinkender Geschwindigkeit und ein asymptotischer Verlauf, wobei allen Fällen eine zeitlich variable Induktionsphase vorausgeht.¹⁷

Ein allgemeines Modell zur Beschreibung der Induktionszeit wurde auf Basis experimenteller Daten für die Belagsbildung von Rohöl und Molke erstellt.²² Das Modell basiert auf einem Adsorptionsmodell, wobei die Geschwindigkeit der Bedeckungsgradänderung wiederum vom Bedeckungsgrad abhängig ist. Es wird dabei angenommen, dass belagsbildende Substanzen auf der Oberfläche einen Keim für die Belagsbildung darstellen.

Ökonomische Betrachtungen der Belagsbildung zielen nicht darauf ab, die zugrundeliegenden Mechanismen der Entstehung zu verstehen, sondern Modelle für die Bildungsgeschwindigkeit zu erstellen, wie ein Beispiel zur Belagsbildung von Rohöl in Wärmetauschern zeigt.²³ Das empirische Modell dient lediglich dazu, die Geschwindigkeit der Belagsbildung berechnet und wirtschaftlich optimale Zeitintervalle für Reinigungen anzusetzen.

Thermophorese

Es wird angenommen, dass Temperaturgradienten einen wesentlichen Einfluss auf das Foulingverhalten kolloidaler Systeme haben. Die Bewegung von Partikeln in einem Temperaturgradienten ist als Thermophorese bekannt. Der Effekt tritt nicht ausschließlich in partikulären Systemen sondern auch Polymerlösungen auf.²⁴ Die Stärke und Richtung des thermophoretischen Effekts wird über den Soret Koeffizienten ausgedrückt, welcher das Verhältnis des thermischen und Fick'schen Diffusionskoeffizienten darstellt.

Stabilität von Emulsionen

Die Emulsions- und Suspensionspolymerisation sind industriell von großer Bedeutung. Die Belagsbildung dabei ist maßgeblich von der kolloidalen Stabilität der Emulsionen bzw. Dispersionen abhängig.^{25–27} Modellhafte Beschreibungen von Dispersionsstabilitäten und Aggregatbildungen unter hoher Scherbeanspruchung sind in Arbeiten von Kroupa zu finden.^{28,29} Experimentelle Ansätze zur Untersuchung von Einflussfaktoren auf die zeitliche Entwicklung von Belägen und Belagsmassen sind mit speziellen Messaufbauten und einer zeitlichen Beschreibung über den Foulingwiderstand⁵ etabliert. Untersuchungen zum Einfluss der Oberflächenrauheit³⁰ von Membranen auf die Belagsbildung in kolloidalen Systemen zeigen, dass die Oberfläche Täler aufweist, in denen die Wechselwirkungsenergie nach DLVO niedrig ist und dort bevorzugt Partikel anlagern. Mathematische Modelle für konzentrierte Dispersionen z.B. an Membranen basieren auf Größen, wie dem kolloidalen osmotischen Druck^{31,32} oder Kombinationen aus DLVO-Theorie und JKR-Modellen (Johnson, Kendall, Roberts im Bereich hoher Scherraten^{28,29}. Einige Konzepte definieren kritische Belagsbildungsbedingungen (CFC, critical fouling conditions) unterhalb dieser die Belagsbildung an der Grenzschicht reversibel ist. Oberhalb der CFC allerdings ist die Belagsbildung auf der Oberfläche irreversibel.³² Die Art des Belages wird in Abhängigkeit von der Kolloidstabilität und der Konzentration als Phasendiagramm betrachtet.¹⁴ Auch gelöstem Gas wird eine Rolle bei der Aggregation zugeschrieben.³³

Ultraschall-basierte Messtechnik

Als Anbieter und Hersteller von Ultraschall-Durchflussmessgeräten verfügt KROHNE über umfangreiche Erfahrungen im Bereich der Ultraschall-Sensorik, auf denen im Rahmen von KoPPonA2.0 bei der Entwicklung eines ultraschallbasierten Messsystems zur Analyse von Belagsbildungsvorgängen an statischen Mischelementen bei Polymerisationsprozessen aufgebaut werden kann. Rudimentäre Methoden zur Erkennung von funktionsstörenden Belägen in Durchflussmessgeräten für die Öl- und Gasindustrie sind in einigen Ultraschall-Durchflussmessgeräten bereits implementiert. Für die Umsetzung einer ultraschallbasierten Sensorik zur Belagererkennung wurden große Herausforderungen darin gesehen, das Sensorsignal durch die geschlossene Reaktor- bzw. Rohrwand einzukoppeln, geeignete Messpunkte im Aufbau zu identifizieren und eine stabile Signalauswertung zu realisieren. Darüber hinaus war unklar, ob die akustischen Eigenschaften der Polymere und Beläge für die Anwendung von ultraschallbasierter Messtechnik geeignet sind. Für eine spätere wirtschaftliche Nutzbarkeit der ultraschallbasierten Sensorik zur Belagsdetektion sollten die Ergebnisse dieses Forschungsvorhabens darauf hinweisen, dass eine möglichst universelle Sensorlösung für diese Problemstellung realisierbar ist.

Zu Beginn des Forschungsvorhabens gab es keine eigenen Schutzrechte bezüglich der ultraschallbasierten Belagsdetektion bei KROHNE oder RUB-EST. Auch waren keine aktiven Schutzrechte dritter zu diesem Thema bekannt. Aus dem Stand der Technik waren Arbeiten Dritter zur ultraschallbasierten Belagererkennung in Molkereianlagen bekannt (vgl. P. Withers³⁴ und E. Wallhäußer et al.³⁵). Die Ergebnisse dieser Arbeiten bestätigten den geplanten Ansatz, nicht medienberührend zu messen.

1.5 Literatur

1. Wittenberg, N.F.G.; Preusser, C.; Kattner, H.; Stach, M.; Lacík, I.; Hutchinson, R.A.; Buback, M. *Macro Reaction Engineering* **2016**, *10*, 95–107.
2. Roach, P.; Shirlcliffe, N.J.; Newton, M.I. *Soft matter* **2008**, *4*, 224–240.
3. Celia, E.; Darmanin, T.; Taffin de Givenchy, E.; Amigoni, S.; Guittard, F. *Journal of colloid and interface science* **2013**, *402*, 1–18.
4. Weber, T.; Bechthold, M.; Winkler, T.; Dauselt, J.; Terfort, A. *Colloids and surfaces. B, Biointerfaces* **2013**, *111*, 360–366.
5. Gottschalk, N.; Kuschnerow, J.C.; Föste, H.; Augustin, W.; Scholl, S. *Chemie Ingenieur Technik* **2015**, *87*, 600–608.
6. Santos, O.; Nylander, T.; Rosmaninho, R.; Rizzo, G.; Yiantsios, S.; Andritsos, N.; Karabelas, A.; Müller-Steinhagen, H.; Melo, L.; Boulangé-Petermann, L.; Gabet, C.; Braem, A.; Trägårdh, C.; Paulsson, M. *Journal of Food Engineering* **2004**, *64*, 63–79.
7. Lejars, M.; Margaillan, A.; Bressy, C. *Chemical reviews* **2012**, *112*, 4347–4390.
8. Al-Amoudi, A.; Lovitt, R.W. *Journal of Membrane Science* **2007**, *303*, 4–28.
9. Mendret, J.; Guigui, C.; Schmitz, P.; Cabassud, C.; Duru, P. *AIChE J.* **2007**, *53*, 2265–2274.
10. Ang, W.S.; Tiraferri, A.; Chen, K.L.; Elimelech, M. *Journal of Membrane Science* **2011**, *376*, 196–206.
11. Ning, R.Y.; Y., R. Chemistry in the Operation and Maintenance of Reverse Osmosis Systems; IntechOpen: [sine loco], **2012**.

12. Wilbert, M.C. Enhancement of membrane fouling resistance through surface modification; U.S. Dept. of the Interior, Bureau of Reclamation; [Available through the National Technical Information Service]: Denver, Colo., [Springfield, Va.], **1997**.
13. Vendel, M.; Rasmuson, Å.C. Mechanisms of Initiation of Incrustation // Mechanisms of initiation of incrustation; KTH, Kemiteknik, **1997**.
14. Bohnet, M. *Chem. Eng. Technol.* **1987**, *10*, 113–125.
15. Fahiminia, F. Initial fouling rate and delay time studies of aqueous calcium sulphate sealing under sensible heating conditions; University of British Columbia: Ottawa, **2007**.
16. Jennings, D.W.; Shaikh, A. *Energy Fuels* **2007**, *21*, 176–184.
17. M., M. **2016**.
18. Bernstein, C. Methoden zur Untersuchung der Belagsbildung in chemischen Reaktoren: Hamburg, **2017**.
19. Huang, Z.; Lee, H.S.; Senra, M.; Scott Fogler, H. A fundamental model of wax deposition in subsea oil pipelines; Wiley Subscription Services, Inc., A Wiley Company, **2011**.
20. Choo, K.-H.; Lee, C.-H. *Journal of colloid and interface science* **2000**, *226*, 367–370.
21. Georgiadis, M.C.; Rotstein, G.E.; Macchietto, S. *AIChE J.* **1998**, *44*, 959–971.
22. Yang, M.; Young, A.; Niyetkaliyev, A.; Crittenden, B. *International Journal of Thermal Sciences* **2012**, *51*, 175–183.
23. Ishiyama, E.M.; Paterson, W.R.; Wilson, D.I. *Energy Fuels* **2009**, *23*, 1323–1337.
24. Burelbach, J.; Zupkauskas, M.; Lamboll, R.; Lan, Y.; Eiser, E. *The Journal of chemical physics* **2017**, *147*, 94906.
25. Jönsson, A.-S.; Jönsson, B. *Separation Science and Technology* **1996**, *31*, 2611–2620.
26. Kallio, T. Interfacial interactions and fouling in paper machines; Helsinki University of Technology: Espoo, **2007**.
27. Urrutia, J.; Peña, A.; Asua, J.M. *Macro Reaction Engineering* **2017**, *11*, 1600043.
28. Kroupa, M.; Vonka, M.; Kosek, J. *Langmuir : the ACS journal of surfaces and colloids* **2014**, *30*, 2693–2702.
29. Kroupa, M.; Vonka, M.; Soos, M.; Kosek, J. *Langmuir : the ACS journal of surfaces and colloids* **2015**, *31*, 7727–7737.
30. Hoek, E.M.V.; Bhattacharjee, S.; Elimelech, M. *Langmuir : the ACS journal of surfaces and colloids* **2003**, *19*, 4836–4847.
31. Bacchin, P.; Aimar, P.; Sanchez, V. *AIChE J.* **1995**, *41*, 368–376.
32. Bacchin, P.; Aimar, P. Critical fouling conditions induced by colloidal surface interaction: from causes to consequences; Elsevier, **2005**.
33. Karaman, M.E.; Ninham, B.W.; Pashley, R.M. *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 15503–15507.
34. Withers, P. *Food Control* **1994**, *5*, 67–72.
35. Wallhäußer, E.; Hussein, W.B.; Hussein, M.A.; Hinrichs, J.; Becker, T. *Eng. Life Sci.* **2013**, *13*, 292–301.
36. Agirre, A.; Weitzel, H.-P.; Hergeth, W.-D.; Asua, J.M. *Chemical Engineering Journal* **2015**, *266*, 34–47.

1.6 Kurze Darstellung zur Zusammenarbeit der Partner

In Abb. 8 ist eine Übersicht über alle Partner des Verbundvorhabens KoPPonA 2.0 dargestellt. Zu sehen sind auch die jeweils behandelten Stoffsysteme der drei Chemieindustriepartner, sowie deren akademischen Partnergruppen. Ein Austausch zwischen allen Partnern fand in halbjährlichen Projekttreffen statt und wurden durch kleinere Treffen z. B. zu den jeweiligen Arbeitspaketen ergänzt. Eine Zusammenarbeit mit anderen Stellen fand nicht statt.



Querschnittsfunktionen:

Messtechnik: (KROHNE, RUB-EST, CEMOS-HSMA, UNIER)

Materialwissenschaft: (UPB)

Modellierung: BASF; RUB-FVT; IMS-UHH; UNIS, COVESTRO, RWTH Aachen

Apparatetechnik: EHRFELD, FLUITEC*

*Einbindung FLUITEC als Assoziierter Partner 

Abb. 8 Übersicht über alle Partner und die jeweiligen Stoffsysteme in KoPPonA 2.0

Geleitet wurde das KoPPonA 2.0 Verbundprojekt durch die Hungenberg Consulting, die als Beratungsunternehmen eine unabhängige Bearbeitung des Projektes garantierte, aber gleichzeitig auch die notwendige fachliche Expertise zur Leitung des Projektes mitbrachte.

2 Eingehende Darstellung

2.1 Eingehende Darstellung des Ergebnisses

Die im Rahmen des Teilvorhabens zur Emulsionspolymerisation erzielten Ergebnisse werden im Folgenden aggregiert auf Ebene der Hauptarbeitspakete AP 1-6 dargestellt. Die Hauptbeiträge der bearbeitenden Partner zum jeweiligen AP und die wesentlichen Ergebnisse werden kurz zusammengefasst und durch eine knappe Einführung in die Arbeitspaketinhalte ergänzt.

AP 1 Entwicklung und Evaluation von Sensor- und Messtechniken zur Belagserkennung und -quantifizierung

Das Arbeitspaket AP 1 befasste sich mit der Entwicklung und Evaluation von Sensor- und Messtechniken, insbesondere zur Quantifizierung von Belägen in den entwickelten Versuchsanlagen. Dabei wurden verschiedene Stufen, von einem Methodenscreening im Labormaßstab (AP 1.2) über den Bau von drei Teststrecken bzw. Versuchsanlagen, in denen die ausgewählte Messtechnik eingesetzt wurde (AP 1.2) bis hin zum Einsatz und der Bewertung der Messprinzipien an den Versuchsanlagen (AP 1.3) durchlaufen. Auch die Übertragung von Messmethoden aus anderen Stoffsystemen des KoPPonA 2.0 Vorhabens auf das WACKER Stoffsystem (AP 1.4) und der Test in-Process fähiger Messtechnik im Dauerexperiment (AP 1.5) waren Gegenstand der Arbeiten.

Die im Rahmen von AP 1 entwickelten Versuchsanlagen sind in Abb. 9 dargestellt. Die Komplexität und Größe der Versuchsanlagen nimmt vom Strömungskanal (SK) bis hin zur Contiplant (CP) zu.



Strömungskanal (SK)
TUBS



Halbschalenreaktor (HSR)
ITMS-UH



Contiplant (CP)
WACKER

Abb. 9

Entwickelte und eingesetzte Versuchsanlagen

Körperschallmesstechnik (UNIER)

Grundlage dieser Messmethodik bilden die charakteristischen Eigenschwingungen der verschiedenen Komponenten des Reaktors. Die jeweiligen Frequenzen der Eigenschwingungen der Komponenten hängen hierbei von deren Bauform, den jeweiligen Materialeigenschaften sowie der Verbindungen zueinander ab. Bilden sich Beläge im Reaktor, so verändern diese die genannten Eigenschaften (bspw. höhere Wanddicke durch Belag, oder ein „Verkleben“ der losen Mischelemente an die Reaktorwand) was wiederum zu Veränderungen der zugehörigen Eigenfrequenzen führt. Durch Vermessungen des Resonanzspektrums des Reaktors auf entweder direkte, gezielte Anregung mittels Impulshammer oder über indirekte Anregung über bspw. die Pumpen des Thermokreislaufs ist es Ziel im Rahmen dieses Projektes charakteristische Veränderungen zu identifizieren, welche als Indikator für Belagsbildung im Reaktor genutzt werden können.

In einer ersten Reihe von Schwingungsuntersuchungen an einem Contiplant-Reaktor wie er baugleich oder ähnlich in den Versuchsanlagen der Industriepartner eingesetzt wird, konnte grundlegend gezeigt werden, dass sich verschiedene Veränderungen am Reaktor (Füllstand aber auch Beläge im Inneren) durch spezielle Veränderungen im vermessenen Resonanzspektrum erkennen lassen. Die grundlegende Eignung dieser Messmethodik zur Belagserkennung konnte somit nachgewiesen werden.

Basierend auf den Erkenntnissen der Voruntersuchungen und den im Lastenheft dokumentierten Anforderungen an ein Messverfahren konnte ein Messsystem für den weiteren Projektverlauf zusammengestellt werden. Das Messsystem umfasst drei triaxiale Beschleunigungssensoren, welche durch die nicht-invasive Messmethodik sehr einfach an bestehenden Prüfständen nachgerüstet werden kann. Zudem kann das Messsystem autonom betrieben werden, sodass die versuchsbegleitende Erfassung von Messsignalen automatisiert erfolgen kann.

Für die Auswertung der so erhaltenen, umfangreichen Datenmenge (ein Spektrum pro Achse und Sensor pro Minute) wurde eine Reihe modularer Software-Tools entwickelt, welche ein automatisches Screening der Messdaten nach bestimmten, zu erwartenden Veränderungen im Resonanzspektrum über die Versuchslaufzeit durchführen können. Somit lassen sich die umfangreichen Messdaten auf eine kleine Menge potenzieller, charakteristischer Kriterien als Indikatoren für Belagsbildung im Inneren des Reaktors reduzieren.

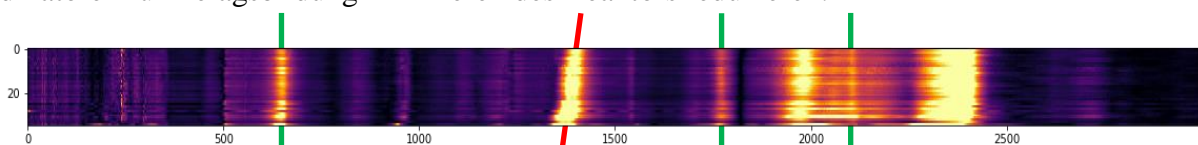


Abb. 10 Über die Versuchslaufzeit gleichbleibende (grüne Markierung) und sich verschiebende (rote Markierung) Resonanzfrequenzen

In einer ersten Messreihe am Contiplant (CP) Reaktorsystem der WACKER konnten die zuvor gewonnen Erkenntnisse, die Messtechnik sowie die entwickelten Software-Tools zur Datenauswertung ihre Anwendbarkeit am Prüfstand unter Beweis stellen. In Abb. 10 ist exemplarisch eine verdichtete Darstellung von Spektren im Verlauf eines Belagversuches dargestellt. Es konnte somit die qualitative Anwendbarkeit der Messmethodik unter Laborbedingungen demonstriert werden.

TUBS

Im AP 1.2 erfolgte der Aufbau und die Inbetriebnahme der drei Laborreaktorsystemen SK (TUBS), HSR (ITMC-UH) und CP (WAC) sowie die Implementierung der in AP 1.1 geprüften Messmethoden und die entwickelte Sensorik zur Belagserkennung.

Der an der TUBS aufgebaute Strömungskanal (SK) diente der lokalen sowie integralen Belagserkennung auf temperierten Oberflächen. Für die Untersuchungen wurde anhand des in AP 1.1 erarbeiteten Lastenhefts eine ATR- Sonde sowie eine Stabsonde des Projektpartners CeMOS als am vielversprechendsten ausgewählt. Für die Integration der Messtechnik in den Versuchstand wurde der SK umgebaut und aufgerüstet.

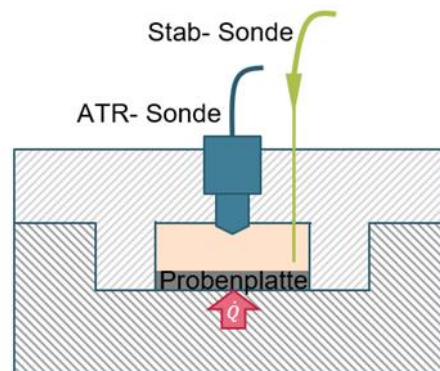


Abb. 11 Schematische Darstellung des Strömungskanals mit integrierter Messtechnik

Es erfolgte die Entwicklung und der Neubau des Deckels für den SK in Kooperation mit CeMOS für eine mögliche Integration der Messtechnik in den Versuchsstand. Gemäß Abb. 11 erfolgte die Positionierung der ATR-Sonde über den Deckel des SK, sodass der ATR-Kristall vom Prozessmedium angeströmt wird und eine Messung der Belagsbildung direkt an der Oberfläche des Kristalls möglich war. Die Stabsonde wurde ebenfalls in den Deckel des Strömungskanals integriert, jedoch erfolgte die Positionierung der Messsonde in einem Abstand von wenigen Millimetern über der Probenplatte, wodurch eine Messung des Schichtwachstums auf der Probenplatte ermöglicht werden sollte.

Anhand von Voruntersuchungen seitens CeMOS erfolgte die Entwicklung einer passenden Messauswertung für das verwendete Polymer. Der fortschreitende Belagsbildungsprozess ließ sich mit Hilfe des Lambert-Beersches Gesetzes durch spezifische Extinktionsänderung im UV-Spektrum beschreiben. Als geeignete Wellenlängen wurde der Bereich von 250-300 nm ausgewählt, da dort die größte Änderung im Spektrum beobachtet wurde (vgl. Abb. 12). Um eventuelle Streueffekte und Offsets im Spektrum herauszurechnen, wurde das Foulingssignal zusätzlich mit einem Referenzwert verrechnet. Dafür wurde der Signalbereich von 425-475 nm genutzt, in dem keine auf Belagsprozesse zurückzuführenden Änderungen im Spektrum zu beobachten waren.

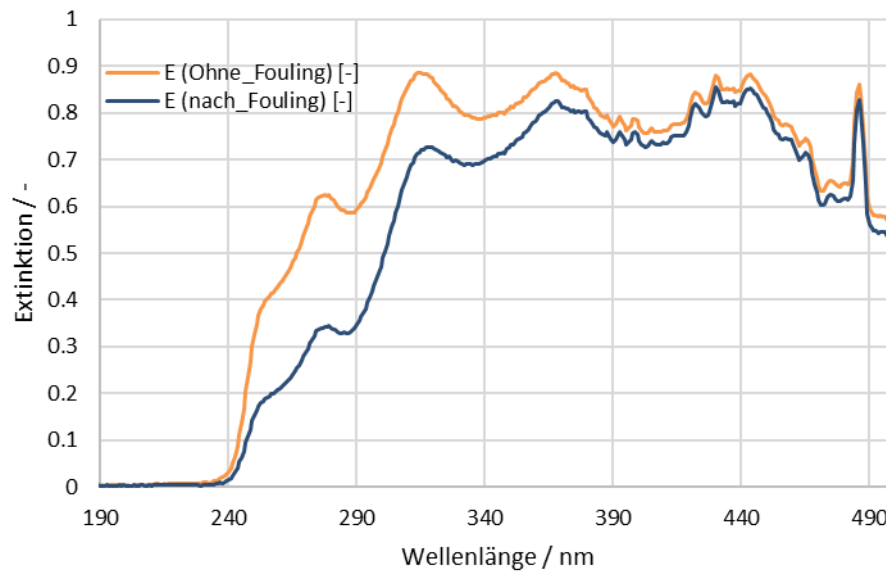


Abb. 12 : Extinktionsmessung des WACKER-Stoffsystems im UV-Bereich

Wie in AP 1.2 beschrieben wurden für den SK das ATR-Prisma sowie die Stabsonde als mögliche Messtechnik ausgewählt. Im Folgenden wurde die Tauglichkeit der beiden Messmöglichkeiten erprobt. Hierbei zeigte sich lediglich die Stabsonde als geeigneter Sensor. Auf der ATR-Sonde konnte kein Schichtwachstum nachgewiesen werden. Ein Optimierungsversuch, die ATR-Sonde durch eine indirekte Beheizung des Kristalls an die Manteltemperatur des SK anzugleichen und so möglicherweise auftretende Temperatureffekte auszuschließen, blieb ebenfalls erfolglos. Es konnten keine Polymerbeläge auf der ATR-Sonde abgeschieden werden.

Mit der Stabsonde hingegen konnte ein Schichtwachstum auf der Oberfläche der Prüffläche in Form einer Extinktionsänderung gemessen werden. Diese Extinktionsänderung konnte erfolgreich mit experimentell bestimmten lokalen Schichthöhen der Belagsschicht korreliert werden (vgl. Abb. 13). Auf diese Weise konnten lokal zeitliche Änderungen von Schichtdicken bestimmt werden.

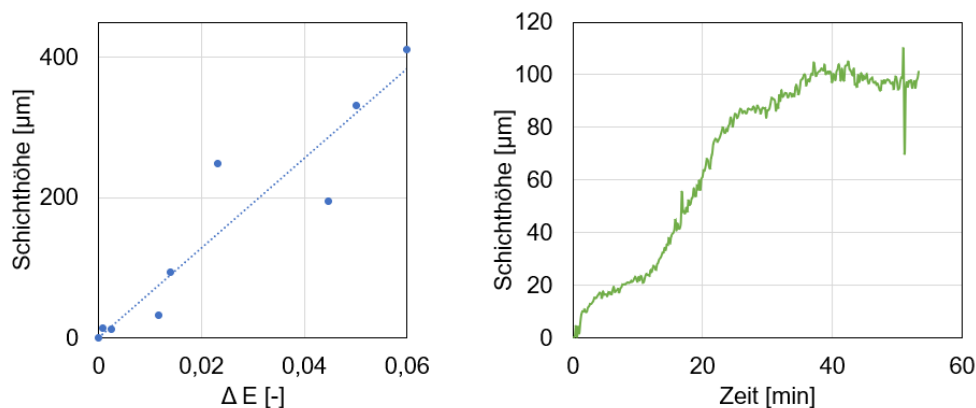


Abb. 13 Korrelation zwischen Extinktion und Schichthöhe (links) und zeitlich aufgelöstes Schichtwachstum (rechts)

Insgesamt konnte gezeigt werden, dass sich die Stabsonde für die Messung der Polymerablagerung des WACKER Stoffsystems eignet. Als Einschränkung der Messtechnik wurde die sehr lokale Belagsbestimmung mit einem Messfenster von wenigen Quadratmillimetern identifiziert, wodurch sich die Stabsonde als Messtechnik im Produktionsmaßstab als ungeeignet erweist. Für die erfolgreiche Übertragung der Messtechnik vom Labor- (SK) in den Produktionsmaßstab (CP) wären Kenntnisse über das integrale Belagsaufkommen notwendig, um die lokale Messgröße entsprechend hochskalieren zu können oder es wären mehrere Messstellen erforderlich, um das Belagsaufkommen in der gesamten Anlage ausreichend beschreiben zu können. Im Rahmen der Arbeiten konnten wichtige Erkenntnisse für eine mögliche Übertragung der Messtechnik in die CP erzielt werden.

Der Strömungskanal als Versuchsanlage hat sich als besonders geeignet für die Beurteilung von Beschichtungen als Ansatz zur Vermeidung von Belagsbildungsprozessen erwiesen und läßt darüber hinaus eine differenzierte Bewertung von Belagsbildungsgeschwindigkeiten zu.

WACKER

Von allen für das Stoffsystem Emulsion untersuchten Messsystemen (vgl. Tab. 6) zeigen insbesondere die Wärmestrommessung am Strömungskanal (SK) und die Körperschallmessung an der Contiplant (CP) Potenzial für weitere Betrachtungen.

Die Körperschallmessung ist eine einfach zu implementierende Messmethode, die Auswertung von Messsignalen ist dagegen komplex und anlagenspezifisch. Das von UNIER zusammengestellte Messsystem wurde im Rahmen von umfangreichen Polymerisationsexperimenten an der CP Versuchsanlage bei WACKER zum Einsatz gebracht und getestet. Dabei wurden Belagsexperimente ohne Reaktion bei variierenden Reaktortemperaturen sowie Experimente mit vollständiger Reaktion durchgeführt und jeweils durch eine Reaktorreinigung ergänzt. Beide Prozesse, der des Belagsaufbaus und der Prozess der anschließenden chemischen Reinigung wurden durch das Körperschallmesssystem aufgezeichnet. Die Auswertung von Messserien und Korrelation von Frequenzverschiebungen mit experimentell bestimmten Belagsmassen deuten auf schnelle Belagsprozesse einerseits und die Verfolgbarkeit durch Körperschallmessungen hin. Ob die Methode Belagsbildungsprozesse im Frühstadium zuverlässig vorhersagen kann, konnte nicht vollständig validiert werden.

Insgesamt lassen sich die Untersuchungen zu verschiedenen infrage kommenden Messsystemen hinsichtlich ihrer Eignung für den Einsatz als Belagssensor wie in Tab. 6 zusammenfassen. Spektroskopische Verfahren, wie die Stabsonde, können aufgrund ihrer lokal begrenzten Signalerfassung nur punktuelle Informationen zum Reaktorzustand liefern und sind damit eher ungeeignet für den Einsatz in Reaktoren mit lokal heterogen auftretenden Belägen.

Ultraschallmessungen können Informationen über den Reaktorzustand liefern, auch wenn hier eine Übertragbarkeit von lokal in nachgeschalteten Messzellen gewonnene Informationen auf den globalen (integralen) Reaktorzustand vorausgesetzt sind.

Tab. 6 Vergleichende Betrachtung im Rahmen des Vorhabens zur Emulsionspolymerisation getesteter Messtechnik. SK: Strömungskanal; HSR: Halbschalenreaktor; CP: Contiplant. ●: ungeeignet; ●: mit Einschränkungen; ●: geeignet.

Messsystem		Anlagen	Ergebnisse / Erfolge	Bewertung
Stabsonde	●	SK HSR	➔ Nur lokale Information ⬇ Belag inhomogen verteilt	Übertragbarkeit von lokalen Informationen auf integrale Belagsbildung fraglich
Wärme- strom	●	SK	⬆ Sehr gute zeitabhängige Quantifizierung ⬆ Beurteilung der Wirkung von Beschichtungen	Methode der Wahl zur Bestimmung der Kinetiken
Körperschall	●	CP	⬆ Zeitlicher Verlauf ➔ Integrale „universelle“ Methode ➔ Früherkennungspotenzial ⬇ Einschränkung auf einfache Versuchsaufbauten	Korrelation von Messsignal zu Belagsmassen über vollständige Laufzeit
Ultraschall	●	HSR	⬆ Information zum zeitlichen Verlauf ➔ Lokale Methode via Dämpfung ➔ Reaktor-Proxy	Messzelle als Reaktormodell liefert korrelierbare Ergebnisse
Chemische Reinigung	●	CP HSR	➔ Indirektes Verfahren ➔ Zeitabhängige Quantifizierung (hoher Aufwand) ⬆ Erfolgreicher Reinigungsansatz	Reinigungsansatz implementiert Belagsbildung zu schnell für Prozess

Als Ergebnis der vergleichenden Arbeiten konnte gezeigt werden, dass die quantifizierten Beläge in der HSR und der CP Versuchsanlage stark korrelierende Belagsbildungsgeschwindigkeiten aufweisen und die Körperschallmessungen an der CP Anlage insbesondere zu frühen Zeiten im Belagsexperiment Änderungen im Frequenzspektrum detektieren.

ITMC-UH

Im AP 1 erfolgte an der ITMC-UH der Aufbau einer Versuchsanlage mit dem Fluitec Halbschalenreaktoren (HSR) zur Belagsuntersuchung. Die Temperaturregelung erfolgte durch einen Kryostaten des Typs Julabo FP50, der den Doppelmantel auf eine konstante Einlasstemperatur temperierte, wobei der Einlass des Mantels über einen geschlossenen Regelkreis gesteuert wurde.

Zur Förderung der Dosierströme wurden drei Magnetmembrandosierpumpen ProMinent® Gamma eingesetzt. Die Monomere (ProMinent gamma/4-1, Hubvolumen 0.13 mL/Hub, Dosierstrom 0.05 g/s) und die Emulgatorlösung mit Poly(vinylalkohol), Ascorbinsäure und Ammonium Eisen(III)sulfat (ProMinent gamma/5, Hubvolumen 0,16 mL/Hub, Dosierstrom 0,15 g/s) wurden in einem zylindrischen CSTR mit Magnetrührer ($d = 25.4 \text{ mm}$, $V = 20 \text{ mL}$, $d_{\text{Rührer}} = 18 \text{ mm}$, 600 U/min) voremulgiert und der Initiatorstrom aus tert-Butylhydroperoxid in Wasser (ProMinent gamma/4, Hubvolumen 0.03 mL/Hub, Dosierstrom 0.01 g/s) über eine Kapillardüse (Innendurchmesser 1 mm) 55 mm vor dem Reaktoreinlass zentriert zugegeben (Abb. 14).

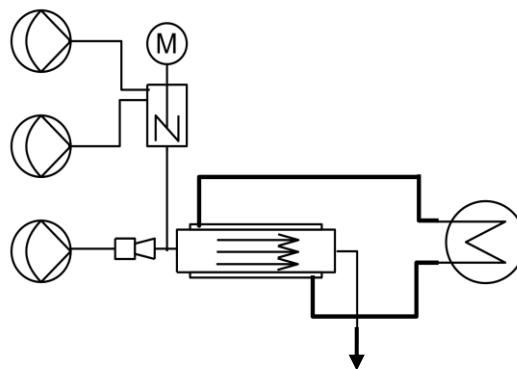


Abb. 14 Schematischer Aufbau des Versuchsstands.

Anhand von Zirkulationsexperimenten mit ausreagierter Dispersion wurden gravimetrische sowie chemische Methoden zur Belagsquantifizierung entwickelt. Die chemische Methode beruht auf einer entwickelten Reinigungsprozedur, welche die Polymerbeläge aus dem Reaktor vollständig entfernt, sodass anschließend aus der Reinigungslösung der polymerbezogene Feststoffanteil bestimmt werden kann. Als beste Reinigungslösung wurde eine Mischung aus gleichen Gewichtsanteilen Methanol und Natronlauge (8 M) ermittelt, welche für 6 Stunden durch den Reaktor zirkuliert wurde, um eine vollständige Reinigung zu gewährleisten.

Außerdem wurden faseroptische Sensoren (DOFS) als Belagsdetektoren eingesetzt, welche durch eine Änderung des Wärmedurchgangs durch die Reaktorwand aufwachsende Beläge detektieren können. Die prinzipielle Eignung der DOFS als Belagsdetektoren konnte in 3D-gedruckten Testreaktoren mit drei Faserkanälen längs der Strömungsrichtung gezeigt werden. Die auftretende Belagsbildung führte zu einem verringerten Wärmedurchgang sowie einer Verschiebung des Temperaturmaximums weiter zum Reaktorende aufgrund der verkürzten Verweilzeit durch die Belagsbildung. Zudem wurde ein HSR mit Bohrungen versehen, in die DOFS eingeführt werden konnten, um Temperaturen lokal aufgelöst zu bestimmen. So ist es gelungen,

die Zone der höchsten Reaktionsgeschwindigkeit zu identifizieren. Beläge reduzieren das Reaktorvolumen, sodass sich die Zone der höchsten Reaktortemperatur mit fortschreitender Belagsbildung verschiebt, was mit den DOFS ermittelt werden konnte.

Aufbauend auf Ergebnisse aus Strömungskanaluntersuchungen bei TUBS, die eine Eignung der CeMOS-Stabsonde zur Belagsdetektion für ausreagierte Dispersionen im Strömungskanal zeigten, wurde die Stabsonde auch im HSR erprobt. Hierzu wurde die Sonde entgegen der Strömungsrichtung in den HSR eingeführt und das Belagswachstum auf dem vorletzten Mischelement untersucht. Die starke Änderung des Massenanteils an Polymer im System während der Reaktion zeigt jedoch weitaus signifikantere Effekte als das Auftreten von Belägen im Mischelement. Es konnte keine Korrelation zwischen Messsignalen und experimentell bestimmten Belagsmassen gefunden werden. Entsprechend wurde die Stabsonde nicht für den Einsatz in der größeren CP Versuchsanlage in Betracht gezogen.

In Zusammenarbeit mit der RUB-EST wurde zudem die Ultraschallmesstechnik zur Belagsdetektion untersucht. Zunächst wurde dazu die Geometrie der Messzelle hinsichtlich auftretender Strömungsverhältnisse optimiert. Mittels der optimierten Messzelle konnte eine Belagsdetektion und -quantifizierung erfolgreich durchgeführt werden und die Messzellensignale mit der Belagsbildung im Reaktor korreliert werden. Zudem wurde ebenfalls ein vollständiger Reinigungszyklus messtechnisch überwacht und sowohl das Aufwachsen des Belages als auch die Reinigung konnten verfolgt werden.

KROHNE und RUB-EST

Hinsichtlich der Sensortechnik zur Belagsdetektion in Polymerisationsprozessen haben KROHNE und der Lehrstuhl für Elektronische Schaltungstechnik der Ruhr-Universität Bochum (RUB-EST) zusammen für das Stoffsystem von WACKER Arbeiten in den Arbeitspaketen AP1.1, AP1.4 und AP1.5 ausgeführt. Im Rahmen dieser Arbeiten wurden zunächst die Anforderungen an die Messtechnik seitens der Anwender sowie die generellen und akustischen Eigenschaften der von den Anwendern für dieses Forschungsprojekt verwendeten Stoffsysteme im engen Austausch erarbeitet. Insgesamt wurden drei Prototypen (V1-3) für die ultraschallbasierte Messtechnik, beginnend mit dem Stoffsystem von COVESTRO erprobt, iterativ weiterentwickelt und ab Generation V2 der Messzelle auf das Stoffsystem von WACKER übertragen. Erste Versuche am Stoffsystem zeigten deutlich, dass die Prototypen bezüglich der Zu- und Ab-Strömungskanäle an das WACKER Stoffsystem angepasst werden mussten, und somit wurde speziell für diese Anwendung die Messzellen V2.1 oder V3.1 realisiert. Im Folgenden werden die erzielten Ergebnisse der ultraschallbasierten Messtechnik für das Stoffsystem von WACKER detailliert geschildert.

Details zur Entwicklung der ersten Messzelle V1 können dem Abschlussbericht zu KoPPonA 2.0 von COVESTRO, RUB-EST oder KROHNE entnommen werden. Die für die Messzelle V1 festgestellten notwendigen Verbesserungsmaßnahmen wurden durch KROHNE und RUB-EST in den nächsten Iterationsschritt des Prototypens der ultraschallbasierten Messtechnik in Form der Messzelle V2 übernommen.

Die Überprüfung der Eignung des Ultraschalltransducers für das COVESTRO Stoffsystem im Zuge der Übertragung des Messsystems auf das WACKER Stoffsystem ergab das Erfordernis

einer Anpassung der Mittenfrequenz von 20 MHz auf 5 MHz. Untersuchungen am Stoffsystem ergaben, dass oberhalb von 9 MHz Reflexionen nicht vom Grundrauschen zu unterscheiden sind (vgl. Abb. 15). Die aus den Messungen bestimmten Dämpfungen zeigen im Bereich < 9 MHz eine lineare Abhängigkeit.

Durch die Verringerung der Mittelfrequenz wird die Ortsauflösung verschlechtert, dies stellte aber den besten Kompromiss aus Dämpfung und Ortsauflösung des Ultraschalltransducers dar.

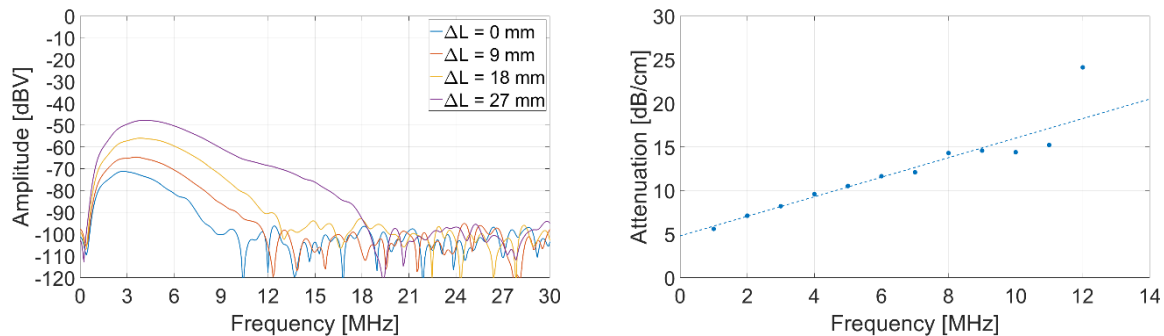


Abb. 15 Spektrum der reflektierten Ultraschallsignale für verschiedene Wegstrecken ΔL (0 mm = maximale Weglänge) im Stoffsystem von WACKER (links) und daraus ermittelte frequenzabhängige Dämpfung (rechts)

Nach Umrüstung des Ultraschalltransducers der Messzelle V2 wurden dann bei ITMC-UH im April 2021 erste Versuche mit der Messzelle V2 im Stoffsystem von WACKER unternommen. Aufgrund zu dieser Zeit geltender COVID-19-Regelungen wurden die Experimente vor Ort durch RUB-EST durchgeführt. Die Auswertung der bei den Experimenten aufgezeichneten Daten erfolgte anschließend in Zusammenarbeit von KROHNE und RUB-EST.

Bei diesen ersten Experimenten wurde ersichtlich, dass weitere geometrische Anpassungen der Messzelle aufgrund von schnell auftretenden Verstopfungen der Zu- und Abläufe erforderlich waren. Für das Stoffsystem von WACKER wurde der Durchmesser der Einlässe und Auslässe entsprechend auf einen Durchmesser von 6 mm erweitert (Abb. 16). Darüber hinaus wurde beobachtet, dass der Feststoffanteil des Stoffsystems sich während der Reaktion verändert und dabei unter anderem die mittlere Schallgeschwindigkeit beeinflusst. Da allerdings kein bekannter Zusammenhang zwischen dem Feststoffanteil und Belagsbildung existiert, konnte die mittlere Schallgeschwindigkeit nicht als Parameter zur Beschreibung von Belagswachstums verwendet werden. Die einzige relevante Information, die aus der Schallgeschwindigkeit extrahiert werden konnte, war der Start der Reaktion im Inneren der Messzelle. Allerdings zeigten die Versuche auch, dass die Dämpfung der Ultraschallsignale qualitativ proportional zum dabei entstandenen Belag war.

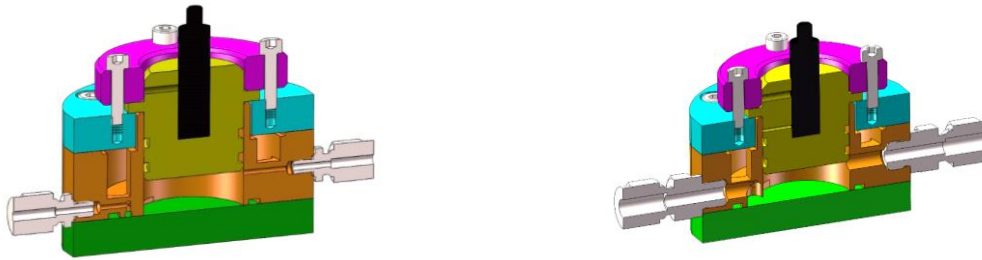


Abb. 16 Schnittbilder der CAD-Modelle der Messzelle V2 links mit den kleinen Durchmessern der Ein- und Auslässe für das Stoffsystem von COVESTRO und rechts mit den an das Stoffsystem von WACKER angepassten größeren Durchmessern.

Nach Überarbeitung der Messzelle zu einer Version V2.1 und Optimierung von Versuchsparametern bei ITMC-UH im Juli/August 2021 wurden umfangreichere Tests im September 2021 durchgeführt.

Es wurden insgesamt vier Durchläufe durchgeführt, von denen zwei zu verwertbarer Belagsbildung führten. Der zeitliche Verlauf der spektralen Anteile der Rückwandreflexion bei einem dieser beiden erfolgreichen Experimente ist in Abb. 17 dargestellt. Die erwartete starke frequenzabhängige Dämpfung des Stoffsystems ist klar zu erkennen. In der initialen Phase des Experiments bis ca. Minute 20 fand keine Belagsbildung statt, da durch die Verweilzeit im Reaktor die Reaktion in der Messzelle erst zeitversetzt beginnt. Hier zeigen die Frequenzanteile der Rückwandreflexion zwischen 2 MHz und 5 MHz die höchste Amplitude, während die Frequenzanteile von 7 MHz und mehr kaum noch über dem Grundrauschen der Messelektronik bei ca. -90 dBV liegen. Die Analyse der Dämpfung hinsichtlich der Belagsdetektion wurde deshalb im Frequenzbereich zwischen 2 MHz und 5 MHz durchgeführt.

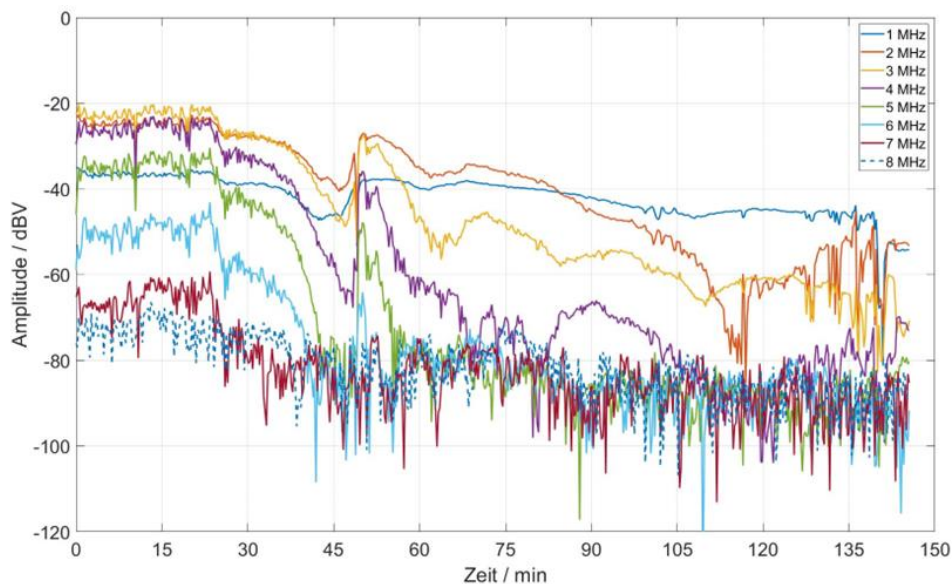


Abb. 17 Zeitlicher Verlauf der gemessenen Amplitude der Rückwandreflexion für bestimmte Frequenzanteile während eines Experiments am Stoffsystem von WACKER

Für diesen Frequenzbereich zeigte sich allerdings während der Belagswachstumsphasen zwischen ca. 30 Minuten und 45 Minuten sowie zwischen ca. 50 Minuten und 75 Minuten, dass der entstehende Belag wiederum eine noch stärker frequenzabhängige Dämpfung als das ursprüngliche Medium aufweist. Dies ist daran zu erkennen, dass die Abnahme der Amplitude für die höheren Frequenzen im relevanten Frequenzbereich (d. h. 4 MHz und 5 MHz) stärker ausfällt als für die geringeren Frequenzen.

Das Rauschen in den zeitabhängigen Messungen ist merklich größer als bei den Experimenten mit dem Stoffsystem von COVESTRO (siehe hierzu Abschlussbericht von KROHNE, RUBEST oder COVESTRO). Eine mögliche Bestimmung der Belagsdicke anhand der Dämpfung konnte mit dieser Methode demnach beim Stoffsystem von WACKER weniger präzise als für das Stoffsystem von COVESTRO erfolgen.

Darüber hinaus wurde am Stoffsystem von WACKER mit fortschreitender Dauer des Belagswachstums das Entstehen eines zusätzlichen kleinen Echopulses vor dem Echo der Rückwand beobachtet werden. Dieser neue Puls entstand beim Übergang der Ultraschallwellen vom Fluid in die Belagsoberfläche. In diesem Puls liegt die Ursache für die unerwartete Zunahme der Amplitude für die Frequenzen von 2 MHz und 3 MHz zum Zeitpunkt von ca. 70 Minuten, die für alle anderen Frequenzanteile nicht beobachtet werden konnte. Um Fehlinterpretationen zu vermeiden, mussten neue Auswerte-Algorithmen für das Stoffsystem von WACKER entwickelt werden.

Die Pulsform der Rückwandreflexionen weist große Ähnlichkeit zu einem gaußförmigen Puls auf, weshalb der Auswerte-Algorithmus für das Stoffsystem von WACKER auf Basis einer Anpassung an parametrisierbare gaußförmige entwickelt wurde. Aus dem Ergebnis des besten Fit für eine Messung werden bei dieser Methode die Amplitude, die Mittenposition des Pulses sowie dessen Breite extrahiert. Diese Parameter wurden dann anstatt der mit den bisherigen Methoden ermittelten Pulsposition und Amplitudenhöhe verwendet und ihr zeitlicher Verlauf zur Bestimmung des Belagswachstums analysiert.

Der Auswerte-Algorithmus wurde durch ein simuliertes Szenario mit zwei sich verändernden Pulsen und überlagertem starkem Rauschen getestet (vgl. Abb. 18). Die erwarteten Werte konnten durch den Auswerte-Algorithmus gut reproduziert werden. Vor allem die beiden Parameter Amplitude und Pulsposition, die für die Beobachtung des entstehenden Belags relevant sind, konnten präzise ermittelt werden. Daher wurde festgestellt, dass die neue Auswertungsmethodik robuster gegen die im Stoffsystem von WACKER auftretenden Dämpfungen und Störungen ist.

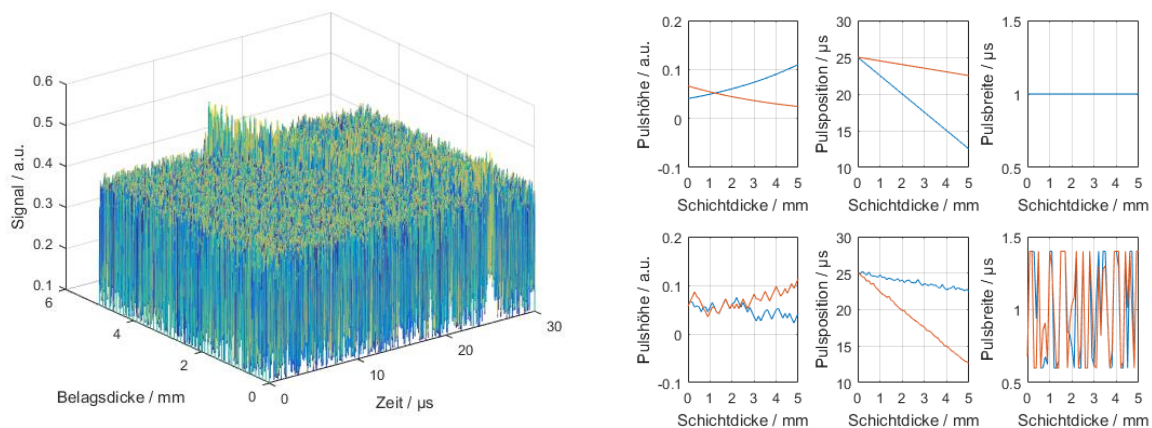


Abb. 18 Eingabe-Vektoren eines verrauschten künstlichen Reflexionssignals (links) und Eingabewerte (rechts oben) sowie mit Hilfe des Auswerte-Algorithmus daraus extrahierte Ergebnisse (rechts unten).

Mit dem entwickelten Algorithmus wurden vorhandene Datensätze erneut analysiert. Die Ergebnisse dieser Analyse zeigen deutlich weniger rauschbehafteten Kurvenverläufen und ermöglichen eine qualitative Auswertung von Belagsexperimenten (Abb. 19). Ebenfalls unterstützt das Erkennen von zwei Pulsen die Identifikation von gebildeten Belägen. Die quantitative Auswertung bleibt herausfordernd.

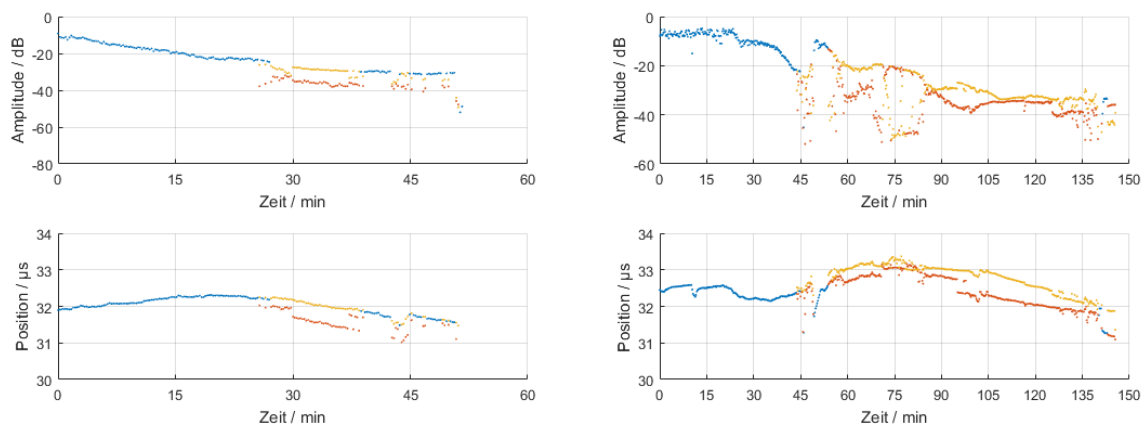


Abb. 19 Zeitlicher Verlauf der gemessenen Rückwandreflexion während eines Experiments am Stoffsystem von WACKER. Dargestellt sind die mit dem verbesserten Auswerte-Algorithmus bestimmten Werte für Pulsamplitude und Pulsposition. Blaue Datenpunkte repräsentieren einen Fit für einen Puls, gelbe und rote Punkte repräsentieren einen Fit für zwei benachbarte Pulse. Dabei steht der rote Datenpunkt jeweils immer für den vorlaufenden Puls, d. h. das Echo der Belagsoberfläche.

Weitere Optimierung der Polymerisationsexperimente hinsichtlich einer verbesserten Reproduzierbarkeit konnten nachfolgend durch Messungen mit der Ultraschallzelle begleitet und durch den neuen Auswertealgorithmus analysiert werden. Abb. 20 zeigt einen solchen zeitlichen Verlauf der mit Hilfe des Algorithmus bestimmten Werte für Amplitude und Position der

Rückwandreflektion für die Experimente Nr. 5 und Nr. 6. Die ausgewählten Experimente wurden mit exakt gleichen Rezepturparametern durchgeführt und lediglich nach verschiedenen Versuchslaufzeiten beendet. Die Kurvenverläufe zeigen eine gute Reproduzierbarkeit der Polymerisation, welche an der guten Übereinstimmung der Amplitudenverläufe festgemacht werden kann. Aber auch der nahezu parallele Verlauf der Kurven für die Position der Rückwandreflektion belegt die gute Reproduzierbarkeit. Der Offset in diesen Kurven lässt sich hauptsächlich durch geringe abweichende mechanische Abstände in der Messzelle V2 aufgrund der mehrfachen Öffnung und Wiederverschraubung der Zelle zwischen den Experimenten erklären.

Die Kurvenverläufe aus Abb. 20 zeigen darüber hinaus auch sehr deutlich, warum im Stoffsystem von WACKER nur die Amplitude der Rückwandreflektion bzw. deren Dämpfung und nicht die Position der Rückwandreflektion und die daraus abgeleitete mittlere Schallgeschwindigkeit zur Beobachtung eines Belagswachstums verwendet werden konnte. Während die Kurvenverläufe der Amplitude eine eindeutige Korrelation zwischen Belag und gemessenen Werten zulassen, sind die Kurvenverläufe der Position nicht eindeutig und verhindern eine solche Korrelation.

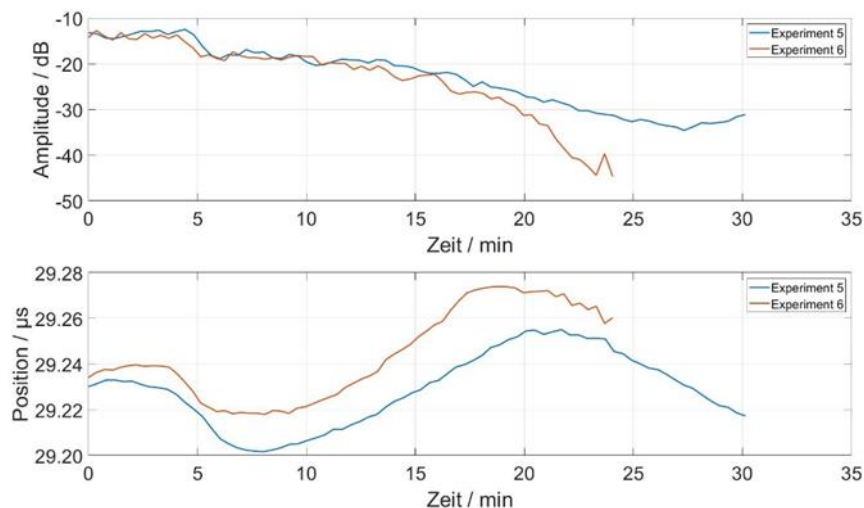


Abb. 20 Zeitlicher Verlauf der mit dem verbesserten Auswertalgorithmus bestimmten Amplitude und Position der bei den Experimenten 5, und 6 vom 09.03.2022 an der Universität Hamburg gemessenen Rückwandreflektion der Messzelle V2.1

Die Versuchslaufzeiten waren durch geometrische Faktoren der Messzelle V2.1 und die Geschwindigkeit der Belagsbildung auf Laufzeiten von 60 min limitiert. Darüber hinaus traten kritische Verstopfungen der Messzelle, nicht aber der HSR Versuchsanlage auf. Daher wurde eine finale Adaption der Messzelle auf eine Version V3.1 realisiert, die im COVESTRO System deutlich reduzierte Belagsbildungsgeschwindigkeiten zeigen konnte. Die Fertigstellung der an das Stoffsystem von WACKER adaptierten Version der Messzelle V3.1 war im Mai 2022 abgeschlossen.



Abb. 21 Fertiggestellte und montierte an das Stoffsystem von WACKER angepasste Messzelle V3.1

Die finale Version der Messzelle weist einen Durchmesser des Innenraums von 16 mm und eine Höhe von maximal 10 mm auf und ist somit deutlich kleiner als der Innenraum von Messzelle V2.1 (Abb. 21). Zusätzlich wurde die Messzelle V3.1 in der Messezellenhöhe variabel designt, sodass eine Höhe von 5 mm, 7.5 mm oder 10 mm eingestellt werden kann. Auch diese Messzelle wurde an den Projektpartner ITMC-UH übergeben. In ersten Messungen mit der Zelle konnte gezeigt werden, dass eine Höhe von 7.5 mm Belag in proportionaler Menge zu der im eingesetzten Reaktor gravimetrisch bestimmten bildet. In mehreren Versuchsreihen zwischen Juli und November 2022 wurde die Funktionalität der Messzelle V3.1 an der Versuchsanlage des Projektpartners ITMC-UH nachgewiesen. Dabei wurde eine geringere Belagswachstumsrate als bei der Messzelle V2.1 beobachtet, wodurch auch längere Versuchslaufzeiten bis zu 2 Stunden realisiert werden konnten. Zusätzlich wurde durch die verbesserte Wiederholbarkeit der Messungen weitere Eigenschaften des Stoffsystems analysiert.

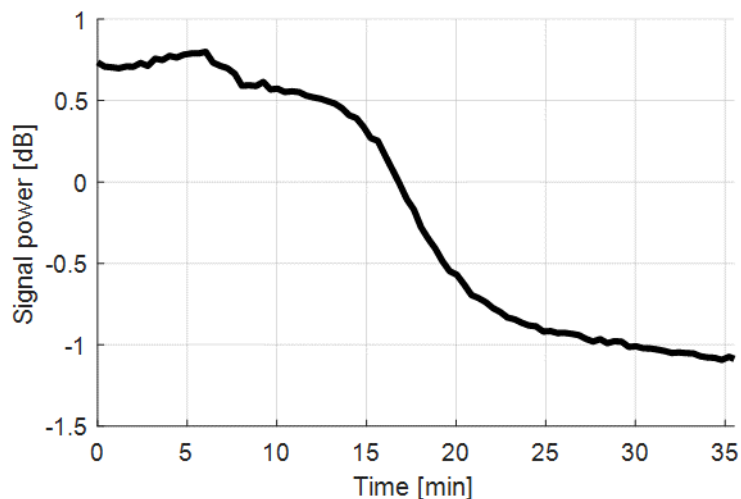


Abb. 22 Signalleistung der Einkopplungsreflexion über die Versuchslaufzeit.

Bei der angepassten Messzelle V3.1 befindet sich der strömungsreduzierte Bereich direkt an der Einkopplungsstelle des Ultraschallwandlers, was dazu führt, dass der Belag zuerst dort anwächst. Die reflektierte Signalenergie am Übergang vom Einkoppler in die Flüssigkeit ist in Abb. 22 als Funktion der Versuchslaufzeit dargestellt. Es ist deutlich zu erkennen, dass die

reflektierte Signalenergie zu Beginn des Experiments konstant ist. Ab einer Zeit von 14 Minuten nimmt diese deutlich ab, was bedeutet, dass mehr Energie in das Sensorelement eingekoppelt wird. Dies deutet auf eine Veränderung des Materialsystems an der Einkopplungsstelle hin. Der Verlauf zeigt ab 25 Minuten einen nahezu konstanten Verlauf, dies weist darauf hin, dass die gesamte Koppelfläche nun mit Belag bedeckt ist (vgl. Abb. 23). Die akustische Impedanz des Belags ist höher als die der Flüssigkeit, wodurch dieser näher an der akustischen Impedanz des PEEK liegt und somit mehr Energie in die Messzelle eingekoppelt wird.

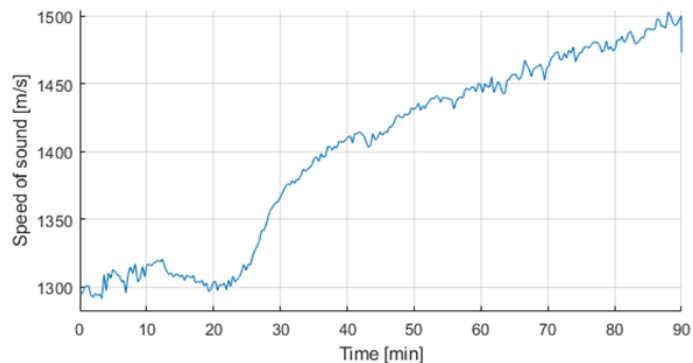
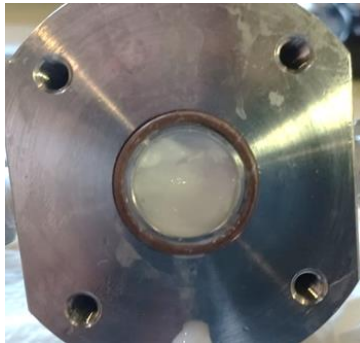


Abb. 23 Entstandener Belag in der Messzelle V3.1 und Verlauf der mittleren Schallgeschwindigkeit über ein 90 min dauernden Versuch

Die Auswertung der mittleren Schallgeschwindigkeit in der Messzelle V3.1 weist in Gegensatz zur Messzelle V2.1 eine große Änderung bei längeren Versuchslaufzeiten auf. Da hier eine geringere Messzellenhöhe gewählt wurde, ist der Einfluss von Änderungen des Feststoffanteils geringer als die Auswirkung des Belags auf die mittlere Schallgeschwindigkeit. Wie bereits erläutert, ist eine Abschätzung der Belagsmenge auf Basis der mittleren Schallgeschwindigkeit sehr ungenau. Trotzdem könnte die mittlere Schallgeschwindigkeit für eine Grenzwert-Abschätzung durchaus verwendet werden. Somit könnten im Betrieb Zeitpunkte bestimmt werden, zu denen mit einer Reinigung des Systems begonnen werden sollte. Entsprechende Grenzwerte müssten jedoch im Vorfeld durch eine Vielzahl von Experimenten ermittelt werden.

AP 2 Quantitatives Monitoring von Belagsbildungsvorgängen in spez. Zellen und Reaktoren der Firmenbeispiele

Das Arbeitstakte AP 2 hatte zum Ziel, die Entstehung von Belägen in den entwickelten Versuchsanlagen unter Einsatz geeigneter Messtechnik (AP 2.1, AP 2.2) experimentell zugänglich zu machen und die entstandenen Beläge zu quantifizieren (AP 2.3).

UNIER

Zur Untersuchung der quantitativen Bestimmbarkeit der Belagsmenge im Reaktor mittels Körperschallmessungen, wurde eine Reihe von Messreihen an einem im Vergleich zur ersten Untersuchung leicht veränderten Prüfstand von WACKER durchgeführt. Die Messungen erfolgten hierbei stets mittels des autonomen Messsystems. Die Messungen erfolgten ohne zusätzliche Anregung des Systems (bspw. mittels Impulshammer) wodurch die Auswertungen stets auf Basis aufbereiteter Messwerte (vor allem Rauschreduktion) durchgeführt wurden. Insgesamt konnten Messreihen zu über einem Dutzend Versuchsdurchläufen erfasst werden.

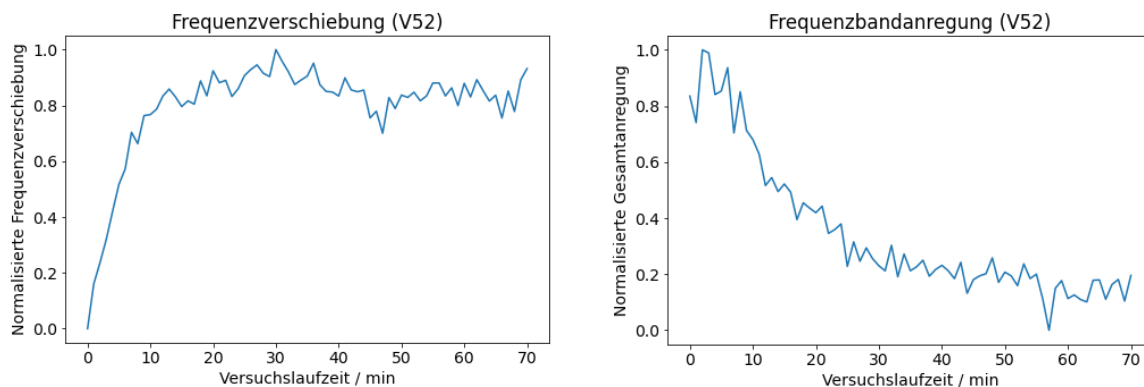


Abb. 24 Dominante Frequenzverschiebung (links) und Bandanregung (rechts) über Versuchslaufzeit

In den erfassten Messdaten konnten Kriterien herausgearbeitet werden, welche über alle Versuche hinweg immer wieder in gleicher Weise Veränderungen im Resonanzspektrum über die Versuchslaufzeit aufwiesen. Zwei zeitliche Verläufe derartiger Kriterien sind exemplarisch in Abb. 24 dargestellt. Das Kriterium auf der linken Seite der Abbildung weist hierbei vor allem Veränderungen zu Beginn der Versuchsdauer auf, das rechte Kriterium verändert sich eher gleichbleibend über die volle Versuchsdauer. Verbindet man die so erhaltenen Veränderungen mit Messreihen von WACKER, in welchen unter identischen Versuchsbedingungen die Versuchsläufe nach unterschiedlichen Laufzeiten abgebrochen und die Belagsmassen bestimmt wurden, so zeigen sich die dargestellten Kurven als mögliche Indikatoren für den Beginn von Belägen (Erreichen des Plateaus der linken Kurve) bzw. der Masse des Belags (rechte Kurve).

Die Ergebnisse zeigen, dass eine genaue Massenbestimmung mittels Körperschallmessungen mit Herausforderungen verbunden ist. Während sich über die Versuchslaufzeit verändernde Kriterien einfach finden lassen, ist die Bestimmung der zugehörigen Belagsmassen für eine

Kalibrierung der Veränderung zur Belagsmenge experimentell sehr aufwendig. Da die Körperschallmesstechnik auf den Schwingeneigenschaften des Gesamtsystems basiert muss eine entsprechende Kalibrierung für jeden Einsatzort erneut durchgeführt werden.

TUBS

In AP 2 wurde die entwickelte Messtechnik an den verschiedenen Versuchsaapparaturen für die Untersuchung der Belagsbildungsvorgänge verwendet.

An der TUBS wurden Belagsbildungsversuche im SK mit der integrierten Messtechnik durchgeführt. Dabei wurden zunächst experimentelle Bedingungen identifiziert, unter denen Belagsbildung auftritt und messtechnisch im Rahmen des zuvor identifizierten Messfensters erfassbar ist. Anschließend wurden verschiedene prozesstechnische sowie apparative Parameter auf deren belagsvermeidenden Einfluss untersucht. Die TUBS wurde hierbei eng vom CeMOS insbesondere für die Auswertung des Messsignals, sowie der Optimierung des Messaufbaus unterstützt. Im Team Emulsion wurde das Modellstoffsyste in aufsteigender Komplexität subsumiert (System 1: ausreagiertes „totes“ Polymer, System 2 ausreagiertes „totes“ Polymer + Initiator, System 3: ausreagiertes „totes“ Polymer + Initiator + Anquellen mit Monomer, System 4: vollreaktives System: Monomer + Initiator), wobei an der TUBS die meisten Untersuchungen am System 1, sowie einige Untersuchungen mit den Systemen 2 und 3 durchgeführt wurden.

Hierzu konnten an der TUBS erfolgreich Ergebnisse hinsichtlich folgender Einflussparameter erzielt werden:

- Einfluss der Eduktzusammensetzung
- Einfluss des Feststoffgehalts
- Einfluss der Temperatur
- Einfluss des Reaktionsverlaufs
- Einfluss der Oberfläche

Den größten Einfluss auf die Belagsbildung zeigt der Feststoffgehalt. Eine Erhöhung des Feststoffgehalts führte zu einer deutlich verstärkten Belagsbildung. Ein erhöhter Feststoffgehalt führt zu einem größeren Konzentrationsunterschied zwischen der Bulkphase und der Edelstahloberfläche, sowie eine Erhöhung der Viskosität der Bulkphase, was die vermehrte Belagsbildung erklärt.

Einen weiteren erheblichen Einfluss hatte die Temperaturdifferenz zwischen der Bulkphase und der Wand. Hierbei stellte sich heraus, dass eine Erhöhung der treibenden Temperaturdifferenz zu einer erhöhten Belagsbildung führt, was mit einer zunehmenden Thermophorese begründet wird.

Einen eher untergeordneten Einfluss hat die Eduktzusammensetzung. Eine Erhöhung des Vinylacetatanteils in Bezug auf die Gesamtmonomermenge sowie eine Erhöhung des Emulgatoranteils in Bezug auf die Gesamtmonomermenge führt lediglich zu einer geringen Erhöhung der Belagsbildung.

Die Untersuchung des Reaktionsverlaufs anhand der verschiedenen Systeme 1-3 zeigt eine steigende Belagsbildung mit steigender Komplexität. Den größten Einfluss hat hierbei das Monomer.

Als Beschichtungen wurde eine PEK, eine DLC und eine Sol-Gel-Beschichtung (bereitgestellt von Ehrfeld Mikrotechnik) eingesetzt. Eine Charakterisierung der Oberflächeneigenschaften erfolgte durch die Uni Paderborn und ist im Abschlussbericht der Firma Ehrfeld Mikrotechnik zu finden. Die untersuchten Oberflächenbeschichtungen zeigen keinen Einfluss auf die Belagsbildung. Die unterschiedlichen geprüften Beschichtungen zeigen keine statistisch signifikante Verbesserung in Bezug auf die gemessenen Belagsmassen. Eine Beschichtung führt für das Stoffsystem WACKER zu keiner Verminderung der Belagsbildung. Eine Reduktion der Oberflächenrauheit hingegen führt zu einer Reduktion der Belagsbildung. Untersucht wurde eine plasmapolierte und eine elektropolierte Oberfläche, wobei durch die Elektropolitur eine deutlich größere Reduktion der Rauheit erzielt werden konnte. Hinsichtlich der Belagsbildung konnte nur mit der elektropolierten Oberfläche eine Reduktion der Belagsbildung erzielt werden.

Die Untersuchung einer Reaktivbeschichtung, hergestellt bzw. aufgetragen von WACKER, führte zu einer deutlichen Reduktion der Belagsbildung. Die Reaktivbeschichtung sollte dazu dienen, freien Radikale während der Emulsionspolymerisation an der Reaktoroberfläche zu binden und damit eine durch Oberflächenpolymerisation induzierte Belagsbildung zu unterdrücken. Damit konnte das Reaktionsfouling als weiterer Foulingmechanismus (neben dem Partikelfouling) für das Ablagerungsverhalten während der Emulsionspolymerisation identifiziert werden.

WACKER

Für die Durchführung von Belagsbildungsexperimenten wurde eine Versuchsanlage konzipiert und gebaut, die im Output deutlich größer als die bei ITMC-UH eingesetzte Versuchsanlage (HSR) angelegt war. Einfache Zirkulationsexperimente mit fertigen Polymerdispersionen wurden zunächst in einer 1-moduligen Versuchsanlage (ContiplantPILOT Mischer Wärmetauscher, Form G, L = 1 m, Di = 36.0; Mischer CSE-X/4, ca. 1 L Reaktortvolumen, Firma Fluitec, Neftenbach CH) durchgeführt. Polymerisationsexperimente zur ab-initio Emulsionspolymerisation oder Saatpolymerisation wurden in der im Laufe des Projekts auf 3 Reaktormodule erweiterten Contiplant Versuchsanlage (gleiche Modulbaureihe) mit einem vergrößerten Reaktortvolumen durchgeführt. Die Voremulsion wurde über eine Schlauchquetschpumpe (Fa. Prominent, Typ Dulcoflex DFXa) mit Dosierströmen zwischen 8 und 16 kg/h in den Reaktor gefördert. Dabei wurde Reaktormodul 1 als Aufheizstrecke zur Einstellung der Starttemperatur genutzt. Die tatsächliche Reaktion wurde in den Modulen 2 und 3 durchgeführt. Der Massenstrom, der in das Modul 1 geförderten Voremulsion wurde über ein Coriolis-Durchflussmessgerät (Fa. Endress + Hauser, Proline Promass A 200) erfasst. Der im Verlauf der Vorarbeiten untersuchte optimierte Initialmischer (Coax-Vormischer Fa. Fluitec) wurde zur Dosierung von Initiatorlösung in den Aufbau integriert.

Untersuchungen zur vollständigen Emulsionspolymerisation (System 4) bestätigen die von TUBS in reduzierter Komplexität des Stoffsystems und vereinfachtem Anlagenaufbau gefundenen Befunde. Mit steigendem Monomeranteil in der Voremulsion und damit höheren resultierenden Feststoffgehalt des Produktes steigt auch die Neigung zur Bildung von Belägen im System. Die Polymerisation erreicht trotz längerer Versuchslaufzeiten keinen stationären Zustand. Die Instationarität des Prozesses lässt sich an verschiedenen Parametern belegen. Zum

einen zeigen axial entlang der Reaktorachse in der Reaktionsmasse durchgeführte Temperaturmessungen, dass lokal keine stabilen Innentemperaturen erreicht werden (vgl. Abb. 25). Weiter nehmen die Monomerumsätze am Rektorausgang von Modul 2 mit der Laufzeit des Experiments ab, insbesondere für lange Laufzeiten von > 2 h. Die Abnahme der Umsätze lässt sich durch das infolge von aufwachsenden Belägen verkleinerte effektive Reaktorvolumen erklären. Bestätigt wurden die Vermutungen durch Verweilzeitmessungen vor und nach einem Belagsexperiment, die belegen konnten, dass das verfügbare effektive Reaktorvolumen auf ca. 50% des ursprünglichen Volumens reduziert war. Entsprechend verkürzt sich die Verweilzeit der Reaktionsmasse im Reaktor und der erreichte Monomerumsatz sinkt ab. Die Beobachtung abnehmender Verweilzeiten ist für alle Experimente zur Emulsionspolymerisation zu finden und deutet bereits an, dass ein längerfristiger Betrieb der Anlage auf diese Weise unmöglich wird.

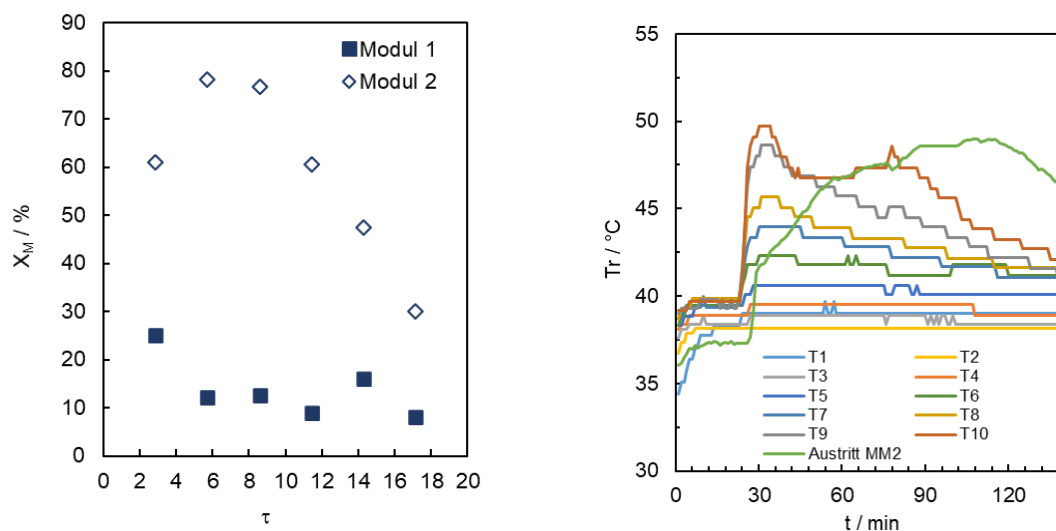


Abb. 25 Monomerumsatz als Funktion der mittleren Verweilzeit in den Reaktormodulen 1 und 2 für 0.2 mmol/mol Initiator zu Monomer-Verhältnis mit eingestellter Manteltemperatur (T_j) von 40°C und 25 m% Monomeranteil. bei einer mittleren Verweilzeit von 7.5 min (links). Temperaturen in Modul 1 (T1-10) und Auslauftemperatur Modul 2 für das gleiche Experiment (rechts).

Im direkten Vergleich zeigen fertige Dispersionen (keine Reaktion) ohne Umsetzung von Monomer unter gleichen Bedingungen nahezu vernachlässigbare Belagsmassen. Für eine Emulsion mit 25 m% Monomeranteil wurden im Vergleich zu einer Dispersion ($D[4,3] = 1 \mu\text{m}$) mit einem Feststoffanteil von 25 m% für die Polymerisation der Emulsion 210 g Belagsmasse (2 h), für die Dispersion nur 0.4 g Belag (3 h) bestimmt. Damit wäre ein starker Indikator gegeben, dass die Reaktion selbst, der Umsatz von Monomer, einen beträchtlichen Einfluss auf die Bildung von Belägen im Stoffsystem hat und das reine partikuläre Fouling einen nur geringen Beitrag leistet. Dabei ist zu berücksichtigen, dass die fertige Dispersion kolloidal stabil ist und keine Änderungen in der Partikelanzahl zeigt. Für die Reaktion gilt dies nicht, hier sind alle Prozesse von Partikelentstehung bis Koaleszenz gegeben und können einen nicht klar unterscheidbaren Beitrag zur Belagsbildung leisten.

Untersuchungen zur Geschwindigkeit der Belagsbildung, auch für eine Betrachtung zur Umsetzbarkeit einer Pilotierung wurden im letzten Projektjahr vervollständigt. Experimente mit gezielt variabler Laufzeit aber identischen Rezeptur und Prozessparametern zeigen, dass die zeitliche Zunahme der Belagsmasse eine Initialphase ohne signifikanten Zuwachs bis 30 min Laufzeit durchläuft (vgl. Abb. 18). Über die weitere Laufzeit steigt die Bildungsgeschwindigkeit mit hoher Rate an und erreicht nach 2 h Laufzeit ein Plateau. Die Auswertung von experimentell bestimmten Belagsmassen über der Versuchslaufzeit zeigt einen annähernd linearen Anstieg. Unterhalb von 30 min sind die Belagsmassen mit den entwickelten Verfahren schwer bis nicht zu quantifizieren.

Eine vergleichende Betrachtung von Experimenten unter annähernd gleichen Bedingungen, für die im Stoffsystem Emulsion untersuchten Versuchsanlagen Halbschalenreaktor (HSR, 20°C) und Contiplant (CP, 40°C) zeigt ein sehr vergleichbares Verhalten der Massenzunahme über der Versuchslaufzeit (vgl. Abb. 26). Die Überlagerung mit Ergebnissen einer begleitenden Körperschallmessung deutet ein mögliches, sensitives Messfenster an. Die aufgetragene normierte Frequenzverschiebung zeigt besonders deutliche Änderungen in dem Zeitbereich der Polymerisation, in dem keine Belagsmassen aus Reinigungen zur Verfügung stehen. Im weiteren Verlauf der Laufzeit ist die Frequenzverschiebung nicht sensitiv und schwankt um einen normierten Wert von ~ 0.8 . Die bisherigen Ergebnisse legen nahe, dass die Körperschallmessung besonders für die Früherkennung von Belägen im Reaktor geeignet sein könnte, während die Beläge ab einem kritischen Wert keine Änderungen im Frequenzspektrum mehr zulassen.

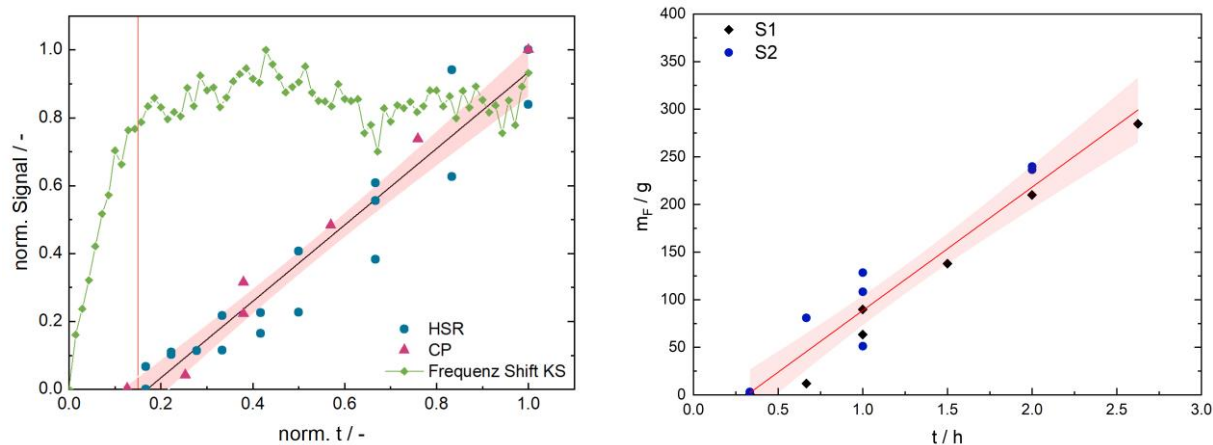


Abb. 26 Links: Zeitliche Entwicklung von normierten Belagsmassen im Polymerisations-experiment (T_j: HSR = 20°C, CP = 40°C). Rechts: Belagsmassen pro Zeit in einer Polymerisation (25 m% VAc, T_j = 40°C; [I] = 0.2 mmol/mol, MRT = 7.1 min)

ITMC-UH

An der ITMC-UH wurde die Belagsbildung im Halbschalenreaktor (HSR) und in 3D-gedruckten Reaktoren untersucht und quantifiziert. Es wurden Reaktionen mit dem vollreaktiven System (System 4) sowie Versuche mit ausreagiertem Polymer (System 1) durchgeführt.

Für ausreagierte Dispersionen wurden im HSR als wesentliche Einflussfaktoren auf die Belagsbildung der Festkörpergehalt und die Temperatur ermittelt. Es ist eine Temperaturdifferenz zwischen Dispersion und untersuchter Belagsfläche nötig, damit eine Belagsbildung auftritt. Je höher die Temperaturdifferenz ist, desto stärker ist die Belagsbildung. Zudem erhöht sich die Belagsmenge mit zunehmendem Festkörpergehalt der Dispersion.

Bei vollreaktiven Systemen wurden Temperatur, Initiator- und Emulgatorgehalt, Comonomer-Zusammensetzung, Verweilzeit und Gesamtmonomeranteil als Einflussgrößen der Belagsbildung ermittelt. Temperatur, Initiator und Emulgatoreinflüsse gehen dabei einher mit einer Steigerung des Reaktionsumsatzes, sodass diese Faktoren mittelbar die Belagsbildung beeinflussen und der Umsatz einen direkten Einfluss auf die Belagsbildung hat. Verweilzeit und Gesamtmonomeranteil haben darüber hinaus einen weiteren Einfluss auf die Belagsmassen, da durch diese Faktoren die erhaltene Gesamtmasse an Polymer und somit die Belagsmasse beeinflusst wird. Beispielsweise führt eine Erhöhung des Gesamtmonomeranteils zu einer Verringerung des Reaktionsumsatzes, jedoch trotzdem zu einer Steigerung der Belagsmassen. Einen weiteren Einfluss hat die Comonomer-Zusammensetzung, je mehr Vinylacetat im Polymer enthalten ist, desto mehr Belag wird gebildet.

AP 3 Modellhafte Beschreibung von Belagsbildungsvorgängen

In AP 3 stand die modellhafte Beschreibung von Belagsbildungsprozessen über messdatenbasierte Modelle (AP 3.1), die Weiterentwicklung von kinetischen Modellen (AP 3.2) im Vordergrund.

TUBS

In AP 3 wurde die Belagsbildung mit Hilfe der in AP 2 erzielten Ergebnisse der Belagsbildungsversuche modellhaft beschrieben

An der TUBS wurde ein Abgleich der lokal und integral ermittelten Messdaten durchgeführt. Die Erfassung der lokalen Messdaten erfolgte mit der Stabsonde sowie eine Bestimmung der Schichthöhe mit Hilfe eines Digitalmikroskops. Die integrale Messdatenerfassung erfolgte gravimetrisch. Hierbei wurde eine Diskrepanz zwischen den lokalen und integralen Messdaten festgestellt, welche anhand der ungleichmäßigen Belagsverteilung auf der Oberfläche begründet werden konnte. Eine einfache Skalierung der lokalen Messgröße auf den gesamten Reaktor (HSR/ CP) war damit nicht möglich. Um von der lokalen Messgröße hochskalieren zu können, wären Kenntnisse über die Foulingtopographie notwendig. Alternativ wäre es möglich, an ausreichend vielen und foulingrelevanten Position zu messen.

Für die modellhafte Beschreibung der Belagsbildungsvorgänge konnten mit Hilfe der in AP 2 durchgeführten Belagsbildungsversuche foulingrelevante Parameter identifiziert werden. Diese

Kenntnisse wurden für die Identifizierung von Foulingmechanismen herangezogen. Der große Einfluss des Feststoffgehalts und das verstärkte Belagsaufkommen bei einem hohen Feststoffgehalt weisen auf den Mechanismus des Partikelfouling hin. Die Untersuchungen mit der Reaktivbeschichtung zeigten das Reaktionsfouling als zweiten Foulingmechanismus auf. Der Einfluss der Temperatur konnte Auskunft über den Transportmechanismus geben, wobei die Thermophorese als eine wirkende Triebkraft identifiziert wurde.

WACKER

Zur Beschreibung und Erkennung von fouling-relevanten Zuständen, die während der Polymerisation auftreten können, ist tiefergehendes mechanistisches Verständnis des Stoffsystems und insbesondere von Partikelbildungs- und Koaleszenzprozessen erforderlich. Daher war es in AP 3 Ziel ein kinetisches Modell der Emulsionspolymerisation auf Grundlage publizierter Arbeiten³⁶ zu implementieren und um Aspekte der Partikelbildung, Verteilung von Schutzkolloid auf Polymer- und Wasserphase sowie Viskositäten der Reaktionsmasse zu erweitern. Das untersuchte Stoffsystem aus Vinylacetat (VAc) und Vinylneodecanoat (VERSA® 10), stabilisiert mit einem polymeren Schutzkolloid (Polyvinylalkohol) stellt einen Spezialfall der Emulsionspolymerisation dar und bringt mit dem Schutzkolloid weitere Komplexität in die Modellierung. Das untersuchte System hat industriell hohe Relevanz.

Die wesentlichen Fortschritte in der Entwicklung des kinetischen Modells bestehen wesentlich in der Verbesserung der Beschreibung von Phasengleichgewichten, der neu implementierten Bilanzierung von freiem und adsorbiertem Schutzkolloid und der Berücksichtigung von Koagulationsprozessen in der Partikelbilanz. In der Betrachtung der Phasengleichgewichte wurden eine Rückkopplung zu den simulierten mittleren Partikelgrößen geschaffen und so die Austauschoberfläche zwischen Partikelphase und Wasserphase in den Phasenübergängen berücksichtigt. Dieser Schritt sorgt für mehr Stabilität der Rechnungen und harmonischere Übergänge bei z.B. Verschwinden der Monomertropfenphase. Neben dem einfacheren Partitioning Modell auf Basis von statischen Verteilungskoeffizienten zur Beschreibung der zeitabhängigen Verteilung von Monomer auf die drei Hauptphasen der Polymerisation konnte auch ein fortgeschritteneres PC-SAFT Modell für die Berechnung der Phasenzusammensetzungen entwickelt und implementiert werden. Die Berechnung der Phasenzusammensetzungen erfolgt dabei in Multiflash® (KBC Advanced Technologies plc) und wird in die Simulationssoftware für die kinetische Modellierung Predici (Dr. Michael Wulkow Computing in Technology GmbH) übergeben.

Durch Entwicklung eines Teilmodells zur Bilanzierung des Schutzkolloid und dessen Berücksichtigung in der Stabilisierung von Partikeln bzw. in Partikelagglomerationsprozessen wurden entscheidende Modellerweiterungen realisiert. Die Validierung durch experimentelle Datensätze zeigt, dass das kinetische Modell in der Lage ist, die Verläufe von Festgehalt und auch mittleren Partikelgrößen in guter Näherung vorherzusagen (Abb. 27). Das Adsorptionsmodelle für das Schutzkolloid bedarf weiterer Optimierung, da der Einfluss des Schutzkolloids auf die Partikelgröße im kinetischen Modell noch überschätzt wird.

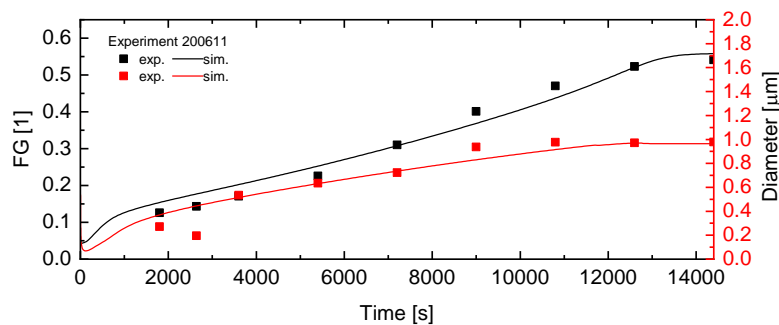


Abb. 27 Validierung von Simulationsergebnissen (Linie) mit experimentellen Daten (Symbole) aus Semibatch Polymerisationen.

Neben dem kinetischen Modell wurden Arbeiten zur Erstellung von empirischen rheologischen Modellen durchgeführt, die in der Lage sind, die in-Process Viskositäten als Funktion der Scherraten und des Anteils an Polymer im System zu beschreiben. Dazu wurden umfangreiche experimentelle Daten aus Polymerisationsreaktionen aus unterschiedlichen Zuständen der Reaktion erhoben und in zwei rheologische Modelle parametrisiert. Zum Einsatz kamen das Cross- und das Carreau-Modell, wobei das Cross-Modell wegen einer Diskontinuität im Grenzbereich stark veränderlicher Partikelanzahlen segmentiert werden musste. Dennoch sagen beide Modelle für das Stoffsystem starke Änderungen der Viskosität, insbesondere der statischen Viskositäten bei sehr kleinen Scherraten für einen charakteristischen Umsatzbereich vorher (Abb. 28). Dieser Umsatzbereich, bzw. Festgehaltsbereich, fällt mit einem Bereich hoher Dynamik in der Partikelanzahlkonzentration und Partikelgröße zusammen. Die Nullscherviskosität nimmt überraschend um mehrere Größenordnungen zu. Spätere CFD-Rechnungen mit dem rheologischen Modell zeigten für ein Reaktormodul mit statischem Mischer (CSE-X/4, Fa. Flu-itec) das Auftreten von Zonen niedriger Scherraten und entsprechend hohen Viskositäten (Abb. 28). Die qualitativen Ergebnisse der CFD-Rechnungen waren in guter Näherung zu experimentell gefundenen Orten, an denen Beläge auftraten.

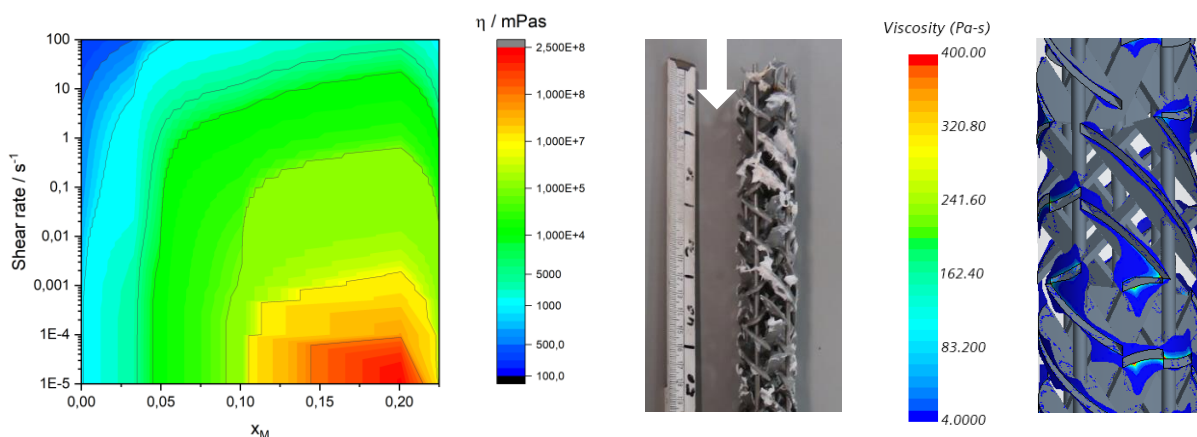


Abb. 28 Links: Ausschnitt von Viskositätsdaten abgestopppter Emulsionspolymerisate von VAc/Versa® 10 im Umsatzbereich $0 \leq x_M \leq 0,225$ ($T= 25 \text{ }^{\circ}\text{C}$). Rechts: Zonen, in denen eine Limit-Viskosität von 4 000 mPa s (willkürlich gewählt) überschritten wird im Vergleich zum Ergebnis eines Belagsexperiments.

ITMC-UH

Aus den in AP2 durchgeführten Experimenten wurden die Einflussfaktoren der Belagsbildung bei der vollreaktiven Emulsionspolymerisation ermittelt. Hierbei konnten für die Faktoren Temperatur, Initiator- und Emulgatorkonzentration sowie Monomierzusammensetzung signifikante Korrelationen zwischen den gewählten Parametern und dem detektierten Belag ermittelt werden. Aus diesen wurde ein datengestütztes Vorhersagemodell zur Abschätzung von Belägen im untersuchten Rezepturfenster entwickelt. Dieses Modell berücksichtigt dabei die Faktoren Temperatur, Initiator- und Emulgatorkonzentration in einem Umsatzterm, da diese mittelbar über den Umsatz die Belagsbildung beeinflussen, während die Monomierzusammensetzung einen unmittelbaren Einfluss aufweist und somit in einem zweiten Term berücksichtigt wird. Eine Untersuchung der Übertragbarkeit des Modells auf andere Maßstäbe sowie andere Rezepturen steht aus. Zudem konnten für den Einfluss des Gesamtmonomeranteils noch keine hinreichend signifikanten Korrelationen erhalten werden, um diesen im Modell zu berücksichtigen.

AP 4 Voraussage von Belagsbildungsvorgängen in Abhängigkeit von eingesetztem Monomer, Kinetik, Fluidodynamik und apparatespezifischen Faktoren als Funktion der Zeit

Die Vorhersage von Belagsbildungsvorgängen war als Arbeitspaket AP 4 stark mit der Auswertung experimenteller Daten aus Belagsexperimenten verbunden und basierte auf der Annahme, dass stabile und möglichst belagsfreie Zustände im Prozess zur Abgrenzung erreicht werden können. Auf Basis von experimentellen Daten sollten Foulinglandkarten erstellt werden, die eine Abgrenzung von günstigen und ungünstigen Betriebszuständen ermöglichen sollten.

WACKER

Die Vorhersage von Belagsbildungsvorgängen konnte im Rahmen der durchgeführten Arbeiten nur unzureichend, bzw. in eingeschränktem Maße durch Auswertung statistischer Versuchspläne (vgl. Arbeiten ITMC-UH) geleistet werden. In den untersuchten Subsystemen zur Emulsionspolymerisation (System 3, 4 und 1) wurden keine belagsfreien Zustände identifiziert, um eine Klassifizierung über Rezeptur oder apparatespezifische Faktoren zu ermöglichen. Beschichtungen verschiedener Art zeigten keine statistisch signifikante Verbesserung hinsichtlich der Entstehung oder Geschwindigkeit der Belagsentstehung. Die Vorhersage von Belagsbildungsvorgängen ist mit dem derzeitigen Stand nicht möglich. Es bedarf weiterer und stärker grundlagenorientierter Forschungsansätze, um die mechanistischen Zusammenhänge umfassender zu verstehen und. Als ein Ansatz zur Vorhersage von Belagszonen in den statischen Mischern wurden im Projekt entwickelte rheologische Modelle (AP 3) mit CFD-Simulationen der Mischergeometrie verbunden. Die Simulationen deuten auf das Auftreten von Zonen besonders hoher statischer Viskosität an den Mischelementen hin, die in guter Übereinstimmung mit experimentellen Befunden zu tatsächlich auftretenden Belägen sind. Der Kopplung von CFD-Simulationen und rheologischen Modellen der Polymerisationen wird weiteres Potenzial eingeräumt, insbesondere bei der Definition und Begründung von kritischen Viskositäten (scherratenabhängig) für das Belagswachstum besteht weiterer Forschungsbedarf.

AP 5 Prävention der Belagsbildungsvorgänge durch physikalische / chemische Maßnahmen

In AP 5 wurden physikalisch/chemische Maßnahmen zur Vermeidung von Belagsbildungsvorgängen (AP 5.1), z.B. durch Optimierung von Mischergeometrien oder Beschichtungen von Anlagenkomponenten, sowie die Entwicklung und Beurteilung von geeigneten Reinigungsprozessen /-strategien für belegte Anlagen (AP 5.5) untersucht.

WACKER

Die Prävention von Belagsbildungsvorgängen ist im Stoffsystem Emulsion im betrachteten Umfang nicht durch physikalisch / chemische Maßnahmen erfolgreich zu erreichen. Funktionelle Beschichtungen (PTFE), untersucht in der Versuchsanlage CP, brachten keine signifikante Reduktion von Polymerbelägen. Bestätigt werden die Erkenntnisse durch Untersuchungen bei TUBS im Strömungskanal mit anderen Beschichtungen. Die Verwendung elektropolierter und strömungsoptimierter Mischer blieb ebenso erfolglos und konnte keine Reduzierung von Belägen erreichen. Weder die Optimierung von Mischergeometrien noch Beschichtungsansätze haben Potenzial für weitere Testserien erkennen lassen.

Im Zuge der Arbeiten in AP 5 wurde in einer frühen Projektphase eine Reinigungsstrategie für die Versuchsanlage CP entwickelt. Die schnelle Bildung von für den Betrieb der Versuchsanlage kritischen Belagsmassen machten eine einfach implementierbare und effiziente Reinigungsstrategie erforderlich. Gelöst wurde das Problem durch eine alkalische, alkoholische chemische Reinigungslösung (50 Gew.-% Methanol, 12.5 Gew.-% NaOH (fest) und 37.5 Gew.-% Wasser), die bei hoher Temperatur (85°C) durch belegte Anlagenteile über mehrere Stunden zirkuliert wurde. Der Reinigungserfolg wurde durch Rückwägung von statischen Mischern bzw. optische Kontrolle überprüft und bestätigt. Aus der eingesetzten Reinigungslösung konnte, nach Entwicklung von Kalibriermodellen mittels Raman Spektroskopie (Kaiser RXN1 Raman Spektrometer, 728 nm, Short Focus Process Probe, FA. InPhotonics @ 350mW) der Massenanteil von abgelöstem Polymerbelag quantifiziert werden (Abb. 29). Die Bestimmungsgrenze der Methode liegt bei 3 g Polymerbelag. Damit war die integrale Belagsmasse nach Experimenten für Untersuchungen zum Einfluss von Betriebs- und Rezepturparametern zugänglich. Der Reinigungsprozess wurde als Standardprozess in den Anlagenbetrieb integriert und das entsprechende Teilziel erreicht.

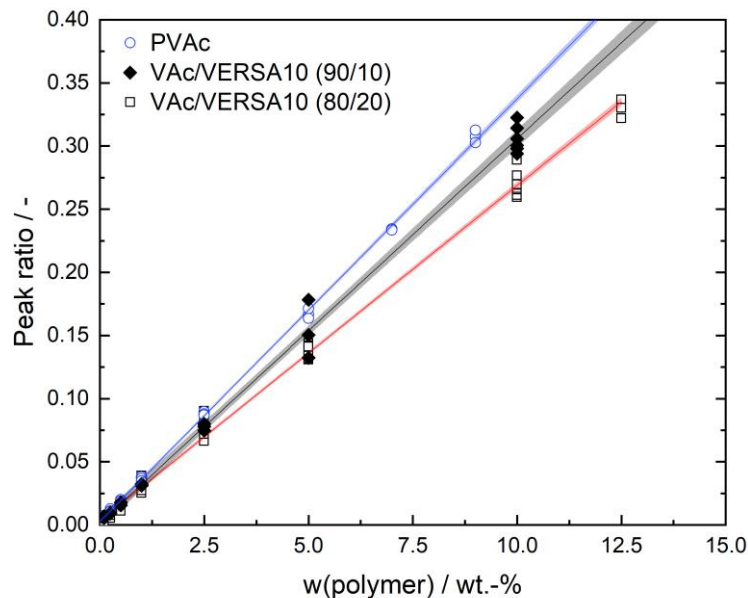


Abb. 29 Kalibrierfunktionen zur Bestimmung des Massenstreiks an Polymer aus der chemischen Reinigungslösung für drei Polymerzusammensetzungen.

AP 6 Test in industriell relevanter Umgebung bei den industriellen Anwendern

In AP 6 wurde die Übertragung der Ergebnisse aus den AP 1, 2 und 3 in eine Demonstrationsanlage im Technikumsmaßstab beabsichtigt, mit der ein möglicher Langzeitbetrieb demonstriert werden sollte.

Körperschallmesstechnik

Messungen mit der Körperschall-Messmethodik wurden ebenfalls an einem skalierten Prüfstand bei WACKER durchgeführt. Das Up-Scaling erfolgte hierbei über eine Reihenschaltung mehrerer Reaktoren zu einem größeren Gesamtreaktorsystem. Die hieran durchgeführten Messreihen setzten die Untersuchungen zur Belagsmenge über die Prozesslaufzeit fort. Dafür wurden mehrere Versuche unter gleichen Versuchsbedingungen nach unterschiedlich langer Versuchslaufzeit abgebrochen und die vorhandene Belagsmenge bestimmt. Hierdurch konnten die bereits zuvor ermittelten Belagswerte nach bestimmten Laufzeiten weiter ergänzt und deren Reproduzierbarkeit untersucht werden. Durch direktes Mitmessen der Versuchsläufe mittels Körperschall sollte so ein direkter Abgleich zwischen den Veränderungen im Resonanzspektrum und den vermessenen Belagsmengen hergestellt werden.

Erste Auswertungen der Daten zeigen jedoch, dass sich in diesen Messreihen kaum Veränderungen am vermessenen Resonanzspektrum zeigen. Die Spektren zeigen viel mehr einen über die Zeit quasi unveränderten Zustand. Wahrscheinlichste Ursache für dieses veränderte Verhalten im Vergleich zu vorherigen Messungen, stellt die Kombination aus dem Wirkprinzip der Messmethodik, der Art des Up-Scaling und dem lokalen Start der Belagsbildung dar. Da mittels

Körperschallmesstechnik stets das Schwingverhalten des Gesamtsystems vermessen wird, sind mehrere baugleiche Elemente (Reaktoren) hierfür eine Herausforderung. Diese baugleichen Reaktoren besitzen alle die gleichen Eigenfrequenzen, welche in das Gesamtresonanzspektrum mit eingehen. Kommt es nun zu Belagsbildung bevorzugt in nur einem der Reaktoren (wie die Erfahrung für diesen Fall zeigt), so verändert sich auch nur das Eigenfrequenzverhalten dieses einen Reaktors, das Schwingverhalten aller anderen baugleichen Reaktoren bleibt unverändert. Im resultierenden Gesamtspektrum werden folglich die sich durch die Belagsbildung ergebenden, charakteristischen Veränderungen des einen Reaktors (welche in vorherigen Untersuchungen gezeigt werden konnten) durch die unveränderten Schwingungen der anderen, belagsfreien Reaktoren überdeckt.

Diese Hypothese der Problematik von Reihenschaltungen mehrerer Reaktoren wird ebenfalls durch Messreihen am Prüfstand der BASF gestützt. Auch dessen Aufbau besteht aus einer Reihenschaltung von mehreren Reaktoren. Die daran erzielten Messergebnisse weisen die vergleichbare Problematik auf, dass sich kaum Veränderungen über die Versuchslaufzeit ermitteln lassen. Auch in diesem Fall findet die Belagsbildung bevorzugt in nur einem der Reaktoren statt, sodass auch für diesen Fall die resultierenden Veränderungen des Schwingverhaltens dieses Reaktors durch das unveränderte Schwingverhalten der anderen, baugleichen Reaktoren überdeckt wird.

Als Fazit zu den Untersuchungen an einem skalierten Reaktorsystem hat sich gezeigt, dass zumindest in diesem Fall eine Multi-Reaktor-Skalierung mindestens eine erhebliche, zusätzliche Herausforderung für die Körperschallmessmethodik dargestellt, deren Einsatz womöglich sogar ausschließt. Für eine Skalierung durch den Einsatz eines einzelnen, größeren Reaktors sind vergleichbare Ergebnisse wie für die gezeigten Untersuchungen zu erwarten und somit eine Anwendbarkeit (nach entsprechender Kalibrierung) der Körperschallmessmethodik wahrscheinlich.

WACKER

Das (Teil-)Projektziel, eine optimierte und mit Messtechnik bestückte Anlage im Dauerbetrieb als Demonstrator zur Emulsionspolymerisation zu betreiben, konnte nicht erreicht werden. Unter Berücksichtigung experimenteller Ergebnisse in der Versuchsanlage CP und der kurzen Standzeit des Polymerisationsprozesses bis zum Erreichen eines kritischen Belagszustandes, der Abnahme des effektiven Reaktorvolumens auf $< 50\%$, konnte ein Pilotierungsphase nicht sinnvoll begonnen werden. Die max. Anlagenlaufzeiten von < 3 h in der Versuchsanlage CP sind trotz erfolgreicher Entwicklung einer Reinigungsstrategie prohibitiv für die Umsetzung in einer Demonstrationsanlage. Die Reinigungszeit liegt in der gleichen Größenordnung wie die Polymerisationslaufzeit selbst und steht einem wirtschaftlichen Betrieb entgegen.

Insgesamt legen die erzielten Ergebnisse des Teilprojekts zur Emulsionspolymerisation nahe, dass das Reaktorsystem auf Basis statischer Mischer mit sehr großer Oberfläche und guten Wärmeabfuhereigenschaften für die Aufgabe der Polymerisation in disperser Phase nicht geeignet erscheinen.

2.2 Eingehende Darstellung des voraussichtlichen Nutzens

ITMC-UH

Die Arbeiten der ITMC-UH sind akademischer Natur, sodass der geplante und erreichte Nutzen eine Erweiterung des Stands des Wissens ist, welche insbesondere in den Bereichen der Mikrovermischung, der Belagsdetektion sowie der Belagsvorhersage erzielt wurden. Die Ergebnisse wurden bisher in 14 Publikationen und wissenschaftlichen Tagungen vorgestellt ((Abschnitt 2.3) Insbesondere die etablierte Messmethodik zur Mischgütecharakterisierung lässt Fortschritte bei der Optimierung industrieller Mischprozesse erwarten.

TUBS

Die Arbeiten der TUBS als Hochschulpartner sehen kein direktes wirtschaftliches Nutzen vor, sondern sind akademischer Natur und stellen einen Erkenntnisgewinn dar. Dieser Erkenntnisgewinn kann für weiterführende oder neue Forschungsvorhaben und -kooperationen mit anderen universitären und industriellen Partnern genutzt werden. Ein Erkenntnisgewinn wurde insbesondere hinsichtlich der Ablagerungsmechanismen während der Emulsionspolymerisation erzielt. Die erzielten Ergebnisse wurden auf verschiedenen Konferenzen in Form von Vorträgen und Postern präsentiert. Außerdem fließen die aktuellen Forschungsergebnisse fortlaufend in die Lehre an der TUBS ein.

KROHNE

Mit Hilfe der Prototyp-Aufbauten der ultraschallbasierten Messtechnik zur Belagsdetektion konnten diverse Erkenntnisse gesammelt werden. Für die in diesem Vorhaben entwickelten Methoden zur Signalanregung, -aufzeichnung und -auswertung wurde seitens KROHNE geprüft, ob eine Übertragung auf die im Portfolio bestehenden Ultraschall-Durchflussmessgeräte möglich ist. Aufgrund gravierender grundlegender Unterschiede in der technischen Umsetzung ist dies jedoch nicht möglich. Eine kurzfristige Verwertung der Ergebnisse in bestehende Produkte des Portfolios scheidet somit aus.

Ferner zeigen die in diesem Vorhaben gewonnen Ergebnisse, dass ein universelles Sensordesign nur in sehr eingeschränkter Form realisierbar ist. Aufgrund der Anforderungen der ultraschallbasierten Messtechnik kann eine Integration dieser Messtechnik in einen Reaktor nur durch umfangreiche Modifizierungen des Reaktors erfolgen. An der Messstelle muss der Reaktor zwangsläufig frei von Mischerelementen und anderen Einbauten sein, die Reaktorwand muss plan und nicht gebogen sein und rund um die Messstelle müssen Elemente für die Temperierung des Reaktors ausgespart werden. Dies führt wiederum zu einem veränderten bzw. unbekannten Reaktionsverhalten im Bereich der Messstelle mit möglichen Folgen einer ungewollten Belagsbildungsbeschleunigung oder Produktverunreinigung. Dies muss von Produkt zu Produkt jedes Mal neu durch Vorversuche abgeklärt werden.

Eine Installation der Messtechnik vor, zwischen oder hinter den Reaktoren der Polymerisationsprozesse kann zwar ohne Veränderung der Reaktoren erfolgen, verändert jedoch trotzdem die Verrohrung der Aufbauten, da die hier entwickelten Methoden nicht ohne gezielte Veränderungen des Strömungsprofils funktionieren. Auch hier gilt es somit ungewollte Effekte durch aufwändige Vorversuche abzuklären.

Dabei zeigen die hier erzielten Ergebnisse, dass die notwendigen Veränderungen der Strömungsprofile an jedes Stoffsystem anzupassen sind, um eine Belagsdetektion zu ermöglichen. Für die mechanische Konstruktion des Sensors bedeutet dies eine kundenspezifische Lösung mit großen Fertigungsaufwand und Risiko. Im Gegenzug kann anhand der Ergebnisse jedoch ein universelles und somit leicht und günstig zu fertigendes mechanisches Design des Sensors ausgeschlossen werden.

Als weitere Erkenntnis zeigen die Ergebnisse dieses Vorhabens auch, dass die akustischen Eigenschaften der Stoffsysteme bei Belagsbildung sehr unterschiedlich sind und nur einige Stoffsysteme sich bei Belagsbildung so verhalten, dass eine Belagsdetektion mittels Ultraschalls möglich ist. Auch dies lässt sich im Vorfeld nicht abschätzen und muss zwangsläufig durch aufwändige Vorversuche abgeklärt werden.

Sowohl die reaktionsverändernde Einbausituation als auch das variierende Detektionsvermögen der ultraschallbasierten Messtechnik zeigen, dass dieser Messtechnik eine generelle Anwendbarkeit zur Belagserkennung nicht bescheinigt werden kann. Somit verbleibt ein unbekannter Bruchteil an Anwendungen, für den diese Messtechnik erfolgreich zum Einsatz kommen kann.

Eine wirtschaftlich tragfähige und gewinnbringende Herstellung von Sensoren für die Belagsdetektion kann nur bei garantierten hohen Stückzahlen und geringer Variantenvielfalt erfolgen. Beides ist hier nicht gegeben, weshalb eine Umsetzung dieser Messtechnik zur Belagsdetektion in ein kommerzielle Sensorsystem als unwahrscheinlich anzusehen ist.

WACKER

Die Arbeiten zur kontinuierlichen Emulsionspolymerisation mit speziellem Fokus auf die Belagsbildung als einschränkendem Faktor für die Transition von diskontinuierlichen auf kontinuierliche Prozesse haben für WACKER wichtige Erkenntnisse und damit verbundenen Nutzen gebracht. Zum einen zeigen die Studien zur Kinetik der Belagsbildung, dass der Belagsprozess selbst sehr schnell und damit der Betrieb von milli-strukturierten Anlagenkonzepten wie dem modularen Contiplant Reaktor erheblich erschwert ist. Die Längenskala der Reaktoreinbauten führt in sehr kurzen Betriebszeiten zu kritischen Verblockungen des Reaktors. Ein Betrieb wird damit unwirtschaftlich und das Anlagenkonzept scheint für die Aufgabe der Emulsionspolymerisation nicht geeignet zu sein. Jedenfalls nicht im untersuchten Stoffsystem.

Beschichtungen können das Belagsproblem bisher nicht lösen, sodass weiterhin Entwicklungsbedarf für andere Beschichtungskonzepte und -chemie besteht.

Die entwickelten kinetischen und rheologischen Modelle haben einen direkten Nutzen für die Anwendung in bereits auf industriellem Level betriebenen Prozessen und werden für Optimierungsprojekte im Produktionsumfeld zu Einsatz kommen. Das kinetische Modell wird weiter optimiert und auf andere Stoffsysteme übertragen werden. Insbesondere die entwickelten rheologischen Modelle werden weiterentwickelt und mit dem Ziel eine Kopplung mit CFD-Simulationen von Apparaten, wie beispielsweise Wärmetauschern, zu realisieren genutzt werden.

In Bezug auf die untersuchten Messsysteme konnte keines die notwendige Robustheit bzw. unstrittige Korrelation zu Belagsmassen im Reaktor nachweisen. Lokale Methoden, wie spektroskopische, sind momentan nicht geeignet für den industriellen Einsatz, da sie als Einzelmessstelle kein repräsentatives Bild des Reaktorzustandes abgeben und als multiple Messeinrichtung hohe Komplexität mit sich bringen. Der Einsatz im Feldversuch war nicht erfolgreich. Die Körperschallverfahren zeigen bei Veränderungen am Reaktoraufbau selbst Schwächen und konnten die positiven Ergebnisse am einzelnen Reaktormodul für mehrere Module nicht bestätigen. Ultraschallmessungen in nachgeschalteten Messzellen als Reaktorproxies zeigen Potenzial für das Stoffsystem haben jedoch den Nachteil, dass die Messzelle ein geeignetes Modell für den Reaktor selbst darstellt. Insgesamt liefert keine der untersuchten Messmethoden einen einfach zu realisierenden Ansatz, um in Produktionsanlagen direkt zum Einsatz zu kommen.

2.3 Eingehende Darstellung der Veröffentlichung der Ergebnisse

1. Rust, S., Pauer, W. *Determination of inline-particle sizes by turbidity measurement in high solid content emulsion polymerisations*. J Polym Res 29, 307 (2022), <https://doi.org/10.1007/s10965-022-03141-z>
2. Arian, E., Pauer, W. *A new viscous media to determine micromixing efficiency using the Villermoux-Dushman reaction*, Chemie Ingenieur Technik 92 (9), 1363 (2020), <http://dx.doi.org/10.1002/cite.202055454>
3. Arian, E., Dolshanksiy, W., Stepanyuk, A., Pauer, W. *Residence Time Distribution and Micromixing Efficiency of a Dynamic Inline Rotor-Stator Mixer*, SSRN Electronic Journal (2021). <http://dx.doi.org/10.2139/ssrn.3981650>
4. Arian, E., Pauer, W. *Contributions to the kinetics of the iodide-iodate test reaction for micromixing time calculation with extended incorporation models*, Chemical Engineering Science 237 (1), 116549 (2021), <http://dx.doi.org/10.1016/j.ces.2021.116549>
5. Arian, E., Pauer, W. *Sucrose solution as a new viscous test fluid with tunable viscosities up to 2 Pas for micromixing characterization by the Villermoux-Dushman reaction*, Journal of Flow Chemsitry 11 (3), 1-10 (2021), <http://dx.doi.org/10.1007/s41981-021-00158-1>
6. Arian, E., Pauer, W. *A comprehensive investigation of the incorporation model for micromixing time calculation*, Chemical Engineering Research and Design (2021), <http://dx.doi.org/10.1016/j.cherd.2021.09.010>
7. Arian, E., Pauer, W. *Progress in Buffer Choice for the Villermoux-Dushman Reaction*, Industrial & Engineering Chemistry Research 61 (26), (2022), <http://dx.doi.org/10.1021/acs.iecr.2c00825>
8. Arian, E., Pauer, W. *Residence time distribution and micromixing efficiency of a dynamic inline rotor-stator mixer*, Chemical Engineering Journal 451, 138555 (2022), <http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2022.138555>
9. Hohlen, A., Ahuis, M., Augustin, W., Scholl, S., *Deposition kinetics of a polymer dispersion on heat transfer surfaces*, Jahrestreffen der ProcessNet-Fachgruppe Wärme- und Stoffübertragung, Erfurt, Germany 12.03-13.03.2020

10. Hohlen, A., Augustin, W., Scholl, S., *Experimental investigation of deposition mechanisms during polymerization fouling*, ProcessNet-Jahrestagung, Web-Konferenz, Germany 21.09-24.09.2020
11. Hohlen, A., Starke, J. C., Augustin, W., Scholl, S., *Temporally resolved examination of the deposition mechanism during polymerization fouling on heat transfer surfaces*, Jahrestreffen der ProcessNet-Fachgruppe Wärme- und Stoffübertragung, Web-Konferenz, Germany 24.02-26.02.2021
12. Hohlen, A., Friedrich, Z., Augustin, W., Medina, I., Teumer, T., Rädle, M., Scholl, S., *Time resolved detection of polymer fouling during emulsion polymerization using an optical sensor*, European Congress of Chemical Engineering, Web-Konferenz, Germany 20.09.-23.09.2021
13. M. Osenberg, J. Foerster, S. Westerdick, J. Tebruegge, E. von Grotthuss and T. Musch, *Ultrasound based Fouling Detection in Polymerization Processes, Sensors and Measuring Systems; 21th ITG/GMA-Symposium*, 2022, pp. 1-3.
14. M. Osenberg, J. Förster, S. Rust, T. Fritsch, J. Tebrügge, W. Pauer, T. Musch, *Ultrasound Sensor for Process and Fouling Monitoring in Emulsion Polymerization Processes*, 2022 *IEEE Sensors*, 2022, pp. 1-4, doi: 10.1109/SENSORS52175.2022.9967228.
15. Jan Förster, Marco Osenberg, Jan Tebrügge, Stephan Westerdick, Esther von Grotthuss, Frank Behrendt, Michael Vogt, *Fouling Detection in Polymerization Processes by Ultrasonic Echo Measurements*, Proceedings SMSI 2021
16. Dominik Haspel, *Measurements of structure-borne sound to detect fouling in continuous reactors*, Vortrag AICHEM 2022, 22.-26.08.2022
17. A. Hohlen, *Ablagerungsmechanismen einer Polymerdispersion auf wärmeübertragenden Oberflächen während der Emulsionspolymerisation*, Dissertation, TU Braunschweig, 2022.

Geplante:

1. Rust, S. Pauer, W. Rezepturbasierte Belagsvorhersage
2. Rust, S., Pauer, W., Zeitaufgelöste Belagsentwicklung anhand unterschiedlicher Messtechnik
3. Klippert M., Pauer W., Adaptation of fibre cables into fibre optic sensors for distributed Rayleigh temperature measurement
4. Klippert M., Pauer W., Integration of fibre optic sensors into reactor geometries for spatially resolved fouling measurements
5. Klinkert, A., Augustin, W., Scholl, S., Investigation of fouling mechanisms during emulsion polymerization

3 Erfolgskontrollbericht

3.1 Beitrag zu den förderpolitischen Zielen

Zielsetzung im KoPPonA 2.0 Projekt ist es, durch Zusammenarbeit von Anlagenbetreibern, Apparateherstellern, Sensorherstellern, Materialwissenschaftlern und Verfahrenstechnikern die Ursachen für Belagsbildung bei kontinuierlichen Polymerisationen aufzuklären und in Zusammenarbeit innovative Ansätze in Apparatedesign, Oberflächenmodifikation und Reaktionsführung zu entwickeln, die den Betrieb kontinuierlicher Aufbauten gewährleisten. Langfristiger Hintergrund dabei ist die Effizienzsteigerung der chemischen Industrie am Standort Deutschland durch Prozessintensivierung und damit verbundene Einsparungen bei Energieverbrauch sowie Kohlenstoffdioxid-Emission zum Erreichen einer nachhaltigeren Industrie. Die ITMC-UH ist als akademischer Partner im Verbund Emulsion beteiligt. Im Hinblick auf die förderpolitischen Ziele wurden Grundlagenuntersuchungen der Belagsprozesse durchgeführt sowie in Zusammenarbeit mit Partnern aus dem Projekt Sensorkonzepte zur Belagsdetektion erprobt. Große Beiträge wurden in der Aufklärung der Belagsbildungsprozesse in Abhängigkeit der Rezeptur und Prozessparameter erzielt (Kapitel 3.2.2) sowie in Zusammenarbeit mit der RUB-EST in der Entwicklung und Validierung eines Ultraschallbasierten Sensorkonzepts zur Belagsdetektion. Zudem wurden mit Wacker sowie der TUBS die Einflussgrößen auf ihre Maßstabsabhängigkeit untersucht, sodass die erzielten Ergebnisse auch einer großtechnischen Umsetzung zur Verfügung stehen. Durch die erarbeiteten Grundlagen auf dem Gebiet der Mischgütecharakterisierung wurde ein neues Messfenster für Untersuchungen bei hohen Viskositäten eröffnet. Durch effizientere Mischerauslegung werden Energieeinsparungen erwartet.

3.2 Wissenschaftlich-technisches Ergebnis

Die ITMC-UH ist mit fünf Schwerpunktthemen

- Bestimmung der Mikrovermischung von Fluiden in kontinuierlichen Reaktoren mit statischen Mischelementen
- Entwicklung eines geeigneten Referenzsystems für die Belagscharakterisierung
- Entwicklung eines orts aufgelösten, faseroptischen Temperatursensors zur Belagsdetektion
- Chemische Untersuchung der Belagsbildungsprozesse
- Entwicklung von Belagsvermeidungsstrategien und Belagsvorhersagemodellen.

im KoPPonA-Projekt vertreten, in denen wissenschaftlich-technische Ergebnisse erzielt wurden. Zudem hat die ITMC-UH zusammen mit weiteren Projektpartnern Ergebnisse auf dem Feld der Sensorapplikation in das vorliegende Emulsionsstoffsystem erzielt. Im Folgenden sind die wissenschaftlich-technischen Ergebnisse der ITMC-UH nach Arbeitspaketen geordnet kurz dargestellt.

3.2.1 AP 1 Entwicklung und Evaluation von Sensor- und Messtechniken zur Belagserkennung und -quantifizierung

AP 1.2 Entwicklung und Bau einer Teststrecke sowie Implementierung von Sensormesstechnik zur Belagsdetektion in den Versuchsanlagen

Wesentliche wissenschaftlich-technische Ergebnisse:

- Aufbau der Versuchsanlage zur Belagsdetektion
- Geeignete Reinigungsrezeptur für die Belagsentfernung liegt vor
- Belagsbildung wurde in Umpumpversuchen quantifiziert
- Belagsquantifizierung kann mit guter Übereinstimmung chemisch sowie gravimetrisch erfolgen
- Die Auswahl einer passenden Messtechnik ist abgeschlossen
- Die faseroptische Temperaturmessung wurde im Modellaufbau erprobt
- Der Einbau und die Erprobung von Glasfasern in einem 3D-gedruckten Rohrreaktor wurde erfolgreich abgeschlossen
- Die online Temperaturmessung bei Emulsionspolymerisation in 3D-gedrucktem Rohrreaktor mittels FOS wurde durchgeführt

Im Fluitec-Halbschalenreaktor wurde im Laborversuchstand (Abbildung 3.1) eine ausreagierte Polymeremulsion bei 80 °C im Kreis gefördert und die Belagsmenge in Abhängigkeit der Zeit ermittelt.

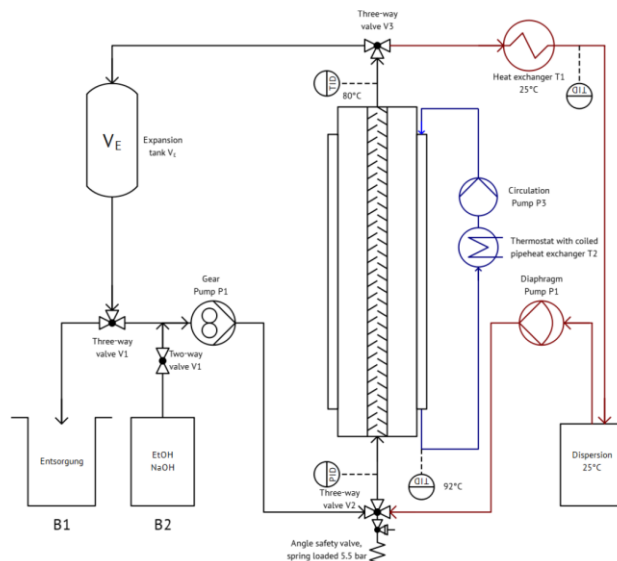


Abbildung 3.1: Versuchsstand mit zugehörigem R&I-Schema.

Hierfür wurde eine Dispersion aus VAc/Versa10 verwendet, welche in Zeiträumen von 1 bis 40 Stunden im Kreis gefördert wurde. Die Belagsmenge wurde chemisch und gravimetrisch untersucht und verglichen. Die gravimetrische Quantifizierung erfolgte durch Differenzwägen des getrockneten Reaktors vor und nach dem Versuch. Die chemische Belagsquantifizierung erfolgte über eine Reinigung des Reaktors mit einer 8 molaren NaOH-Lösung und Ethanol im Massenverhältnis von 1:1. Diese wurde bei 80 °C für drei Stunden im Kreis gefördert und anschließend über den Feststoffgehalt der Reinigungslösung sowie das verwendete Volumen die Belagsmenge ermittelt. Die Belagsmengen stimmen mit mittleren Abweichungen unter 10 % überein (Abbildung 2

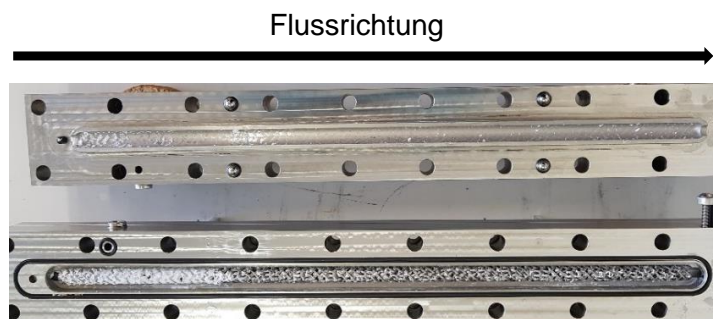
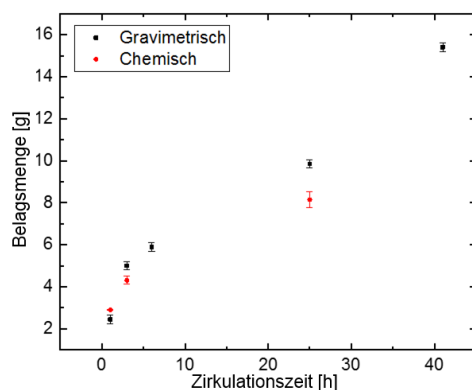


Abbildung 3.2: Auftragung der Belagsmengen gegen die Umpumpzeit sowie Blick in den Halbschalenreaktor nach Durchführung des Versuches.

Durch Öffnen des Reaktors nach Versuchsdurchführung wurde die Verteilung des Belages im Reaktor bestimmt. Es ist deutlich zu erkennen, dass der Belag hauptsächlich an den statischen Mischelementen in der Nähe des Reaktoreinganges ausgebildet wird (Abbildung 3.2). Nach

dem ersten Drittel des Reaktors sind nur noch geringe Belagsanhaftungen erkennbar, welche mit zunehmender Entfernung zum Eingang weiter abnehmen. Es wird vermutet, dass dies auf die Temperaturunterschiede zwischen auf 80 °C temperiertem Reaktor und nicht temperierter Dispersion bei 20 °C, die am Reaktoreingang am größten sind zurückzuführen ist.

Als Methode zur *inline*-Belagsdetektion sind Gasfasern als faseroptische Sensoren etabliert worden. Nachdem die Erprobung im Testkörper mit Wasser erfolgreich war und die Software zur Auslesung mehrerer Fasern parallel fertiggestellt wurde, wurde eine erste Belagsbildung durch Einführen von Papierschichten zwischen Testkörper und Temperiermedium simuliert (Abbildung 3.3).

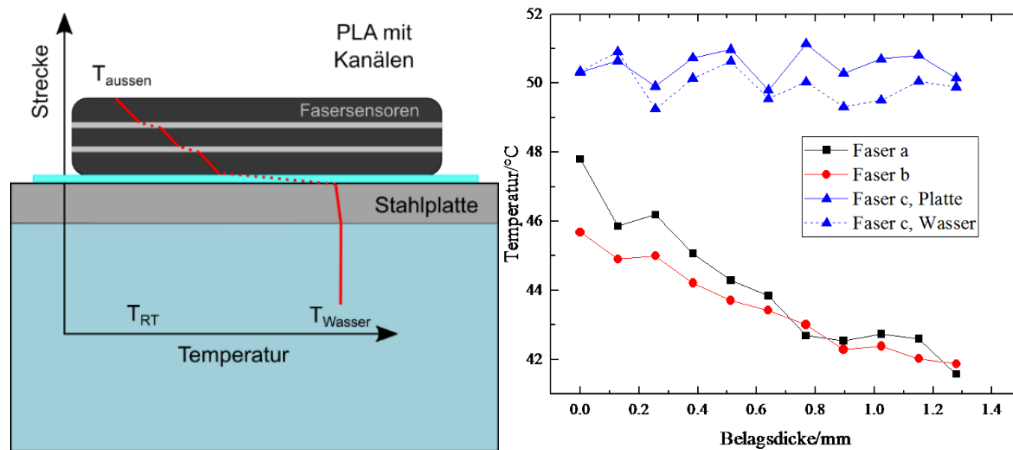


Abbildung 3.3: Skizze des Versuchsaufbaus zur Belagssimulation sowie Auftragung der Temperaturverläufe in Abhängigkeit der Anzahl an Papierschichten.

Aus der Veränderung der Temperatur bei unterschiedlichen Anzahlen an Papierschichten konnte gezeigt werden, dass die faseroptischen Sensoren zur Belagsdetektion geeignet sind. Anschließend wurden zwei Faserkanäle in die Wand eines 3D-gedruckten Rohrreaktors eingedruckt und mit Fasern versehen (Abbildung 3.4). Es konnte gezeigt werden, dass die Temperaturen an den Fasern den Temperaturverlauf der Polymerisation widerspiegelt und auch zeitliche Veränderungen zu erkennen sind, die mit der zunehmenden Belagsbildung korrelieren.

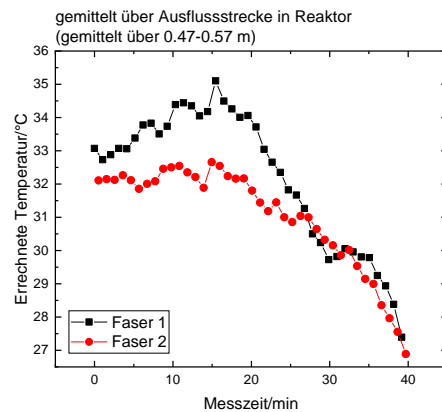
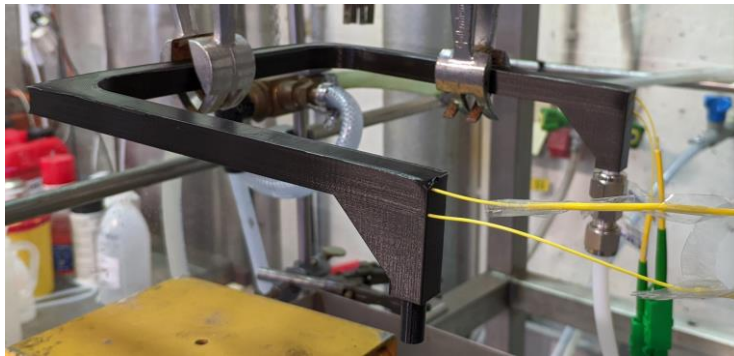


Abbildung 3.4: Aufbau des 3D-gedruckten Reaktors mit implementierten Glasfasern und Auftragung der zeitlichen Temperaturentwicklung im besonders belagsträchtigen Endsegment des Reaktors.

Zusammenfassend wurde das Arbeitspaket termingerecht abgeschlossen und die Arbeit an den darauf aufbauenden Arbeitspaketen aufgenommen.

AP 1.3 Einsatz und Bewertung unterschiedlicher Mess- und Sensortechniken in den Versuchsanlagen

Wesentliche wissenschaftlich-technische Ergebnisse:

- Chemische Belagscharakterisierung erfolgt
- Faseroptische Sensoren in Halbschalenreaktor implementiert
- Auslesung der Temperaturen möglich
- Kalorimetrische Messungen durch externe Kalibrierung in Planung
- Charakterisierung der Mischgüte im Halbschalenreaktor

Die während der Polymerisationen erhaltenen Beläge wurde chemisch mittels unterschiedlicher analytischer Methoden

- Gelpermeationschromatographie
- Löslichkeitsversuche
- Quellversuche
- Gelgehaltsbestimmung

charakterisiert. Zunächst wurden Restfeuchte sowie lösliche Bestandteile untersucht. Dazu wurden frische Reaktionsbeläge bis zur Massekonstanz getrocknet und der Gewichtsverlust gravimetrisch ermittelt. Bei den untersuchten Belägen wurden Restfeuchten zwischen 30 % und 40 % gemessen. Die Gelgehaltsbestimmung erlaubte Rückschlüsse auf die Vernetzung der Beläge. Bei einer Soxhlet-Extraktion der Beläge wurden Gelgehalte von ca. 45-55 % gemessen, während die korrespondierende Emulsion bei gleicher Behandlung Gelgehalte von unter 10 % aufwies. Da eine Soxhlet-Extraktion teilweise bei Verschlaufungen der Polymere zu falschen

Ergebnissen führt, wurde der Gelgehalt ebenfalls durch mehrstündiges Kochen unter Reflux in THF und anschließende Filtration bestimmt, wobei für die Emulsion Gelgehalte von unter 2 % und für die Beläge Gelgehalte von unter 5 % erhalten wurden, sodass davon ausgegangen werden kann, dass auch die Beläge weitgehend unvernetzt sind, jedoch stärker verschlauft sind, als die Emulsion. Dies deckt sich mit der Untersuchung der Molekulargewichte mittels GPC, bei welcher die Beläge mit ca. 400 000 – 500 000 g/mol nur ein doppelt so hohes mittleres Molekulargewicht wie die Emulsion aufwiesen. Abschließend wurde die Quellbarkeit der Beläge untersucht, hierbei wurden Quellgehalte von ca. 400 % - 500 % ermittelt, wobei kalt lösliche Bestandteile der Beläge nicht berücksichtigt wurden.

Ein faseroptischer Sensor wurden in die Bohrungen des Halbschalenreaktors eingebracht. Hierzu wurden alle Bohrungen im selben Abstand zur Reaktormitte durch dieselbe Glasfaser ausgelesen, sodass das Temperaturprofil längs des Reaktors durch einen faseroptischen Sensor dargestellt werden kann, während die Wärmeleitung zwischen Reaktor und Temperiermedium durch den faseroptischen Sensor gemessen werden kann (Abbildung 3.5).

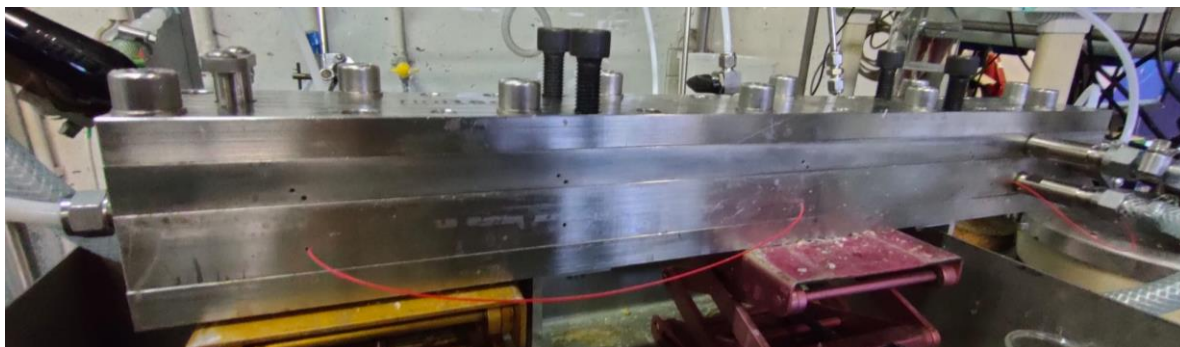


Abbildung 3.5: Ansicht des Reaktoraufbaus mit eingebautem faseroptischem Sensor zur orts aufgelösten Temperaturmessung längs und quer zum Reaktor.

Da die Reaktionen von verschiedenen Personen durchgeführt werden sollen, wurde zuerst mit BasicScan eine Software geschrieben, welche einfach zu bedienen ist. Sie ermöglicht nach kurzer Einweisung das Datenerfassen mit den faseroptischen Sensoren. Des Weiteren wurden mehrere Thermoelemente in eine Bohrung eingebaut, die den gleichen Abstand zum Temperiermedium und zum Reaktorinneren besitzt wie die Fasern. Mithilfe dieser herkömmlichen Temperaturmessung ist ein direkter Vergleichswert zu den Fasermessungen gegeben. Die Rohdaten, die aus der Fasermessung erhalten werden, sind Dämpfungsinformationen. Diese erfordern eine Kalibrierung, um sie in absolute Temperaturwerte umrechnen zu können. Zuerst wurde dies aber übergangen und die Auswertung auf relative Temperaturänderungen begrenzt, da zunächst

untersucht werden soll, ob die Fasern in dieser Weise zur Temperaturmessung eingesetzt werden können, oder ob zu starke Spannungen auftreten, welche die Messergebnisse der Fasern verzerren.

In Abbildung 3.6 ist eine beispielhafte Messung einer belagsbildenden Reaktion gezeigt. Die Dämpfung skaliert antiproportional zu einer Temperaturerhöhung, weswegen die Ausschläge über die vier Messstrecken trotz Temperatursenkung in den positiven Bereich gehen. Diese Messung wurde bei einer eingestellten Temperatur von 20 °C durchgeführt. Die vier Messstrecken sind deutlich durch Temperaturabweichungen zu der Umgebung zu sehen.

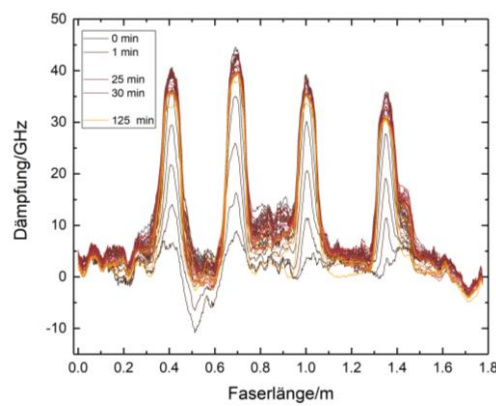


Abbildung 3.6: Faseroptische Verfolgung einer belagsbildenden Reaktion mit einer Faser, die viermal durch den Halbschalenreaktor gewunden wurde.

Abbildung 3.7 zeigt die zeitliche Signaländerung einer der Messstrecken durch den Reaktor bei derselben Reaktion.

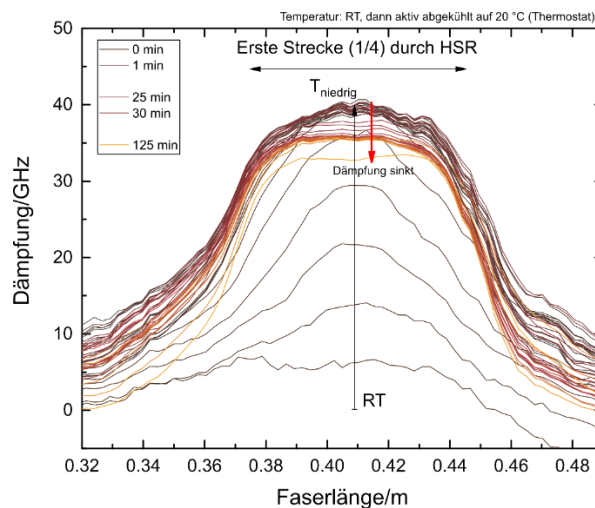


Abbildung 3.7: Erste Faserstrecke aus Abbildung 7.

Wie in Abbildung 3.7 zu erkennen ist, kann die ca. 8 cm lange Querstrecke durch den Halbschalenreaktor erkannt werden. Außerdem ist zu erkennen, wie die Temperaturänderung zu Beginn der Messung eine Spitze ausbildet, was geschieht, weil das Temperiermedium durch einen

zentralen Kanal gepumpt wird. Die Wärmeleitung im Stahl führt dann dazu, dass sich das erwartete Plateau an der Stelle der Querbohrung ausbildet. Nach einiger Zeit kommt es trotz konstanter Temperatur im Reaktor zu einem vermeintlichen Temperaturanstieg, wie durch die sinkende Dämpfung erkennbar ist. Dies war zuerst vermutlich darauf zurückzuführen, dass die Fasern durch ihre Verlegung und ihre Plastikschutzschicht unter mechanischer Spannung stehen, die sich mit der Zeit verändern. Das Problem der Spannungen im System ist im Moment das größte Hindernis betreffend einer reproduzierbaren und genauen Temperaturmessung mit den Glasfasern. Dies ist allerdings bereits in Bearbeitung. In der Vergangenheit konnte gezeigt werden, dass nackte Glasfasern nicht nur schneller auf Temperaturänderung reagieren, sondern auch weniger zu Verzerrung neigen.

Durch mehrere Messungen dieser Art konnte ein Temperaturprofil entlang des Halbschalenreaktors gemessen werden. Wie auch in Abbildung 3.8 zu erkennen, ist die größte Temperaturänderung bei der zweiten Querbohrung zu erkennen. Die Messstrecken waren vom Eingangsende des Halbschalenreaktor dabei jeweils 56 mm, 153 mm, 295 mm, 332 mm und 433 mm entfernt.

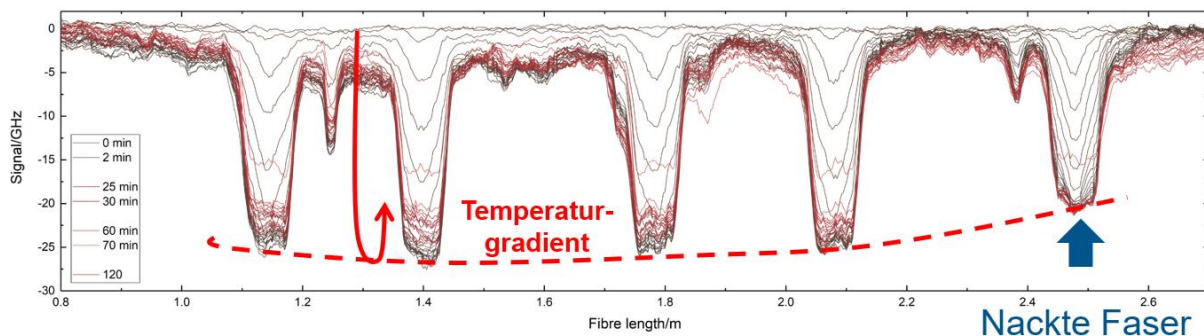


Abbildung 3.8: Temperaturgradient entlang des Halbschalenreaktors, illustriert mithilfe der Fasersensoren.

Diese Funde wurden mithilfe von Thermoelementen überprüft. Wenn die sich über die Reaktionszeit ändernde Dämpfung des Signals durch eine mit Thermoelementen messbare Temperaturänderung zurückführen ließe, wären die Fasersensoren weniger durch mechanische Spannungen beeinflusst als gedacht.

In Abbildung 3.9 sind die Temperaturverläufe von Thermoelementen gezeigt, die in ähnliche Positionen wie die Glasfasern zuvor eingeführt wurden. Die Positionen waren vom Eingangsende des Halbschalenreaktor dabei jeweils 56 mm, 120 mm, 332 mm und 433 mm entfernt.

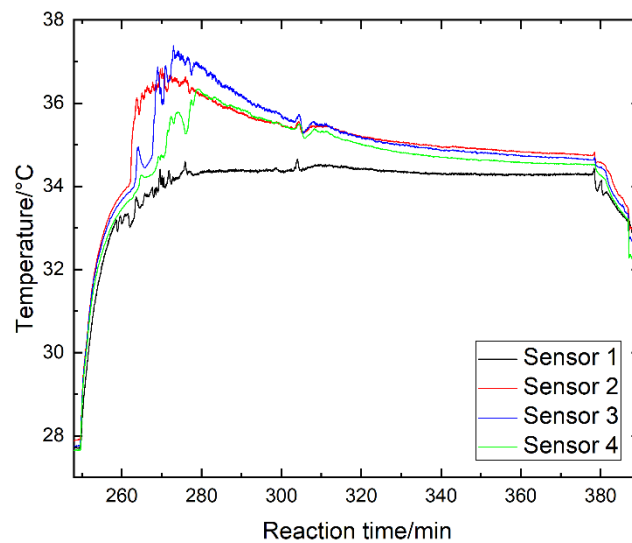


Abbildung 3.9: Thermoelementmessungen analog zu den Messungen mit den Fasersensoren.

Es kann in der Tat gesehen werden, dass es ein Temperaturmaximum im Reaktorverlauf gibt. Des Weiteren kann erkannt werden, dass der Temperaturschlag sich durch den Reaktor propagiert und die Sensoren daher zeitlich versetzt auf die exotherme Reaktion reagieren. Anschließend fallen die Temperaturen wieder ab, was durch Belagsbildung erklärt werden könnte. Der sich bildende Belag sollte dazu führen, dass der effektive Durchmesser des Reaktors kleiner wird und dadurch die zeitabhängige Initiierung der exothermen Reaktion weiter hinten im Reaktor stattfindet. Des Weiteren sollte die Temperatur abnehmen, da die Belagsschicht thermisch isoliert.

Außerhalb des Halbschalenreaktors konnte dasselbe Verhalten bestätigt werden.

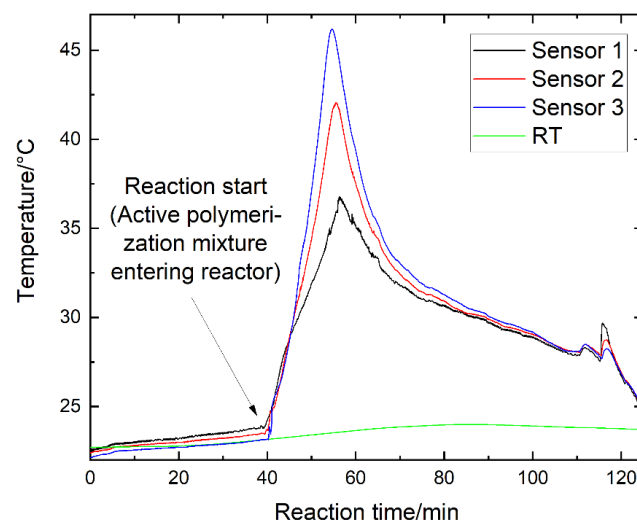


Abbildung 3.10: Thermoelementmessungen in einem 50 cm langen 3D gedruckten Reaktor ohne äußere Temperierung.

Der Reaktor hat einen Innendurchmesser von 12 mm und ist die in Abbildung 3.11 gezeigt geformt. Der abgebildete Abschnitt ist 16 cm lang und es können mehrere Abschnitte aneinandergereiht werden. Für die hier gezeigten Messungen wurden jeweils drei dieser Abschnitte kombiniert um einen ca. 50 cm langen Reaktor zu kreieren. Der Reaktor besitzt ein Loch in das ein Thermoelement in den Reaktionsstrom eingeführt werden kann.

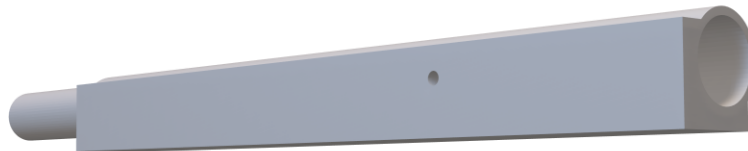


Abbildung 3.11: Geometrie des 3D gedruckten PLA Reaktors.

Der Reaktor passt fest in ein Modul, in das bis zu drei faseroptische Sensoren integriert werden können. In der Rundung wurde Thermopaste verstrichen, sodass es keine Luftlücke entsteht und die Temperaturmessung beeinflusst.

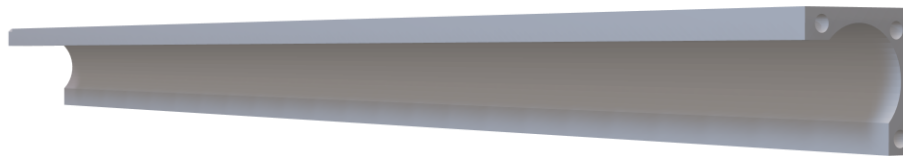


Abbildung 3.12: Modul für den Reaktor aus Abbildung 3.11 für faseroptische Temperaturmessungen.

Die Belagsdetektion die in den vorgehenden Thermoelementmessungen gezeigt wurde, konnte mithilfe der faseroptischen Messungen bestätigt werden. Der erwartete Temperaturverlauf einer exothermen Reaktion in einem nicht temperierten Rohrreaktor enthält ein Temperaturmaximum, welches ohne Belagsbildung während der gesamten Reaktionszeit stationär stabil sein müsste. Das Maximum liegt in dem verwendeten Aufbau hinter dem Reaktorausgang, aber trotzdem können Beobachtungen gemacht werden.

In der folgenden Heatmap ist zu sehen, dass das Temperaturmaximum der Reaktion hinter dem Reaktorausgang liegt. Diese Messung entspricht der Thermoelementmessungen in Abbildung 3.10.

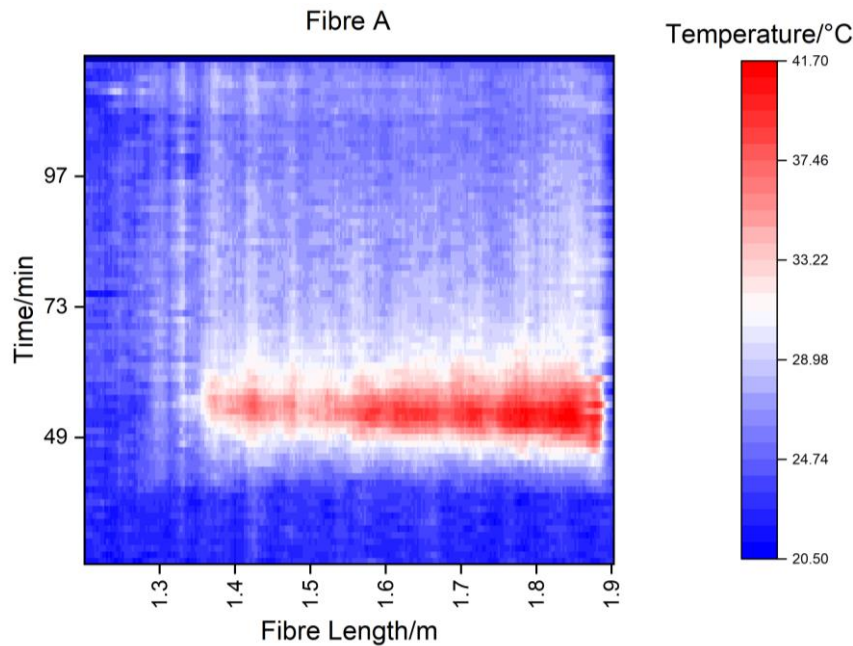


Abbildung 3.13: Heatmap der faseroptischen Messung im 3D gedruckten PLA Reaktor während einer Belags-trächtigen Reaktion.

Es kann zusammenfassend festgestellt werden, dass Belag im Halbschalenreaktor, sowie in einem 3D gedruckten PLA Reaktor detektiert werden konnte. Der Belag führt dazu, dass das gemessene Temperaturprofil entlang der Rohrreaktoren weiter nach hinten verschoben wird, und zu abnehmender Temperatur im Reaktormantel. Dies bestätigt die ursprünglichen Annahmen. Eine Belagsquantifizierung durch Temperaturmessung konnte noch nicht durchgeführt werden.

AP 1.4 Übertragung erfolgreicher Messmethoden auf die anderen Stoffsysteme

Wesentliche wissenschaftlich-technische Ergebnisse:

- Test der Ultraschallmesstechnik zusammen mit RUB-EST im Wacker-Stoffsystem
- Bisherige Ergebnisse sehen vielversprechend aus, benötigen jedoch noch weitere Messungen zur Validierung der Aussagen
- Anpassung der Geometrie der Ultraschallmesszelle zur Optimierung der Strömungsverhältnisse durchgeführt, Verbesserung der Ergebnisse erzielt
- Stabsonde (CEMOS) ist beständig gegenüber dem verwendeten Stoffsystem, nicht aber gegenüber der Reinigungslösung, daher Ausbau vor Reinigung nötig
- Erprobung der Stabsonde zusammen mit CEMOS durchgeführt
- Es wird vermutet, dass die Stabsonde als Belagsdetektor nicht geeignet ist, da die Sensitivität gegenüber dem Feststoffgehalt höher ist als gegenüber einer Belagsbildung

Zusammen mit der RUB-EST wurde die Ultraschallmesszelle am Hamburger Laborversuchsstand im Wackerstoffsystem erprobt. Dazu wurden sowohl Saat-Emulsionspolymerisationen als auch ab initio Emulsionspolymerisationen durchgeführt, bei welchen die Messzelle vor den Reaktor geschaltet war. Eine neue Messzelligeometrie mit vergrößerten Zu- und Abläufen

wurde entwickelt, welche auch vom Strömungsbild optimiert wurde. Mithilfe der Messzelle konnte bestätigt werden, dass eine Zunahme der Dämpfung während der Reaktion zu beobachten ist, die auf Belagsbildung zurückzuführen ist. Nach weiteren Optimierungen der Messzelle und Messmethode ist es möglich, mit der Belagsbildung in der Messzelle die Belagsbildung im letzten Reaktordrittel nahezu zu simulieren und somit die zeitliche Belagsbildung im Reaktor abzubilden. Zudem ist es ebenfalls möglich, durch die Messtechnik auch eine Reinigung des Reaktors zu überwachen und somit analytikbasiert einen sicheren closed-loop-Betrieb zu ermöglichen. Weitere Details zu diesen Ergebnissen sind im Bericht der RUB-EST dargestellt.

Die Erprobung der Stabsonde im Hamburger Labor Versuchs wurde gemeinsam mit CEMOS durchgeführt. Vorversuche zur Beständigkeit zeigen, dass die Sonde gegenüber der Reaktionsdispersion beständig ist, die Reinigung erfolgt mechanisch, da die Sonde nicht dauerhaft gegenüber der Reinigungslösung ist. Erste Messungen im Versuchsstand zeigten zunächst einen erfolgsversprechenden Verlauf des Messsignals, da dieses während der Reaktion signifikant anstieg und nach einiger Zeit eine Sättigung erreichte. Weitergehende Untersuchungen legen jedoch die Vermutung nahe, dass der Anstieg des Messsignals auf eine Zunahme des Festkörpergehalts der Dispersion zurückzuführen ist und nicht wie zunächst angenommen auf eine Belagsbildung. Dabei besteht die Möglichkeit, dass durch den Festkörpergehalt der Dispersion die Sättigung des Detektors bereits erreicht wird und weitere Veränderungen durch Beläge somit nicht mehr detektierbar sind. Auch eine Validierung der Ergebnisse zeigt, dass die Störeinflüsse im System aufgrund von Veränderungen im Festkörpergehalt sowie statistischen Einflüssen größer sind als die zu erwartenden Belagssignale, sodass eine erfolgreiche Belagsdetektion mit diesem Stabsonden-Aufbau im Emulsions-Stoffsystem nicht realisierbar erscheint.

3.2.2 AP 2 Quantitatives Monitoring von Belagsbildungsvorgängen in spez. Zellen und Reaktoren der Firmenbeispiele

AP 2.2 Belagsbildungsversuche mit integrierter Messtechnik im Laborreaktor

Wesentliche wissenschaftlich-technische Ergebnisse:

- Modellierung der Wärmeübergänge des Halbschalenreaktors
- Ermittlung geeigneter Positionen zur Implementierung der faseroptischen Sensoren
- Charakterisierung der Mischgüte im Halbschalenreaktor
- Charakterisierung der Vermischung, insbesondere der Initialvermischung, im Polymerisationsaufbau
- Durchführung von Versuchen zu unterschiedlichen Prozessbedingungen

Der Halbschalenreaktor wurde hinsichtlich seiner Wärmedurchgänge im zu untersuchenden Betriebsbereich simuliert. Anhand der Simulationen wurden gemeinsam mit Fluitec für die Messaufgabe geeignete Positionen zur Implementierung der Glasfasern in den Reaktor identifiziert und von Fluitec ein entsprechender Reaktor gefertigt. (Abbildung 3.14).

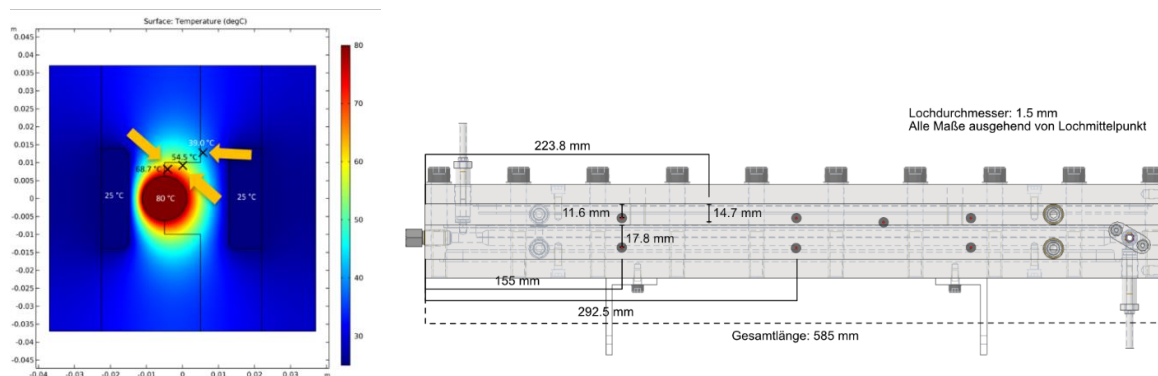


Abbildung 3.14: Simulation der Wärmedurchgänge des Halbschalenreaktors samt zunächst ausgewählter Längsbohrungen sowie Skizze samt nun geplanter Tangentialbohrungen.

Nach Lieferung des Halbschalenreaktors wurde dieser in den Versuchsstand integriert und Emulsionspolymerisationen durchgeführt. Es wurde deutlich, dass der Hauptteil des Belags sich an den statischen Mischelementen bildet, sodass die gravimetrische Belagsquantifizierung ausschließlich auf die Mischelemente bezogen wurde. Dadurch ist eine Ortsauflösung der Belagsbildung im Reaktorverlauf möglich, da jedes Segment einzeln betrachtet werden kann. Bei den ab initio Emulsionspolymerisationen variiert der Belagsschwerpunkt je nach Reaktionsbedingungen. Oft befindet er sich im letzten Reaktordrittel, da die Belagsneigung mit zunehmendem Umsatz der Polymerisation steigt. Lediglich bei Reaktionsbedingungen, die sehr frühzeitig hohe Umsätze erzielen, ist der Belagsschwerpunkt in die erste Reaktorhälfte verschoben.

Der Halbschalenreaktor mit Vormischer wurde auf seiner Mikromischgüte mittels der Villiermaux-Dushman Reaktion charakterisiert. Aufgrund der Reproduktionstoxizität von Borsäure wurden Experimente durchgeführt, um einen guten Ersatz hierfür zu finden. Hierbei wurden TRIS [tris(hydroxymethyl)aminomethan und Phosphorsäure untersucht. Das Puffersystem auf Basis von TRIS wurde mit Perchlor- und Schwefelsäure getestet. Aufgrund von diesen Experimenten und Untersuchungen des Verhältnisses von HPO_4^{2-} und H_2PO_4^- konnte festgestellt werden, dass die Ionenstärke die Kinetik der Villiermaux-Dushman Reaktion beeinflusst und in Berechnungen einfließen muss. Die Reaktionsordnung der Villiermaux-Dushman Reaktion mit Phosphatpuffer wurde untersucht. Sie beträgt in Summe 5, bestehend aus der Abhängigkeit der Säurekonzentration (H^+) – 2, der Iodatkonzentration (IO_3^-) – 1, und der Iodidkonzentration (I^-) – 2. Die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante wurde in Abhängigkeit der Ionenstärke μ festgestellt. Die Mikromischzeiten wurden mit einem erweiterten Inkorporationsmodell berechnet.

$$k = k_0 \cdot f_{\text{Dushman}} = -1.93(\pm 0.06) \cdot \frac{\sqrt{\mu}}{1 + \sqrt{\mu}} + 0.40(\pm 0.02) \cdot \mu \quad (3.1)$$

Mithilfe von Saccharose wurden Lösungen verschiedener Viskositäten hergestellt und das Mischverhalten in Abhängigkeit der Viskosität und der Mischgeschwindigkeit in einem Bulkreaktor untersucht. Abbildung 3.15 stellt die Triiodidkonzentration (mindere Mischgüte) in Abhängigkeit der Viskosität für verschiedene Rührgeschwindigkeiten dar.

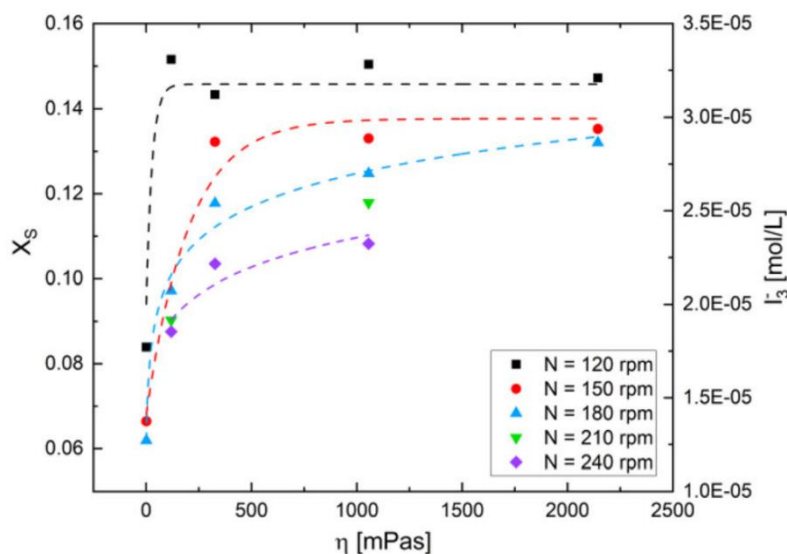


Abbildung 3.15: Ergebnisse von Villiermaux-Dushman Versuchen in einem Bulkreaktor bei verschiedenen Viskositäten.

Im Halbschalenreaktor mit Vormischer und ohne Vormischer wurden Mikromischversuche im Viskositätsbereich zwischen 1–1000 mPas durchgeführt. Es wurden pulsationsarme Zahn-radpumpen, Exzentrerschneckenpumpen und nicht hubsynchronisierte, pulsationsstarke Hubmembranpumpen bezüglich der Mikromischgüte miteinander verglichen. Die Mikrovermischung wurde für verschiedene Mischergeometrien, wie dem CSE-X/4 4.7 mm, CSE-XD/6 12.3 mm und dem CSE-X/8 G 12.3 mm, mit unterschiedlichen Einlaufkonfigurationen bei Volumenströme von 5–290 mL/min untersucht.

Für den Säurestrom wurde eine 1/16“ Kapillare und ein 8 mm Einlass eingesetzt. Es wurden Mikromischzeiten zwischen 0.02-1.6 s gemessen, wobei der CSE-X/4 mit Vormischer zur effektivsten Mikrovermischung führte. Die Ergebnisse sind in Abbildung 3.16 dargestellt.

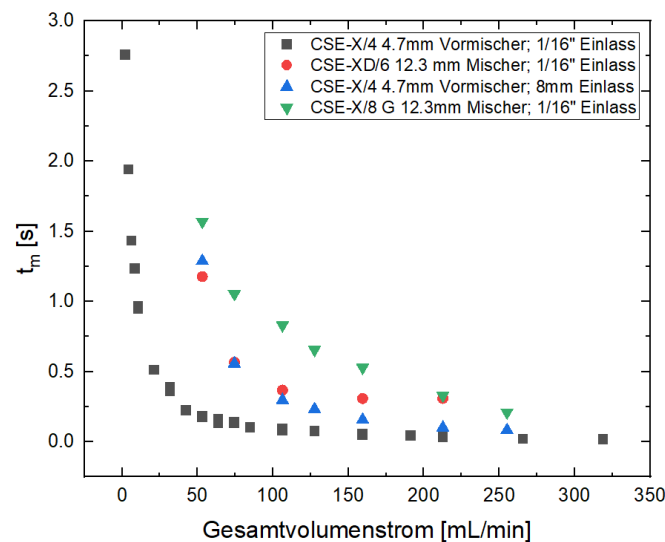


Abbildung 3.16: Mikromischzeiten für verschiedene Konfigurationen in wässriger Lösung.

Zudem wurde die Belagsbildung in Abhängigkeit der Initialvermischung im Halbschalenreaktor untersucht und dabei festgestellt, dass die Belagsbildung des ersten Mischelementes stark von der Einmischung des Initiatorstroms abhängt (Abbildung 3.17).

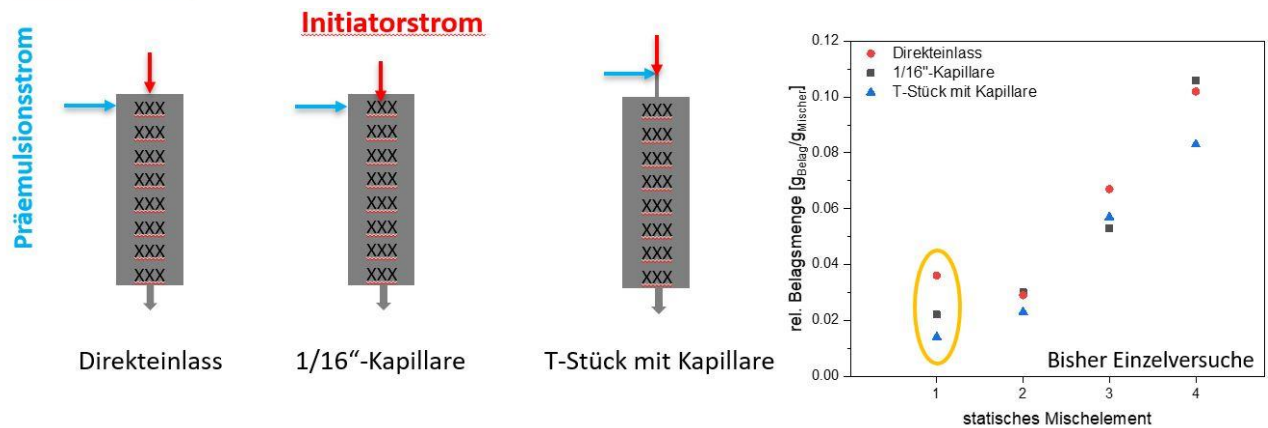


Abbildung 3.17: Darstellung der Einmischungsgeometrien sowie der Belagsmengen betrachtet auf die Mischelemente.

Aus den Versuchen geht hervor, dass die Belagsbildung der Versuche nahezu reproduzierbar verläuft, einzig die Belagsmenge im Eingangssegment weicht zwischen den Aufbauten stark voneinander ab, sodass die Vermutung naheliegt, dass die Initialvermischung einen erheblichen Einfluss auf die Belagsbildung aufweist. Ab dem zweiten Mischelement ist die Einmischung durch die statischen Mischelemente hinreichend gut, sodass Initialeffekte ausgeglichen werden und die Belagsbildung sich angleicht.

Zudem wurde die Abhängigkeit der Belagsbildung von der Monomerzusammensetzung, der Reaktionstemperatur, sowie Rezepturparametern, wie Initiator- und Emulgatoranteil untersucht. Die Auswertung der Versuche legt nahe, dass es signifikante Einflüsse der gewählten Parameter auf die Belagsbildung gibt (Abbildung 3.18).

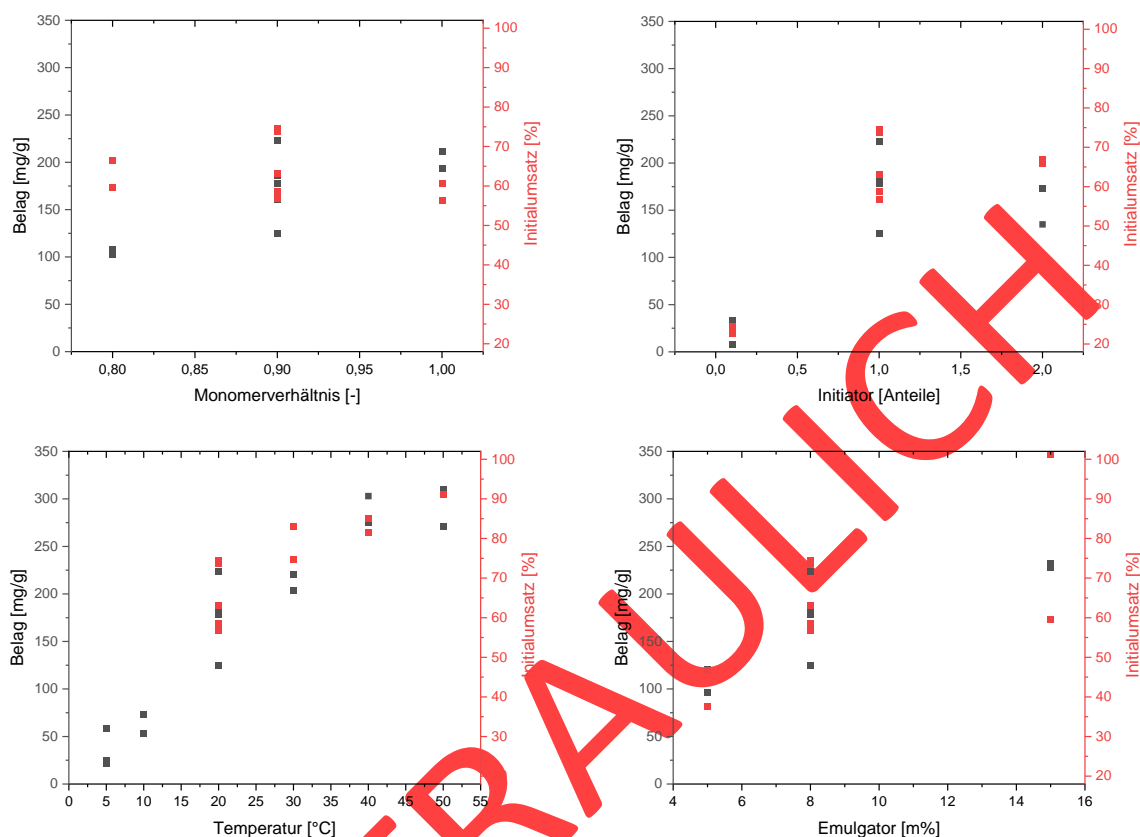


Abbildung 3.18: Auswertungsgrafiken der Versuche zur Untersuchung der Rezeptur- und Prozesseinflüsse auf die Belagsbildung, oben links Zusammenhang zwischen Comonomer-Zusammensetzung und Belagsmasse, oben rechts Auftragung des Einflusses der Initiatormenge auf die Belagsmasse, unten links Einfluss der Reaktionstemperatur auf die Belagsmasse und unten rechts Einfluss der Emulgatormenge auf die Belagsmasse.

Aus Abbildung 3.18 geht hervor, dass alle untersuchten Parameter einen direkten oder indirekten Einfluss auf die Belagsmasse aufweisen. Um direkte von indirekten Einflüssen zu unterscheiden, wurde der Initialumsatz der Reaktion in Abb. 6 ebenfalls mit aufgetragen, um zu differenzieren, welche der Einflussgrößen umsatzbedingt in Erscheinung treten und welche einen darüberhinausgehenden Einfluss haben. So wurde festgestellt, dass Initiator- und Emulgatorgehalt sowie Temperatur lediglich einen Einfluss auf den Reaktionsumsatz und dadurch mittelbar auch auf die Belagsmasse ausüben. Dabei ist der Einfluss des Umsatzes der GröÙte auf die Gesamtbelagsmenge. Zudem weist Monomerzusammensetzung einen Einfluss auf die Belagsbildung auf, welcher in der erhöhten Klebrigkeit der Polymere mit steigendem Vinylacetat-Anteil zu begründen ist und unabhängig von Umsatz oder Polymeranteil ist. Diese Untersuchungen stellen ein spannendes wissenschaftlich-technisches Ergebnis dar, welches aber die

wirtschaftliche Nutzung fraglich erscheinen lässt, da alle Belagsvermeidungsstrategien die hieraus hervorgehen die Effizienz des Prozesses herabsetzen würden und somit an Wirtschaftlichkeit einbüßen.

3.2.3 AP 3 Modellhafte Beschreibung von Belagsbildungsvorgängen

Wesentliche wissenschaftlich-technische Ergebnisse:

- Versuchsplan zur Belagsvorhersage durchgeführt
- Aus Versuchsplan wurden Temperatur, Emulgator- und Initiatorkonzentration sowie Comonomer-Verhältnis als relevante Größen ermittelt
- Direkte Einflüsse auf die Belagsbildung haben der Umsatz und die Monomierzusammensetzung
- Umsatz wird beeinflusst durch Temperatur, Emulgator- und Initiatorkonzentration
- Aus Experimenten wurden Modellterme für alle Einflussgrößen entwickelt und zu einer Modellgleichung kombiniert
- Belagsvorhersage für vergleichbare Rezepturen mit Abweichungen unter 15 % möglich

Aus den Einflussfaktoren aus Abbildung 3.18 geht hervor, dass alle Faktoren einen Einfluss auf die Belagsbildung ausüben. Aus den experimentellen Daten konnte darüber hinaus ein mathematisches Modell zur Belagsvorhersage entwickelt werden, welches es ermöglicht, die Belagsmasse anhand der gewählten Werte für die Parameter mit einer Genauigkeit von 15 % abzuschätzen. Dabei wurde als Gesamtgleichung für das Modell Gleichung 3.2 erhalten. Die detaillierte Herleitung der Gleichung ist aktuell zur Publikation eingereicht.

$$\begin{aligned}
 m_{\text{fouling}}(T, [I], [E], x_{VAc}) = & \\
 & 3.26 \cdot \left(90.24 \cdot e^{-\frac{173.6}{8.314 T}} + 31.75 \right) \cdot (\sqrt{[I]}) \\
 & \cdot \left(\frac{(-0.612 \cdot [E] + 22.5) \cdot \frac{(1.24 \cdot 10^{25} [E])}{N_L}}{65.016} \right) \\
 & + 486.4 x_{VAc} - 467.2
 \end{aligned} \tag{3.2}$$

Um das Modell zu Validierung wurden mit dem Modell Belagsmassen für bestimmte Versuchsbedingungen berechnet und mit experimentell gemessenen Belagsmassen verglichen (Abb. 3.19).

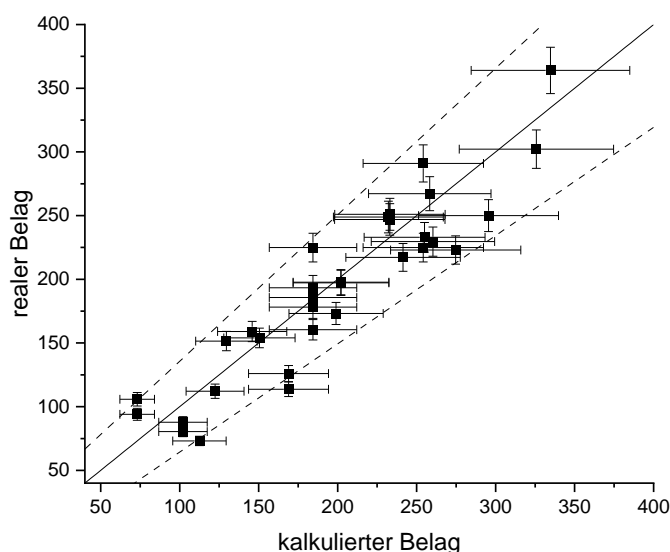


Abbildung 3.19: Darstellung der experimentell gemessenen Belagsmassen gegenüber den modellbasiert berechneten Belagsmassen zur Validierung des Modells. Die y-Fehlerbalken beschreiben die Messfehler während des Experiments, während die x-Fehlerbalken den intrinsischen Unsicherheitsbereich des Modells angeben. Die durchgezogene Linie gibt den erwarteten Wert an, die gestrichelten Linien den Unsicherheitsbereich.

Aus Abbildung 3.19 ist zu erkennen, dass das Modell zur Vorhersage der Belagsmassen im betrachteten Rezepturfenster gut geeignet ist und meist im angegebenen Unsicherheitsbereich liegt.

3.3 Fortschreibung des Verwertungsplans

Seitens der ITMC-UH als akademischem Partner waren als Verwertung Publikationen sowie die Präsentation auf wissenschaftlichen Tagungen geplant. Die wissenschaftlichen Ergebnisse wurden bereits in peer reviewed Publikationen zu Mikrovermischung und *inline*-Analytik für Emulsionspolymerisationen veröffentlicht. Weitere 3 drei Publikationen zu Einflüssen auf die Belagsbildung im untersuchten Stoffsystem sowie Sensorkonzepten in konkreter Planung und werden in den nächsten Monaten umgesetzt. Auch langfristig nach Projektende stehen die Erkenntnisse aus dem Projekt damit zur Verfügung und auch an der ITMC-UH werden an das Projekt vertiefende Arbeiten einzelner Aspekte angeschlossen, um weiteren wissenschaftlich-technischen Nutzen zu erzielen. Insbesondere auf dem Feld der faseroptischen Temperaturmessung sind noch weitreichende Arbeiten in Planung. Zudem ist ein weiteres Projekt zur Untersuchung von hydrophilen Beschichtungen bei der kontinuierlichen Emulsionspolymerisation in Zusammenarbeit mit der Universität Paderborn sowie der Wacker Chemie in Planung. Folglich werden auch nach Projektende die wissenschaftlichen Erkenntnisse genutzt und an einer Fortführung der Projektziele gearbeitet.

3.4 Arbeiten, die zu keiner Lösung führten

Im Rahmen des Projektes konnten nicht alle Ideen erfolgreich umgesetzt werden. Das Hauptziel einen kontinuierlichen Betrieb der gewählten Polymerisation im Technikumsmaßstab umzusetzen wurde nicht erreicht, da eine hinreichende Belagsvermeidung im Stoffsystem nicht gelang. So konnten zwar zahlreiche Erkenntnisse zur Belagsbildung gewonnen werden, diese führten allerdings nicht zur Findung eines Betriebszustandes, der bei sinnvollen Prozessbedingungen Reaktionszeiten von mehr als 5 Stunden zuließ. Somit war eine Realisierung im Technikumsmaßstab nicht möglich. Zudem wurden im Rahmen des Projektes keine Lösungen für die Implementierung mancher Sensorkonzepte erzielt. So konnte die Stabsonde, deren theoretische Eignung für das Emulsions-Stoffsystem bei der TUBS gezeigt werden konnte, nicht erfolgreich in den Versuchsstand der ITMC-UH implementiert werden, da im genutzten Aufbau die Störeffekte durch veränderliche Festkörpergehalte und statistische Effekte größer waren als eine belagsinduzierte Signaländerung. Auch für die Implementierung der faseroptischen Temperaturmessung in den Halbschalenreaktor konnte im Projekt keine Lösung gefunden werden, da diese zwar eine sehr gute Eignung in Testständen zeigen, die Wärmeleitung des Edelstahl aber eine Detektion thermischer Effekte in den Bohrungen des Halbschalenreaktors sehr herausfordernd macht.

3.5 Präsentationsmöglichkeiten für den Nutzer

Sämtliche wesentlichen Erkenntnisse der ITMC-UH wurden detailliert dokumentiert und wurden oder werden publiziert. Somit stehen die Ergebnisse allen Interessenten in Form von Veröffentlichungen zur Verfügung und können auch präsentiert bzw. zitiert werden. Zudem wurden detaillierte Berichte verfasst, die ebenfalls mit allen Projektpartnern geteilt wurden und als Basis für mögliche Präsentationen dienen können. Dabei sind vertrauliche Abschnitte als diese gekennzeichnet, sodass Interessenkonflikte eindeutig vermieden werden. Für weitergehende Präsentationen steht die ITMC-UH möglichen Interessenten auch jederzeit zur Verfügung und unterstützt diese bei ihren Vorhaben.

3.6 Einhaltung der Ausgaben und Zeitplanung

Die ITMC-UH war in dem Projekt als akademischer Partner im Verbund Emulsion beteiligt, um mit Laboruntersuchungen die Wacker Chemie zu unterstützen und akademische Beiträge zur Thematik beizusteuern. Die angestrebte Kostenplanung konnte von Seiten der ITMC-UH eingehalten werden, es wurden alle größeren Positionen in der Kostenplanung realisiert, sodass auch die kalkulierten Mittel eingesetzt wurden.

Auch der in der Vorhabensbeschreibung festgelegte Zeitplan wurde eingehalten. Zwischenzeitlich auftretende, coronabedingte Verzögerungen konnten zeitnah wieder aufgeholt werden und alle Meilensteine eingehalten werden. Im PM30 wurde beschlossen, keine Demonstratoranlage zu errichten und dafür den Fokus auf die Vertiefung und Präsentation der wesentlichen wissenschaftlich-technischen Erkenntnisse zu verschieben. Auch dies wurde an der ITMC-UH umgesetzt und die angepassten Ziele für die letzten Projektmonate termingerecht umgesetzt. Mit Abschluss des Projektes im September wurden die experimentellen Arbeiten abgeschlossen und vertiefende Experimente für weitere aus dem Projekt geplante Veröffentlichungen wurden noch bis Ende 2022 durchgeführt. Die Auswertung und Veröffentlichung der im Projekt gesammelten Daten und Erkenntnisse läuft noch parallel zum Projektabschluss bis Ende des dritten Quartals 2023.

4 Berichtsblatt und Document Control Sheet

1. ISBN oder ISSN	2. Berichtsart (Schlussbericht oder Veröffentlichung) Schlussbericht (öffentlicher Teil)	
3. Titel Schlussbericht zum Verbundprojekt: „KoPPonA 2.0“- Kontinuierliche Polymerisation in modularen, intelligenten, gegen Belagsbildung resistenten Reaktoren - Teilvorhaben: Verfahrensentwicklung und betriebliche Umsetzung für die Emulsionspolymerisation		
4. Autor(en) [Name(n), Vorname(n)] Dr. Förster ¹ , Jan Dr. Fritsch ¹ , Thomas Dr. Tebrügge ¹ , Jan Prof. Dr.-Ing. Musch ² , Thomas B.Sc. Osenberg ² , Marco M.Sc. Haspel ⁴ , Dominik Dr. Pauer ³ , Werner M.Sc. Rust ³ , Sören Dr.-Ing. Klinkert ⁵ , Annika Dr.-Ing. Augustin ⁵ , Wolfgang Prof. Dr.-Ing. Scholl ⁵ , Stephan Dr. Melchin ⁶ , Timo Dr. Eckl ⁶ , Bernhard		5. Abschlussdatum des Vorhabens 30.09.2022
		6. Veröffentlichungsdatum 16.03.2023
		7. Form der Publikation Forschungsbericht
8. Durchführende Institution(en) (Name, Adresse) ¹ KROHNE Innovation GmbH Ludwig-Krohne-Str. 5 47058 Duisburg ² Ruhr Universität Bochum Universitätsstraße 150 44801 Bochum ³ Universität Hamburg Institut für Technische und Makromolekulare Chemie Bundesstraße 45 20146 Hamburg ⁴ Friedrich-Alexander Universität Erlangen-Nürnberg FAU Professur für Fluidsystemtechnik (FST) Cauerstraße 4 91058 Erlangen ⁵ Technische Universität Braunschweig Institut für Chemische und Thermische Verfahrenstechnik (ICTV) Langer Kamp 7 38106 Braunschweig ⁶ Wacker Chemie AG Johannes-Hess-Straße 24 84489 Burghausen		9. Ber. Nr. Durchführende Institution
		10. Förderkennzeichen 03EN2004C, E, G, I, M, N
		11. Seitenzahl 44
12. Fördernde Institution (Name, Adresse)		13. Literaturangaben 36

Bundesministerium für Wirtschaft und Klimaschutz (BMWK) 11019 Berlin	14. Tabellen 6 15. Abbildungen 29
16. Zusätzliche Angaben	
17. Vorgelegt bei (Titel, Ort, Datum)	
<p>18. Kurzfassung</p> <p>Im KoPPonA 2.0 Verbundvorhaben sollte, ausgehend von Erkenntnissen aus dem KoPPonA 1.0 Projekt, die Anwendungsbasis des Konzepts einer energie-/ ressourceneffizienten, beschleunigten, kombinierten Produkt- und Verfahrensentwicklung auf eine breitere Basis für unterschiedliche Polymerisationssysteme gestellt werden. Am Beispiel des Teilvorhabens zur Emulsionspolymerisation von Vinylacetat, als industriell relevantes Beispiel, wurde das Belagsverhalten bei kontinuierlicher Reaktionsführung in drei für das Vorhaben entwickelten Versuchsanlagen unterschiedlicher Komplexität untersucht. Grundlegende Arbeiten zu Belagskinetiken und der Wirksamkeit von Beschichtungen wurden in einem Strömungskanal (SK), umfangreiche Polymerisationsarbeiten in einem Halbschalenreaktor (HSR) und einer größeren Contiplant Versuchsanlage (CP) durchgeführt. Begleitet wurden die Arbeiten von einer parallelen Entwicklung von Messtechniken zur zeitlichen Verfolgung von Belagszuständen.</p> <p>Von den untersuchten Messsystemen und Methoden wurden für die Emulsionspolymerisation spektroskopische Verfahren über Stabsonden, Wärmestrommessungen in der SK Anlage, Körperschall an der CP Anlage und Ultraschall in einer speziell entwickelten Messzelle an der HSR Anlage untersucht. Messverfahren mit lokal begrenzter Messinformation, wie spektroskopische Verfahren, konnten für Untersuchungen reduzierter Komplexität zur Aufnahme von Belagskinetiken eingesetzt werden, waren aber für den Einsatz in den größeren Anlagen ungeeignet. Die Wärmestrommessungen im SK haben sich als vielseitige Methode zur Beurteilung der Wirksamkeit von Beschichtungen und zur Aufnahme von Belagskinetiken erwiesen. Körperschallmessungen konnten für eine 1-modulige CP Anlage mit Belagsmassen korrelierbare Informationen liefern, bei der Erweiterung auf 3 Reaktormodule waren keine klar abgrenzbaren Frequenzverschiebungen mehr auswertbar. In einer iterativ entwickelten externen Messzelle am Reaktorausgang konnten mittels Ultraschallmessungen gute Korrelationen zwischen Belagsaufbau und Messsignal in der Proxyreaktorzelle und den experimentell bestimmten Belagsmassen erstellt werden.</p> <p>Für einen kontinuierlichen dauerhaften Betrieb waren die untersuchten Reaktorkonzepte HSR und CP nicht geeignet. Die Bildung von Polymerbelägen aus Partikelfouling und Reaktionsfouling führte nach vergleichsweise kurzen Reaktorlaufzeiten von ca. 25 mittleren Verweilzeiten oder 3-3.5 h zu kritischen Belagszuständen bis hin zur Verstopfung des Reaktors. Keine geprüfte Beschichtung und kein Betriebszustand (Temperatur, Verweilzeit, Zusammensetzung und Durchfluss) konnte ausreichend gegen Belagsbildung stabile Bedingungen erzeugen, um die Laufzeit erheblich zu verlängern. Eine Übertragbarkeit in einen größeren Pilotmaßstab wurde daher ausgesetzt.</p>	
<p>19. Schlagwörter</p> <p>Millireaktoren, Polymerisation, Emulsion, Vinylacetat, kontinuierlich, Messtechnik, Fouling</p>	
<p>20. Verlag</p> <p>Technische Informationsbibliothek (TIB), Hannover</p>	<p>21. Preis</p> <p>-</p>

1. ISBN or ISSN	2. type of document (e.g. report, publication)	
3. title Schlussbericht zum Verbundprojekt: „KoPPonA 2.0“- Continuous polymerization in modular, intelligent, fouling resistant reactors – Subproject: Process development and implementation for emulsion polymerization		
4. author(s) (family name, first name(s)) Dr. Förster ¹ , Jan Dr. Fritsch ¹ , Thomas Dr. Tebrügge ¹ , Jan Prof. Dr.-Ing. Musch ² , Thomas B.Sc. Osenberg ² , Marco M.Sc. Haspel ⁴ , Dominik Dr. Pauer ³ , Werner M.Sc. Rust ³ , Sören Dr.-Ing. Klinkert ⁵ , Annika Dr.-Ing. Augustin ⁵ , Wolfgang Prof. Dr.-Ing. Scholl ⁵ , Stephan Dr. Melchin ⁶ , Timo Dr. Eckl ⁶ , Bernhard	5. end of project 30.09.2022	6. publication date
	7. form of publication Report	
	8. performing organization(s) (name, address) ¹ KROHNE Innovation GmbH Ludwig-Krohne-Str. 5 47058 Duisburg ² Ruhr Universität Bochum Universitätsstraße 150 44801 Bochum ³ Universität Hamburg Institut für Technische und Makromolekulare Chemie Bundesstraße 45 20146 Hamburg ⁴ Friedrich-Alexander Universität Erlangen-Nürnberg FAU Professur für Fluidsystemtechnik (FST) Cauerstraße 4 91058 Erlangen ⁵ Technische Universität Braunschweig Institut für Chemische und Thermische Verfahrenstechnik (ICTV) Langer Kamp 7 38106 Braunschweig ⁶ Wacker Chemie AG Johannes-Hess-Straße 24 84489 Burghausen	
9. originator's report no.		10. reference no.
11. no. of pages 44		
12. sponsoring agency (name, address) Federal Ministry for Economic Affairs and Climate Action (BMWK) 11019 Berlin		13. no. of references 36
		14. no. of tables 6

	15. no. of figures 29
16. supplementary notes	
17. presented at (title, place, date)	
<p>18. abstract</p> <p>The KoPPonA 2.0 project was intended to address a broader variety of polymerization systems, based on findings from the KoPPonA 1.0 project, the application basis of the concept of an energy- / resource-efficient, accelerated, combined product and process development. The subproject on continuous emulsion polymerization of vinyl acetate, as an industrially relevant example system, investigated the deposit formation (fouling) in three experimental test systems of varying complexity specifically developed for the project. Fundamental work on fouling kinetics and the effectiveness of reactor coatings was carried out in a flow channel (SK)., extensive polymerization work was carried out in a half-shell reactor (HSR) and a larger Contiplant pilot system (CP). The work was accompanied by the parallel development of analytical tools for the monitoring of fouling development and status in a test reactor setup.</p> <p>Of all developed analytical tools and methods, spectroscopic probes, heat flow measurements in the SK setup, structure-borne sound at the CP system and ultrasound in a specially developed proxy cell at the HSR setup were evaluated for emulsion polymerization. Methods with locally restricted information gain, such as spectroscopic methods, proved their potential in reactor systems of reduced complexity for the recording of fouling kinetics. However, these were unsuitable for utilization in the larger and more complex reactor setups (HSR). The heat flow measurements in the SK have proven to be a versatile method for the evaluation of reactor coating effectiveness and measurements of mass-based fouling kinetics. Structure-borne sound measurements provided information for a 1-module CP reactor that correlated with experimentally determined fouling masses but failed when extending to 3 reactor modules. No clearly definable frequency shifts were derived correlating with fouling masses. Finally, in an iteratively developed external measuring cell good agreement between ultrasound signals from the proxy reactor cell and the experimentally determined reactor fouling masses were obtained.</p> <p>The investigated reactor concepts HSR and CP were evaluated to be not suitable for continuous operation in an emulsion system. The formation of polymer deposits from particle fouling and reaction fouling led to comparatively short reactor times of about 25 mean residence times or 3-3.5 h until critical coating conditions up to blockage of the reactor were reached. No evaluated reactor coating and no operating condition (temperature, residence time, composition, and flow) could create sufficiently stable conditions against deposit formation to significantly extend the service life. Transfer of the polymerization process to a larger pilot scale reactor setup was therefore suspended.</p>	
<p>19. keywords</p> <p>Milli-reactors, Polymerization, Emulsion, Vinyl acetate, Continuous, Sensors, Fouling</p>	
20. publisher	21. price -