

Technische Universität München

Fakultät für Chemie

Wacker-Lehrstuhl für Makromolekulare Chemie

Herstellung von Polymeren und Partikeln in einem Spinning Disk Reactor

Zhizhong Cai

Vollständiger Abdruck der von der Fakultät für Chemie der Technischen Universität
München zur Erlangung des akademischen Grades eines

Doktors der Naturwissenschaften

genehmigten Dissertation.

Vorsitzender: Univ.-Prof. Dr. Klaus Köhler

Prüfer der Dissertation:

1. Univ.-Prof. Dr. Oskar Nuyken, i. R.
2. Univ.-Prof. Dr. Kai-Olaf Hinrichsen

Die Dissertation wurde am 19. Februar 2008 bei der Technischen Universität München
eingereicht und durch die Fakultät für Chemie am 10. März 2008 angenommen.

Meinen Eltern

... und denen, die meine Zeit in Deutschland
so unvergesslich gemacht haben

Danksagung

Diese Arbeit wurde am Lehrstuhl für Makromolekulare Chemie der Technischen Universität München angemeldet und im Zeitraum von November 2005 bis Januar 2008 bei der BASF Construction Chemicals GmbH, ehemaliger Bereich Bauchemie der Degussa AG, in Trostberg angefertigt.

Für die Aufnahme und Unterstützung der Promotionsarbeit möchte ich mich bei meinem Doktorvater Herrn Univ.-Prof. Dr.-Ing. Oskar Nuyken herzlich bedanken. Mit seiner vertrauensvollen Förderung schuf er die Basis für den Erfolg dieser Arbeit.

Für die Bereitstellung des interessanten Themas, die stete Bereitschaft zur Diskussion und die vielen Denkanstöße, aber auch und vor allem für die Freundschaft gilt mein Dank besonders Herrn Dr. Helmut Mack und Herrn Dr. Laurent Marc.

Mein besonderer Dank gilt auch Frau Dr. Silke Flakus, Herrn David Kong, Herrn Dr. Florian Liesener, Herrn Dr. Laurent Marc und Herrn Dr. Mario Vierle, nicht nur im Bezug auf die Korrektur des Manuskripts der Dissertation sondern auch für die stete große Hilfsbereitschaft.

Außerdem möchte ich mich besonders bedanken bei meinen Teamkollegen: Frau Kathrin Thaler, Frau Cindy Mangelot, Frau Claudia Kusche, Frau Elli Renner, Herrn Tobias Austermann, Herrn Andreas Brey und Herrn Dr. Florian Liesener für die schöne Arbeitsatmosphäre und die Freundschaft.

Bei Herrn Erwin Pache (gute Besserung), Herrn Stefan Schwenk und Herrn Jose Thaler bedanke ich mich sehr für die Herstellungen von Werkzeugen und die wertvollen Diskussionen zur Erweiterung des Reaktors.

Bei Herrn Alexander Juels und Herrn Stefan Obergröbner bedanke ich mich für die Unterstützung beim Analysieren der Proben.

Bei Herrn Dr. Karl-Heinz Waßmer bedanke ich mich für die Hilfe zur Auswahl eines geeigneten Modells für die Berechnung der Kühlungsleistung.

Allen ehemaligen und gegenwärtigen Mitgliedern des Kompetenzzentrums in Trostberg danke ich für die sehr schönen zwei Jahre.

Tu erst das Notwendige,

dann das Mögliche,

und plötzlich schaffst du das Unmögliche.

Franz von Assisi

天将降大任于是人也

必先苦其心志

劳其筋骨

饿其体肤

空乏其身

行拂乱其所为

所以动心忍性

曾益其所不能

Inhaltverzeichnis

Kapitel 1

Einleitung	- 1 -
1.1 Entwicklung von <i>Process Intensification</i>	- 1 -
1.2 Die Philosophie von <i>Process Intensification</i>	- 3 -
1.2.1 Kosten	- 4 -
1.2.2 Sicherheit.....	- 4 -
1.2.3 <i>Time to Market</i>	- 4 -
1.2.4 Gesellschaftliches Ansehen.....	- 5 -

Kapitel 2

<i>Process Intensification Toolbox</i>	- 7 -
2.1 <i>Process Intensification Methods</i>	- 8 -
2.1.1 Neue Prozesse mit Multifunktionellen Reaktoren	- 8 -
2.1.2 Alternative Energieformen und –quellen	- 9 -
2.1.3 Neue Entwicklungs- und Verfahrensmethoden	- 10 -
2.2 <i>Process Intensification Equipment</i>	- 11 -
2.2.1 Mischer und Reaktor	- 12 -
2.2.2 Neue Katalysatorträger und Packungen	- 13 -
2.2.3 <i>High exothermal Reactor</i>	- 15 -
2.2.4 Mikroreaktoren.....	- 16 -
2.2.5 Der <i>HiGee</i> -Reaktor	- 17 -
2.2.6 Der <i>Spinning Disk Reactor</i>	- 18 -

Kapitel 3

Aufgabenstellung	- 20 -
-------------------------------	--------

Kapitel 4

Polyurethanherstellung und <i>Process Intensification</i>	- 22 -
4.1 Polyurethane	- 22 -
4.1.1 Urethanbildung und Polyurethansynthese	- 22 -
4.1.2 Verwendung von Polyurethanen	- 24 -
4.2 Polyurethanbindemittel	- 24 -
4.2.1 Silanterminierte Polyurethanbindemittel	- 27 -
4.3 <i>PI-Equipment</i> für Polyurethanherstellung	- 28 -
4.3.1 Konventioneller Prozess mit Batch-Reaktor	- 28 -
4.3.2 Alternativer Reaktor zur Polyurethanherstellung	- 30 -
4.3.3 <i>SDR</i> für die Polyurethanherstellung	- 34 -
4.4 Aufbau der <i>SDR</i>-Anlage	- 47 -
4.4.1 Der <i>Spinning Disk Reactor</i>	- 47 -
4.4.2 Steuerungseinheiten und Pumpen	- 51 -
4.4.3 Temperierapparate	- 53 -
4.5 <i>SDR</i>-Prozess zur Polyurethanherstellung	- 54 -
4.5.1 <i>SDR</i> -Prozess zur Herstellung der PU-Bindemittel	- 54 -
4.5.2 <i>SDR</i> -Prozess zur Herstellung der SPU-Bindemittel	- 74 -
4.5.3 Rechnung der Wandkühlung für einen <i>Scale-up</i>	- 83 -
4.5.4 Verbesserung und Vereinfachung der <i>SDR</i> -Scheiben	- 99 -

Kapitel 5

UV-initiierte Polymerisationen im <i>SDR</i>	- 103 -
5.1 Radikalische Polymerisation	- 103 -
5.2 UV-initiierte Polymerisation und <i>Process Intensification</i>	- 106 -
5.3 UV-initiierte Emulsionspolymerisationen im <i>SDR</i>	- 108 -
5.4 UV-Initiierte Lösungspolymerisationen im <i>SDR</i>	- 112 -

Kapitel 6

Partikelherstellung im <i>SDR</i>	- 116 -
6.1 Fällung von Bariumsulfat-Partikeln im <i>SDR</i>	- 116 -
6.1.1 Einfluss vom Dosierort der Na ₂ SO ₄ -Lösung	- 118 -
6.2 Herstellung von Nano-Silberpartikeln im <i>SDR</i>	- 123 -

Kapitel 7

Zusammenfassung und Ausblick	- 126 -
---	---------

Kapitel 8

Experimenteller Teil	- 129 -
-----------------------------------	---------

8.1 Geräte und Zubehör	- 129 -
-------------------------------------	---------

8.1.1 Versuchsanlage	- 129 -
----------------------------	---------

8.2 Chemikalienliste	- 131 -
-----------------------------------	---------

8.3 Allgemeine Versuchsvorschriften	- 132 -
--	---------

8.3.1 Herstellung der Polyurethane mit dem <i>SDR</i>	- 132 -
---	---------

8.3.2 Herstellung der silylierten Polyurethane mit dem <i>SDR</i>	- 133 -
---	---------

8.3.3 UV-initiierte Emulsionspolymerisation mit dem <i>SDR</i>	- 133 -
--	---------

8.3.4 UV-initiierte Lösungspolymerisation mit dem <i>SDR</i>	- 133 -
--	---------

8.3.5 Herstellung von Nano-Silberpartikeln im <i>SDR</i>	- 134 -
--	---------

8.3.6 Fällung von Ba ₂ SO ₄ -Partikeln im <i>SDR</i>	- 134 -
--	---------

8.4 Allgemeine Analytikvorschriften	- 134 -
--	---------

8.4.1 Viskositätsmessung	- 134 -
--------------------------------	---------

8.4.2 Farbindikator-Titration	- 134 -
-------------------------------------	---------

8.4.3 Partikelgrößenmessung	- 136 -
-----------------------------------	---------

Literaturverzeichnis	- 137 -
-----------------------------------	---------

Anhang	- 144 -
---------------------	---------

Abkürzungen

bzw.	beziehungsweise
vgl.	vergleiche
z. B.	zum Beispiel
AG	Aktiengesellschaft
<i>AIChE</i>	<i>American Institute of Chemical Engineers</i>
Abb.	Abbildung
AS	Acrylsäure
BASF SE	(Badische Anilin- und Sodafabrik) <i>Societas Europaea</i>
Bi	Bismut(III)-neodecanoat
<i>CEN</i>	<i>Centre D'études Nucléaires</i>
DBTL	Dibutylzinnlaurat
<i>DSM</i>	<i>Koninklijke DSM N.V.</i>
GPC	Gelpermeationschromatographie
Gew.	Gewicht
GC	Gaschromatographie
<i>HEX</i>	<i>high exothermal</i> (hoch exotherm)
I. G.	Interessen-Gemeinschaft
IPDI	Isophorondiisocyanat
IR	Infrarot
<i>ICI</i>	<i>Imperial Chemical Industries</i>
KT	Katalysator
<i>LED</i>	<i>Light Emitting Diode</i> (Leuchtdiode)
MDI	Diphenylmethandiisocyanat
Mio.	Million
NTS	Nummer der theoretischen Stufen
NTSM	Nummer der theoretischen Stufen pro Meter

NTU	Nummer der theoretischen Einheit
<i>PI</i>	<i>Process Intensification</i> (Prozessintensivierung)
PMMA	Polymethylmethacrylat
Polyol*	Polymer Alkohol
PS	Polystyrol
PTFE	Polytetrafluorethylen
PU	Polyurethan
<i>SDR</i>	<i>Spinning Disk Reactor</i>
SDS	Natriumdodecylsulfat
<i>SMR</i> [®]	<i>Sulzer-Mischer-Reaktor</i> [®]
SPU	silylierte Polyurethane
TDI	Toluoldiisocyanat
TEM	Transmissionselektronenmikroskop
THF	Tetrahydrofuran
<i>UK</i>	<i>United Kingdom</i>
UV	Ultraviolett
<i>USA</i>	<i>United States of America</i> (Vereinigte Staaten von Amerika)
VE-Wasser	vollentsalztes Wasser
VOBPEG	Vinyloxybutylpolyethylenglykol

* Der Begriff Polyol steht im Bereich der Dicht- und Klebstoffe für die Substanzklasse Polymer-Alkohol, bei denen es sich z. B. um Polypropylen- oder Polyethylenglykole mit unterschiedlichen Kettenlängen bzw. Molekulargewichten handelt. Diese sind nicht Polyole im eigentlichen Sinne (mit einer Vielzahl an freien Alkoholgruppen entlang der Kette) sondern lineare Moleküle mit einem Polyether-Rückgrat, die mit terminalen Alkohol-Funktionalitäten versehen sind. In dieser Promotionsarbeit steht der Begriff Polyol ausschließlich für Polypropylenglykole mit zwei terminalen Alkoholfunktionalitäten (wenn nicht ausdrücklich anders beschrieben), bei denen die angefügte Zahl dem Molekulargewicht entspricht.

Formelzeichen und Symbole

Einheiten

°C	Grad Celsius
g	Gramm
h	Stunde
kg	Kilogramm
min	Minute
mol	Mol
mL	Milliliter
<i>ppm</i>	<i>parts per million</i> (Teile pro Million)
rad	Radiant
<i>rpm</i>	<i>revolutions per minute</i> (Umdrehungen pro Minute)
s	Sekunde
J	Joule
K	Kelvin
L	Liter
N	Newton
Pa	Pascal
W	Watt
-	dimensionlos

Lateinische Buchstaben

a_z	Zentrifugalbeschleunigung	$\text{m}\cdot\text{s}^{-2}$
c	Konzentration	$\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$
g	Fallbeschleunigung	$\text{m}\cdot\text{s}^{-2}$

h	Wärmeübertragungskoeffizient	$\text{W}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{K}^{-1}$
k	Reaktionsgeschwindigkeitskonstante	-
n	Drehzahl	s^{-1}
r	Radius	m
t	Zeit	s
t_{res}	Verweilzeit	s
v	Geschwindigkeit	$\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$
z	vertikale Entfernung	m
A	Strömungsquerschnitt	m^2
A	Häufigkeitsfaktor	s^{-1}
C_p	spezifische Wärmekapazität	$\text{kJ}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$
D	Durchmesser	m
D_h	hydraulischer Durchmesser	m
E_A	Aktivierungsenergie	$\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$
F_z	Zentrifugalkraft	N
G_z	Grätz-Zahl (dimensionlose Zahl)	-
H	Höhe	m
L	Länge	m
M	Masse	kg
Pr	Prandtl-Zahl (dimensionlose Zahl)	-
Q	Energie	W
Q	Polydisperität	-
R	allgemeine Gaskonstante	$\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$
R	Radius	m
Re	Reynolds-Zahl (dimensionlose Zahl)	-
T	absolute Temperatur	K
U	Umfang eines Messquerschnitts	m
V	Geschwindigkeit	$\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$
V	Volumen	m^3
V'	Volumenstrom	$\text{m}^3\cdot\text{s}^{-1}$

Griechische Buchstaben

δ	Filmdicke auf der Scheibe	m
η	dynamische Viskosität	Pa·s
λ	Wärmeleitfähigkeit	W·m ⁻¹ ·K ⁻¹
ν	kinematische Viskosität	m ² ·s ⁻¹
ρ	Dichte	kg·m ⁻³
ω	Winkelgeschwindigkeit	rad·s ⁻¹
Δ	Differenz	

Indices (hochgestellt)

'	zeitliche Ableitung
-	durchschnittlicher Wert

Indices (tiefgestellt)

I, II	bezüglich der Komponenten I, II, etc.
i, o	<i>Input, Outlet</i> (Einlauf, Auslauf)
h	hydraulisch
log	logarithmisch
r	radiale Komponente
<i>res</i>	<i>residence</i> (Aufenthalt)
B	<i>SDR</i> -Boden
Disk	<i>SDR</i> -Scheibe
K	Kühlung
KW	Kühlwasser
PU	Polyurethan
<i>SDR</i>	<i>Spinning Disk Reactor</i>
W	<i>SDR</i> -Wand

z	zentrifugal
θ	Winkel-Komponente

Kapitel 1

Einleitung

Process Intensification

Unter dem Begriff „*Process Intensification*“ (*PI*) versteht man die Gedanken und Methoden zur (drastischen) Reduzierung von Anlagengrößen und Prozessstufen in der chemischen Industrie. Ziele von *PI* sind nicht nur die Reduzierung des Energieverbrauchs, der Abfallmengen, der eingesetzten Materialien und dadurch der Kosten, sondern auch die Reduzierung der Risiken für Mensch und Umwelt, so dass *PI* sowohl ökonomische, ökologische als auch sicherheitsrelevante Vorteile mit sich bringt. Gegenwärtig ist *PI* eine der wichtigsten Entwicklungsbestrebungen der chemischen Prozess- und Verfahrenstechnik und erzielt dadurch mehr und mehr Beachtung im Bereich Forschung und Entwicklung.

1.1 Entwicklung von *Process Intensification*

Erste Beispiele für *PI* finden sich in der Literatur bereits im 16. Jahrhundert. So beschreibt ein Holzschnitt von 1556 aus dem Werk „*Da Re Metallica*“ von *Agricola Georgius* die Erzherstellung als hoch integriertes Verfahren (Abb. 1).^[1,2]

In diesem Verfahren wurden Erze zuerst durch ein Fallwerk (**C**) gebrochen, in einem Walzwerk (**Y**) zerkleinert und anschließend im Behälter (**O**) mit Quecksilber gemischt. Das Gold wurde mit Quecksilber aus den Erzen durch Bildung von Amalgam extrahiert und mittels Filtration getrennt.

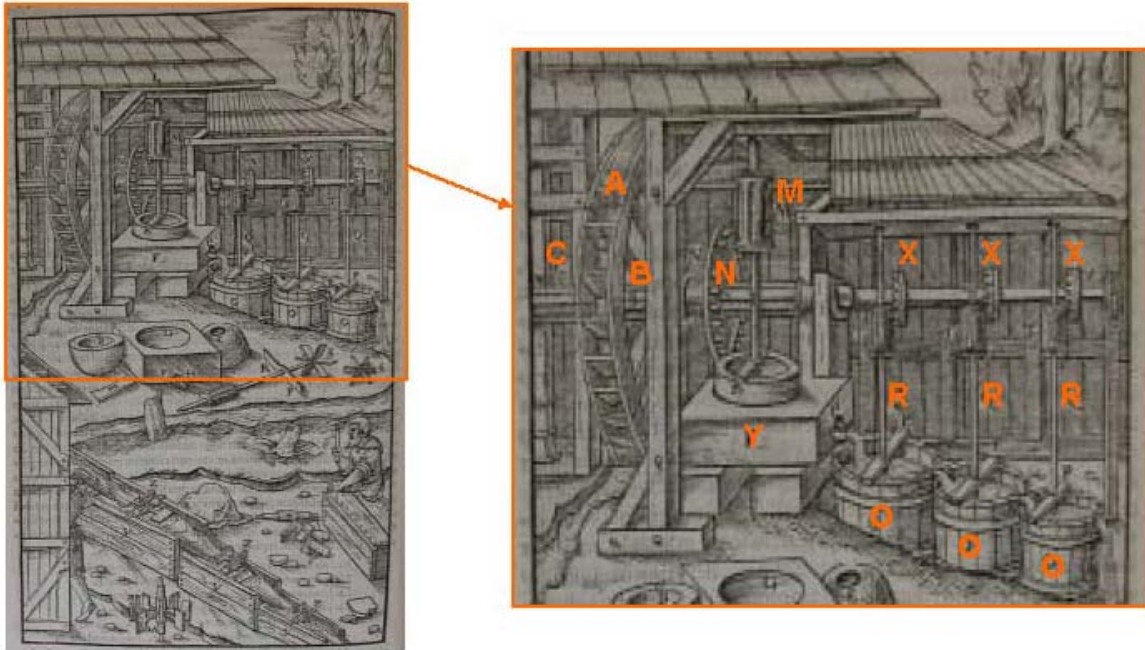


Abb. 1: Ein Verfahren für die Erzherstellung aus dem 16. Jahrhundert

Hierbei ist besonders hervorzuheben, dass das Fallwerk (C), die Walzwerkswelle (M) und die Rührer (R) der Behälter durch nur ein Wasserrad (A), eine Welle (B) und einige Zahnräder (N, X) betrieben wurden. Nach heutiger Sicht der Dinge (21. Jahrhundert) dürfte dieser Prozess als ein energiebasierendes, integriertes Verfahren und als die Urform von *PI* gezeichnet werden.

Erst Mitte der 1960er bis Anfang der 1970er erschien der Begriff *PI* in wissenschaftlichen Veröffentlichungen.^[2] Allerdings wurde *PI* damals nur als ein einfaches Äquivalent zur Prozessentwicklung verstanden.^[3] Die Geburt von *PI* im Hinblick auf das chemische Verfahrensprinzip war im Jahre 1983 durch eine Veröffentlichung von *Colin Ramshaw, ICI, New Science Group*, in der die Anwendung von *PI* an einem Destillationsprozess vorgestellt wurde.^[4]

In den letzten 25 Jahren hat die Bedeutung von *PI* im akademischen und industriellen Bereich stark zugenommen. In dieser Zeit entstanden mehrere Forschungs-Einrichtungen im Bereich von *PI*. So beschäftigen sich an der *Technischen Universität Delft*

(Niederlande) zwei Gruppen mit *Structured Reactors*^[5] und *Centrifugal Adsorption Technology*^[6]. Im *Greth CEN* Institut in *Grenoble* (Frankreich) wird intensiv an *Compact Heat Exchange Equipment* geforscht.^[7] In Deutschland werden Forschungen über Mikrotechnologie am *Institut für Mikrotechnik Mainz* betrieben.^[8] In China wird die Forschung und Entwicklung im Bereich von *High-Gravity Processing* betrieben.^[9] In den USA beschäftigt sich das *Pacific Northwest National Laboratory* mit *Microchannel Heat Exchangers*^[10] und das *Massachusetts Institute of Technology* mit *Microreactors*^[11]. Gleichzeitig beschäftigen sich eine Reihe von Chemiefirmen mit *PI* und haben erste erfolgreiche Anwendungen im kommerziellen Maßstab entwickelt, z. B. den Methylacetat-Prozess von *Eastman Chemical*,^[12] das Wasserstoffperoxid-Destillations-System von *Sulzer*^[13] und den Hypochlorsäure-Prozess von *Dow Chemical*^[14].

Die Entwicklungen im Bereich *PI* seit 1983 beeinflussen inzwischen neben dem klassischen Bereich der großindustriellen Produktionsverfahren auch Verfahren im kleineren Maßstab wie z. B. Bio- und Gärungsprozesse.^[15-18] Die Definition von *PI*, die früher ausschließlich als drastische Verkleinerung von Anlagen angesehen wurde, hat sich entsprechend verändert und wird heutzutage weitgehend verstanden als „*comprises novel equipment, processing techniques, and process development methods that, compared to conventional ones, offer substantial improvements in chemical manufacturing and processing*“.^[19]

1.2 Die Philosophie von *Process Intensification*

Die Philosophie von *PI* kann durch vier Worte gekennzeichnet werden: kleiner, billiger, sicherer und geschickter. In der Tat sind Anlagengröße, Grundstückskosten und Prozesssicherheit die wichtigsten Motivationen von *PI*. Für die chemische Industrie ergeben sich durch *PI* Vorteile in vier großen Bereichen: Kosten, Sicherheit, *Time to Market* und gesellschaftliches Ansehen^[20].

1.2.1 Kosten

PI führt zu wesentlich günstigeren Prozessen, besonders in Bezug auf:

- Grundstückskosten: höhere Produktionskapazität und/oder höhere Produktmenge je Herstellungseinheit
- Anlagenkosten: billigere, kompakte Apparate, reduzierte Rohrleitungen, integrierte Operationseinheiten usw.
- Rohstoffkosten: höherer Umsatz und / oder höhere Selektivität
- Energieaufwand: höhere Energieeffizienz
- Kosten der Nebenproduktentsorgung: weniger Nebenprodukte durch intensivierete Anlagen

1.2.2 Sicherheit

PI erhöht drastisch die Sicherheit der chemischen Prozesse. Es ist deutlich, dass hier die Formel gilt: je kleiner, desto sicherer. Es wurde durch eine Untersuchung von *AIChE* gezeigt, dass der schwere Chemieunfall in Bhopal 1984 durch *PI* hätte verhindert werden können. Bei dem Unfall wurden ca. 40 Tonnen Methylisocyanat aus einem Zwischenbehälter freigesetzt, so dass in der Folgezeit bis zu 3800 Menschen ums Leben kamen. Nach heutigem Stand von *PI* wäre für das gleiche Produktionsvolumen dank eines kontinuierlichen Prozesses ein Zwischenbehälter von nur 10 kg ausreichend.^[2,21] Außerdem kann ein intensivierter Prozess normalerweise zur Beseitigung von einer oder mehreren Operationseinheit(en) führen, was direkt zu Vorteilen in der Prozesssicherheit führt.

1.2.3 Time to Market

PI kann auch wichtige Fortschritte zur Verkürzung der Prozessentwicklungszeit vom Labormaßstab zur Produktion (dieser Vorgang wird *Scale-up* genannt.) mit sich bringen, welche das *Time to Market* (Zeit der Markteinführung) von Produkten reduziert. *Ramshaw* stellte als eine Möglichkeit zum Verkürzen von *Time to Market* einen pharmazeutischen Prozess durch Vereinheitlichung von Labor- und Produktionsprozess

vor. Mit diesem Gedanken wurde ein kontinuierlicher Prozess im Labormaßstab entwickelt und unmittelbar als kommerzieller Prozess verwendet^[22]. Im Vergleich zur herkömmlichen Methode, die auf der *Scale-up*-Philosophie mit *Batch*-Reaktor „Kessel → größerer Kessel → noch größerer Kessel“ beruht, hat diese neue Methode folgenden Vorteil: Der *Scale-up*-Vorgang von Pilotanlage zur Produktionsanlage kann wesentlich vereinfacht werden. Daraus folgend wird das Starten von der kommerziellen Produktion wesentlich beschleunigt, in einigen Fällen können sogar mehrere Jahre eingespart werden.

1.2.4 Gesellschaftliches Ansehen

Immer mehr Firmen haben erkannt, welche wichtige Rolle das öffentliche Ansehen der Firma für ein erfolgreiches Geschäft spielt. Ein guter Ruf ist zur Erlangung der notwendigen Unterstützung aus der Öffentlichkeit für die Aktivitäten der Firma nötig. Eine in den *USA* durchgeführte Untersuchung zeigte, dass nur die Tabak- und Atomkraftindustrie eine noch schlechtere Reputation als die chemische Industrie besitzt. Auch in Europa unterscheidet sich die Situation nicht wesentlich.^[2] Hier bietet *PI*, was mit der Philosophie von nachträglichen Entwicklungen mit sicheren und umweltfreundlichen Prozessen tief verbunden ist, wahrscheinlich den einfachsten und ersichtlichsten Schlüssel zur Verbesserung des Ansehens der chemischen Industrie. Mitarbeiter von *DSM* haben vor einigen Jahren ihre Vision von *PI* anhand eines Industrieprozesses veröffentlicht (Abb. 2).

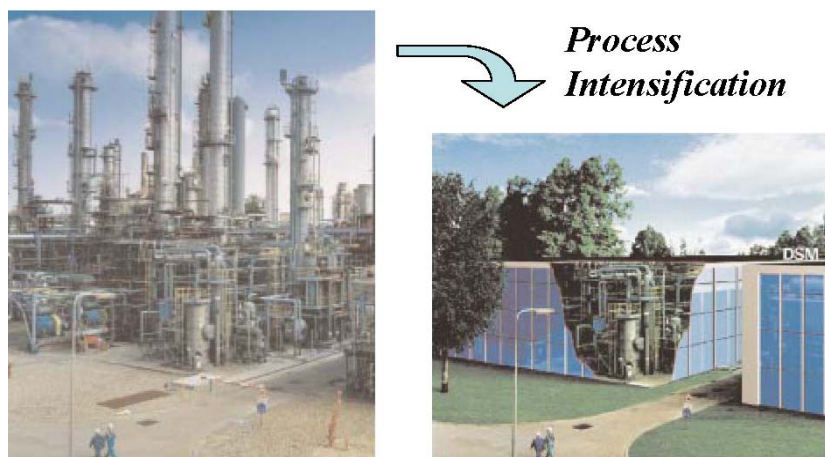


Abb. 2: Vision von *DSM* zur Änderung einer Prozessanlage durch *PI*

In der Vision wurden die potentiellen Veränderungen in Prozessschritten in der chemischen Industrie vorgestellt. Hierbei wird beispielsweise eine Destillationsanlage mit mehreren hohen Kolonnen durch eine kompakte und saubere Innenanlage ersetzt.^[23]

Als Zusammenfassung: *„Process Intensification is a revolutionary approach to process and plant design, development and implementation. Providing a chemical process with the precise environment it needs to flourish results in better products, and processes which are safer, cleaner, smaller, and cheaper. PI does not just replace old, inefficient plant with new, intensified equipment, it can challenge business models, opening up opportunities for new patentable products and process chemistry and change to just-in-time or distributed manufacture“.*^[24]

Um *PI* zu realisieren, wird die so genannte *Toolbox for PI* verwendet, welches im folgenden Kapitel vorgestellt wird.

Kapitel 2

Process Intensification Toolbox

Wie in Abb. 3 dargestellt, kann die so genannte *Toolbox of Process Intensification* in zwei Bereiche gegliedert werden: *PI-Methods* und *PI-Equipment*. Offensichtlich sind die beiden Bereiche nicht individuell, sondern überlappen sich auf mehreren Gebieten, weil neue Methoden die Entwicklungen neuartiger Apparaturen fördern können. Umgekehrt ermöglichen die neuen Apparaturen die Entwicklungen und Anwendungen von unkonventionellen Verfahrenstechniken.^[25]

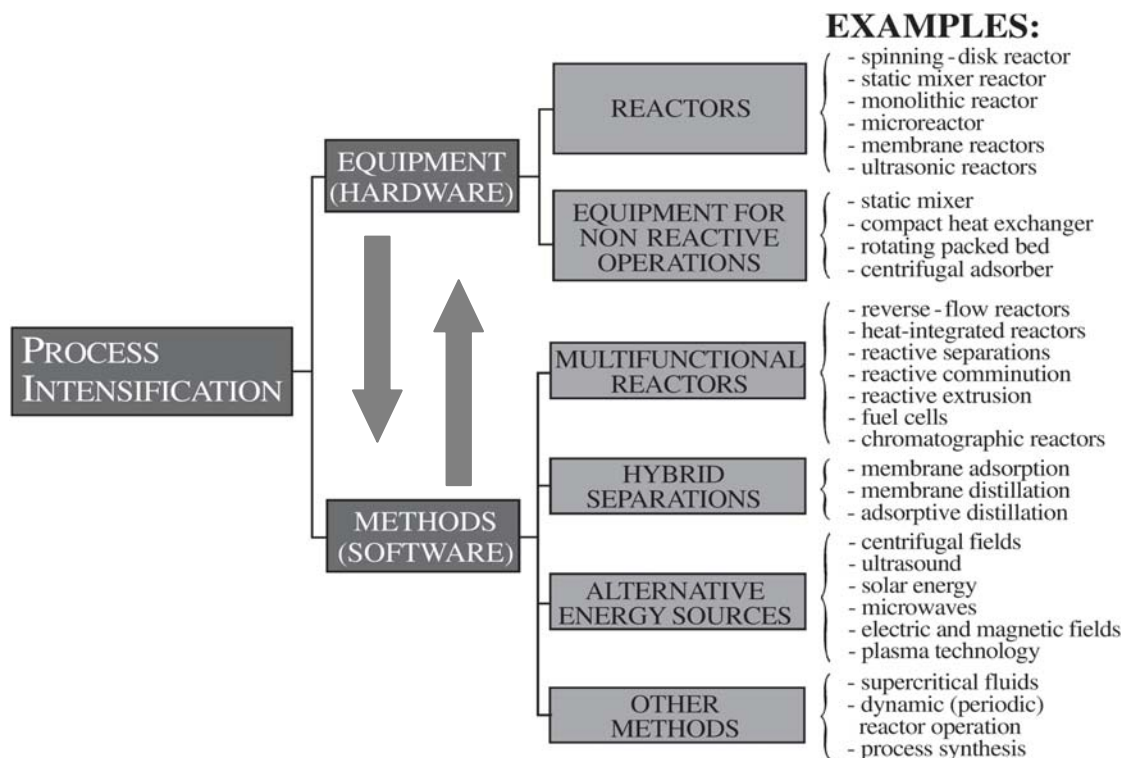


Abb. 3: Process Intensification Toolbox ^[25]

Im Folgenden soll auf die *PI-Methods* und das *PI-Equipment* näher eingegangen werden.

2.1 Process Intensification Methods

Wie in der Abb.3 dargestellt kann die *PI-Methods* in vier Bereiche gegliedert werden:

- Neue Prozesse mit multifunktionellen Reaktoren
- Alternative Energieformen und –quellen für die chemischen Prozesse
- Neue Entwicklungs- und Verfahrensmethoden für Prozesse und Anlagen
- Andere Methoden

In folgenden wird über *PI-Methods* unter Vernachlässigung des Bereichs von *other Methods* näher diskutiert.

2.1.1 Neue Prozesse mit Multifunktionellen Reaktoren

Unter multifunktionellen Reaktoren versteht man Reaktoren, welche mindestens zwei Standardfunktionen ausführen können, die herkömmliche individuelle Apparate oder Anlagen verrichten. Ein bekanntes Beispiel hierfür ist der *Reverse-Flow-Reactor*. In der chemischen Industrie wird dieser üblicherweise für exotherme Reaktionen wie z. B. die SO_2 -Oxidation auf einem Festbett-Katalysator^[26] verwendet. In Abb. 4 wird dieses Prinzip nach dem *Reverse-Flow*-Verfahren in einem Festbettkatalysator-Reaktor dargestellt. Es ist durch die periodische Umkehrung der Durchlaufrichtung der Reaktanten durch den Reaktor gekennzeichnet.

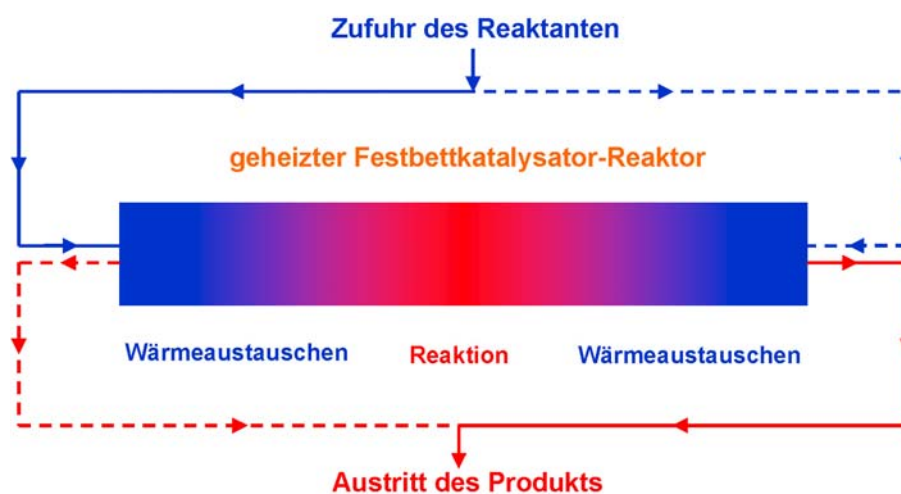


Abb. 4: Prinzip des *Reverse-Flow*-Verfahrens mit einem Festbettkatalysator-Reaktor

Der Reaktor wird bis zur Reaktionstemperatur, z. B. 800 bis 1000 °C vorgeheizt. Der gasförmige Reaktand (SO₂) wird mit Temperaturen zwischen 200 und 300 °C in den Reaktor gefördert (Abb. 4: durchgängiger Pfeil von links nach rechts) und bis zur Reaktionstemperatur erhitzt. Die bei der exothermen SO₂-Oxidation freiwerdende Reaktionswärme wird anschließend mit dem Gasstrom nach außen abgeführt. Dadurch führt der im Vergleich zum Festbett kalte SO₂-Gasstrom zum langsamen Abkühlen des Festbettes von links nach rechts. Um diesen Fortschritt des Abkühlens zu verhindern, wird die Durchflussrichtung zu einem bestimmten Zeitpunkt umgedreht (Abb. 4: gestrichelter Pfeil von rechts nach links). Damit kann der abgekühlte Teil des Reaktors durch die freiwerdende Reaktionswärme wieder aufgeheizt werden. Durch den periodischen Wechsel der Durchflussrichtung kann das Abkühlen des Reaktors verzögert werden. Daraus folgend befinden sich drei Gebiete im Reaktor: ein Reaktionsgebiet in der Mitte (Abb. 4: rotes Gebiet) und zwei Bereiche für den Wärmeaustausch (Abb. 4: blaue Gebiete). Im Vergleich zum traditionellen Reaktor-Wärmeaustauscher-System sind Reaktion und Wärmetransport beim *Reverse-Flow*-Verfahren in einer Einheit integriert, so dass niedrigere Investitionen und eine höhere Energieeffizienz realisiert werden können.

Weitere Beispiele für neue Prozesse mit Multifunktionellen Reaktoren sind z. B. reaktive Destillationen^[27], reaktive Extraktionen^[28], reaktive Absorptionen^[29-32] und reaktive Extrusionen (Kapitel 2.2.1).^[33]

2.1.2 Alternative Energieformen und –quellen

Die Anwendung von Ultraschall ermöglicht eine neue Methode zur Synthese auf Grund der Bildung feiner Bläschen im flüssigen Reaktionssystem. Es wurde berichtet, dass bei dem Zerfall der feinen Bläschen, der sogenannten „Kavitation“, eine große Energiefreisetzung auftritt, bei den Temperaturen bis 5000 K und Drücke bis 10000 bar erreicht werden können. Deswegen können derartig feine Bläschen als hochenergetische Mikroreaktoren gesehen werden. Diese Bläschen können verschiedene Auswirkungen auf

eine chemische Reaktion haben, z. B. die Bildung von Radikalen durch den homolytischen Bruch der Bindung oder den Abbau von Polymerketten.^[34]

Die Vorteile der Anwendung eines Elektrischen Feldes, z. B. schnellerer Verlauf und besseres Kontrollieren der Tröpfchengröße beim Lackier- und Beschichtungsprozess, sind bekannt, da elektrisch geladene Tröpfchen bessere Adhäsionseigenschaften aufweisen. Das Elektrische Feld fördert auch den Mischungsprozess zwischen zwei Flüssigkeiten, was zu einer Geschwindigkeitssteigerung von 200-300 % bei einer flüssig-flüssig-Extraktion führen kann^[35].

Solar-Energie^[36-38], Mikrowellen^[39,40], Plasma^[41,42] und Zentrifugalkraft sind weitere wichtige Beispiele der alternativen Energieformen und -quellen für chemische Reaktionen. Die Anwendung der Zentrifugalkraft wird im *HiGee*-Reaktor und im *SDR* realisiert. Hierauf wird in den Kapiteln 2.2.5 und 2.2.6 näher eingegangen.

2.1.3 Neue Entwicklungs- und Verfahrensmethoden

Nach der Untersuchung mehrerer Prozesse in Labormaßstab wurde gezeigt, dass neue Taktverfahren (Verfahren mit gezielter Rohstoffzugabe) im Vergleich zu dem traditionellen periodischen Verfahren zu deutlich besseren Ausbeuten und Selektivitäten chemischer Reaktionen führen können.^[43,44] Auch bei *Batch*-Prozessen können durch das Taktverfahren Verbesserungen z. B. in Bezug auf Massentransport, Benetzung des Katalysators und radiale Einheitlichkeit erreicht werden.^[45] Bei neuen Entwicklungsmethoden spielt die „Prozess-Synthese“ eine zentrale Rolle.^[46] Die Prozess-Synthese beabsichtigt einen kostenoptimierenden Prozess basierend auf den benötigten Funktionalitäten und besteht normalerweise aus drei Stufen: die grundsätzliche Anlagenplanung, die Auswahl der optimalen Apparate und deren optimaler Kombinationen sowie deren Kostenbewertung. Die Prozess-Synthese erlaubt eine frühe Einschätzung und Bewertung der Anfertigungsmöglichkeiten von potentiell neuen Produkten und Prozessen.^[47] Als ein Beispiel für die kommerzielle Anwendung der

Prozess-Synthese wird die Optimierung einer Methylacetat-Anlage von *Eastman Chemical* in Abb. 5 dargestellt.

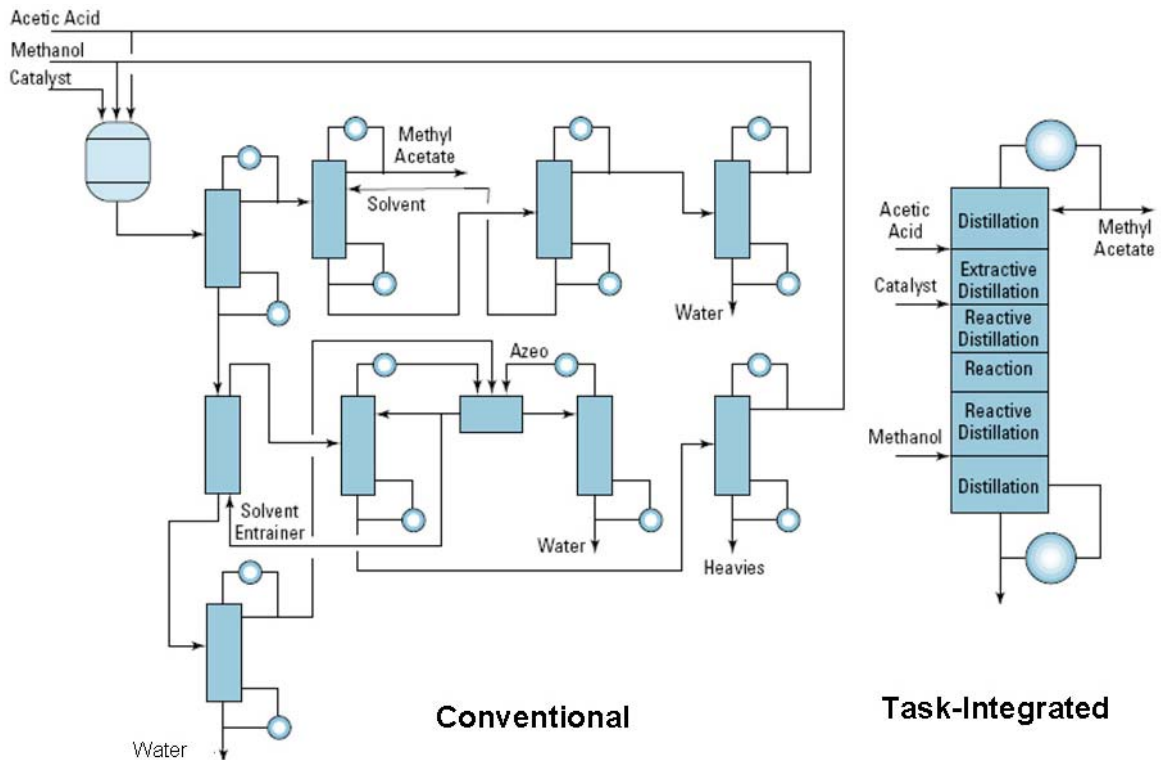


Abb. 5: Optimierte Methylacetat-Anlage von *Eastman Chemical* durch Prozess-Synthese

Durch eine aufgabenorientierte Prozess-Synthese konnte, wie hier am Beispiel der Methylacetat-Anlage von *Eastman Chemical* dargestellt, die Anzahl der einzelnen Apparate von 28 (Abb. 5 links: *Conventional*) auf nur 3 (Abb. 5 rechts: *Task-Integrated*) reduziert werden.^[12,23]

2.2 Process Intensification Equipment

In Folgenden soll der in Abb. 3 (Seite 7) gezeigte zweite Teilbereich der *Process Intensification Toolbox* erläutert werden, der zum sogenannten *Process Intensification Equipment* gehört.

2.2.1 Mischer und Reaktor

Die Erfindung und Kommerzialisierung von Statischen Mixern wird als ein klassisches Beispiel für die wichtige technische Entwicklung der Verfahrenstechnik angesehen. Einige Beispiele für Statische Mixer werden in Abb. 6 gezeigt.



Abb. 6: verschiedene Statische Mixer von Samhwa^[48]

Heutzutage stellen die Statischen Mixer nicht nur eine Methode für das Mischen von Flüssigkeiten mit hoher Volumen- und Energieleistung dar, sondern bieten auch andere Möglichkeiten und Vorteile, wie z. B. der *Sulzer-Mischer-Reaktor*[®] (*SMR*[®]) von *Sulzer Chemtech* (Abb. 7).



Abb. 7: *SMR*[®] von *Sulzer Chemtech*^[49]

Der Mischkörper des *SMR*[®] besteht aus einem Rohr, durch das Temperierflüssigkeiten laufen können. Dank dieser Funktion kann der *SMR*[®] erfolgreich für Prozesse, wie z. B. bei Neutralisationen oder Polymerisationen, eingesetzt werden. Vorteile des *SMR*[®] sind z. B. ein guter Pfropfenstrom, kurze Verweilzeiten und gut definierte Mischungen.

Ein weiteres wichtiges Beispiel ist der Reaktiv-Extruder. Als Reaktor bietet der Reaktiv-Extruder wichtige Vorteile wie z. B. ausgezeichnete Mischfähigkeit für hoch-viskose Materialien, Anwendbarkeit bei hoher Temperatur und hohen Drücken und bei kontinuierlichen Prozessen.^[50] Eine der neuesten Entwicklungen in diesem Bereich ist der Doppelschneckenextruder mit Katalysatoren-beschichteten Oberflächen für zwei- und dreiphasige Reaktionen.^[33]

2.2.2 Neue Katalysatorträger und Packungen

Der sogenannte „Offen-Querstrom-Struktur-Katalysator“ wurde für Reaktionen entwickelt, die durch Feststoffe katalysiert werden und gleichzeitig ein gutes Mischen voraussetzen. Eine bekannte und schon kommerzialisierte Anwendung ist der Katalysator *KATAPAK*[®] (Abb. 8) von *Sulzer*.

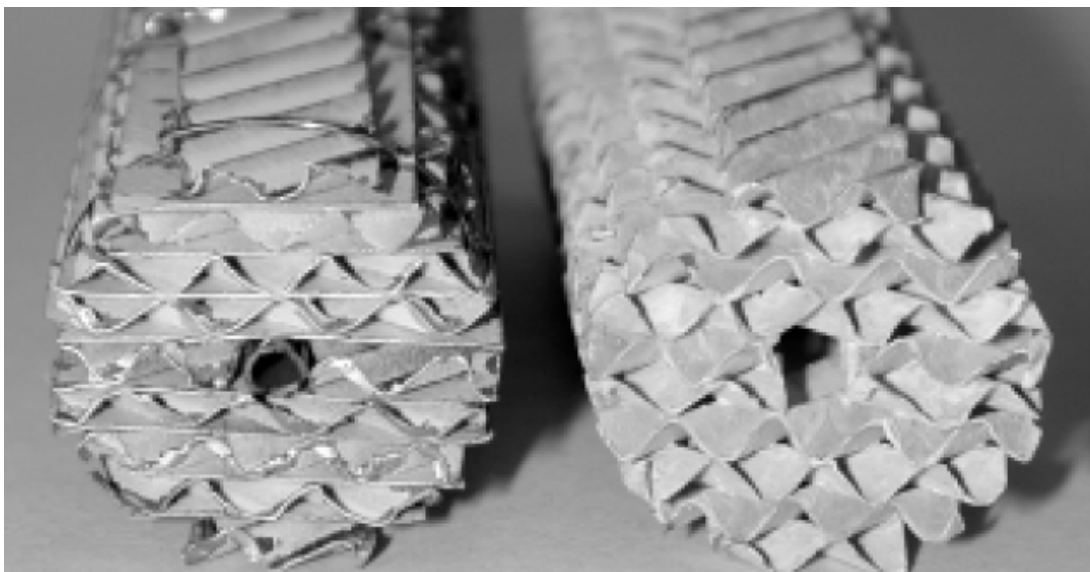


Abb. 8: *KATAPAK*[®] von *Sulzer* mit offener (rechts) und geschlossenen (links) Struktur^[49]

KATAPAK[®]-Katalysatoren besitzen gute Mischeigenschaften und können auch als Katalysatorträger bei katalytischen Destillationen und einigen Oxidationsprozessen verwendet werden, die exotherm sind und normalerweise im Festbett ausgeführt werden. Bei derartigen Prozessen haben *KATAPAK*[®]-Katalysatoren auch gute Fähigkeiten für die Wärmeübertragung gezeigt.^[51]

Strukturierte Packungen werden häufig im Bereich von Destillationsprozessen verwendet. Die neueste und wohl bestentwickelste strukturierte Packung ist der sogenannte *Super X-Pack*[®] von *Nagaoka International Corporation* (Abb. 9).

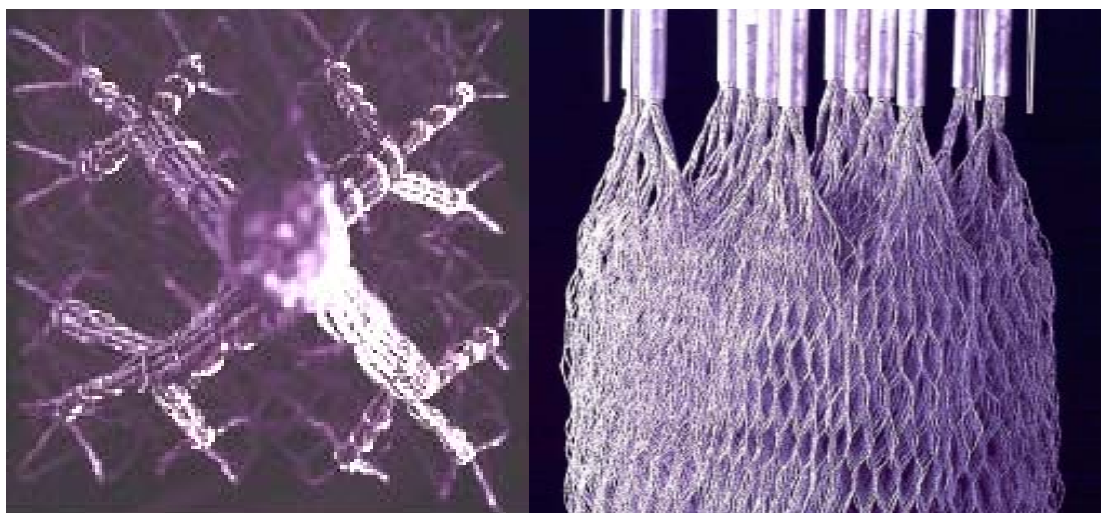


Abb. 9: *Super X-Pack*[®] von *Nagaoka International Corporation*^[52]

Der *Super X-Pack*[®] besitzt eine große Anzahl von Theoretischen Stufen pro Meter (NTSM), niedrige Druckverluste pro Theoretischer Stufe ($\Delta p/NTS$), ein minimal spezifisches Volumen ($1/NTU$) und eine hohe spezifische Oberfläche bezogen auf das Gewicht ($m^2 \cdot kg^{-1}$), wodurch eine Reduktion der Kolonnenhöhe um den Faktor sechs und eine Energieeinsparung um 80% realisiert werden können.^[52]

Heterogene katalytische Prozesse können normalerweise durch die Anwendung von Monolithischen Katalysatoren intensiviert werden^[53]. Monolithische Katalysatoren bestehen aus metallischen oder keramischen Materialien und besitzen viele gerade und

schmale Kanäle mit bestimmter gleichförmiger Querschnittsform, die sogenannte Wabenstruktur (Abb. 10).

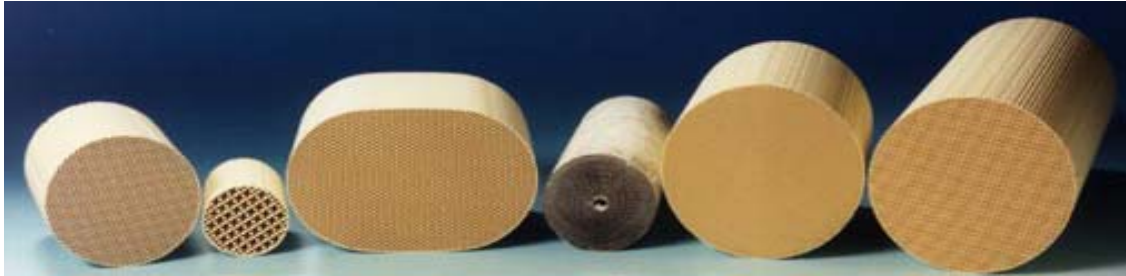


Abb. 10: Beispiele für Monolithische Katalysatoren^[53]

Zur Schaffung einer ausreichenden Porosität und der Vergrößerung der katalytisch aktiven Oberfläche, werden monolithische Katalysatoren normalerweise mit einem sogenannten „*Washcoat*“ beschichtet. Der *Washcoat* besteht aus einer Pulversuspension (oft ein Gemisch aus Aluminiumoxid, Siliziumoxid und weiteren Metalloxiden). Diese (zumeist wässrige) Pulversuspension wird auf die Wabe aufgebracht, getrocknet, danach mit einer aktiven Metallkomponente (z. B. Platin, Rhodium oder Palladium) imprägniert und anschließend durch Calcinierung aktiviert. Monolithische Katalysatoren weisen sehr niedrige Druckverluste (zehn- bis hundertfach niedriger als bei konventionellen Festbettpackungen), hohe geometrische Oberflächen pro Reaktorvolumen (ein- bis vierfach höher als Reaktoren mit Partikelkatalysator) und eine hohe katalytische Leistungsfähigkeit (fast hundert Prozent) aufgrund des sehr kurzen Diffusionswegs in den *Washcoats* auf.^[54]

2.2.3 High Exothermic Reactor

Für stark exotherme Reaktionen sind die sogenannten *High Exothermic Reactors* (*HEX*-Reaktoren) eine viel versprechende Alternative. Die allgemeine Grundeigenschaft aller *HEX*-Reaktoren ist die sehr günstige Wärmeübertragung (der Wärmeübertragungskoeffizient liegt üblicherweise bei $3500\text{-}7500\text{ W}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{K}^{-1}$, die Wärmeübertragungsoberfläche bis $2200\text{ m}^2\cdot\text{m}^{-3}$) im Vergleich zu konventionellen Reaktoren (der

Wärmeübertragungskoeffizient liegt üblicherweise bei $750 \text{ W}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{K}^{-1}$.^[2] Ein *HEX*-Reaktor der *BHR Group* (Abb. 11) reduziert den Anteil der Nebenprodukte des Acrylatprozesses um 75%.^[55]

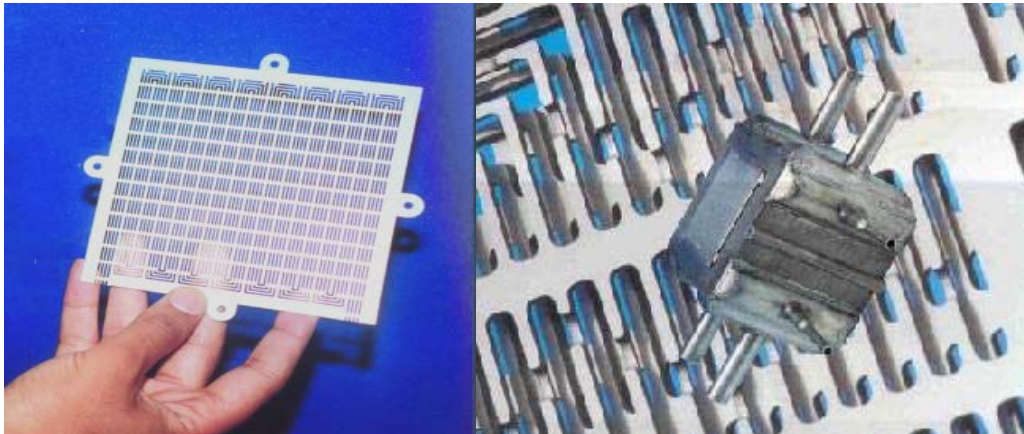


Abb. 11: *HEX*-Reaktor der *BHR Group*^[24]

2.2.4 Mikroreaktoren

Ein noch höherer Wärmeübertragungskoeffizient als beim *HEX*-Reaktor kann mittels eines Mikroreaktors (bis zu $20000 \text{ W}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{K}^{-1}$) erzielt werden.^[56] Mikroreaktoren sind chemische Reaktoren in kleiner Größenordnung und besitzen üblicherweise eine sandwichförmige Struktur (Abb. 12: links).

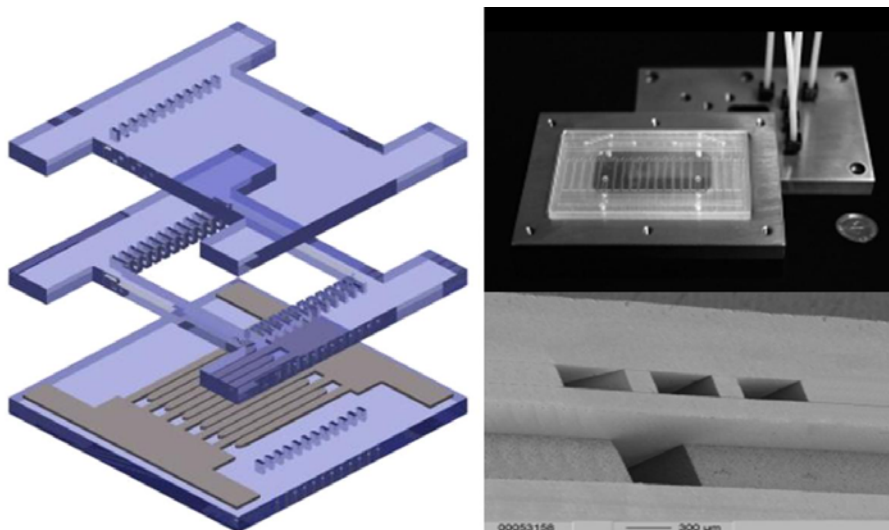


Abb. 12: Beispiel eines Mikroreaktors vom Institut für Mikrotechnik Mainz^[57]

In einer solchen Struktur befinden sich mehrere Schichten mit Mikrokanälen. Der Durchmesser der Mikrokanäle liegt normalerweise im Bereich von zehn bis einigen 100 μm (Abb. 12: rechts). Diese schichtförmige Struktur der Mikroreaktoren kann verschiedene Funktionen ausführen, wie z. B. Mischen, katalytische Reaktionen, Wärmeaustausch und Stofftrennung. Die Kombination unterschiedlicher Funktionen in einer Operationseinheit ist ein wichtiger Vorteil der Mikroreaktoren. Die sehr hohe Wärmeübertragungsfähigkeit der Mikroreaktoren ermöglicht isotherme Verfahren für stark exotherme Reaktionen. Wegen des sehr niedrigen Volumen/Oberflächen-Verhältnisses sind Mikroreaktoren eine potentielle Alternative für Reaktionen mit toxischen oder explosiven Edukten.

2.2.5 Der HiGee-Reaktor

Die sogenannte „*high-gravity-technology*“ (*HiGee-Technologie*), die bei *ICI New Science Group* seit Ende der 1970er Jahr entwickelt wird, ist mit der Zeit zu einer der wichtigsten Anwendungsgebiete des *PI* worden. Die *HiGee-Technologie* beschäftigt sich mit der Verfahrensintensivierung für hohe Massenübertragungen durch die Ausführung als *rotating packed bed* (*HiGee-Reaktor*: Abb. 13).

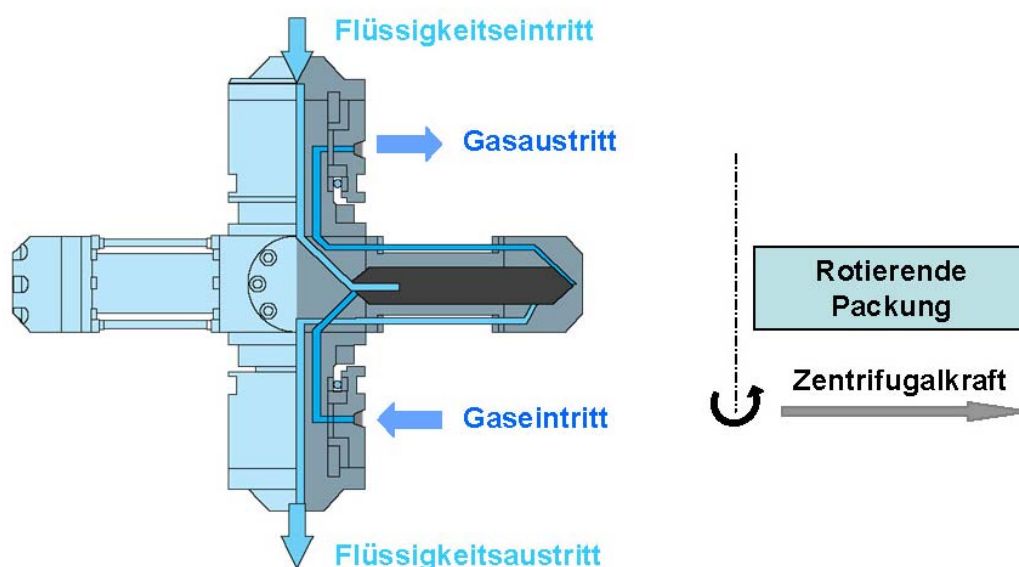


Abb. 13: *HiGee-Reaktor*^[23]

Im *HiGee*-Reaktor wird eine hohe Zentrifugalkraft (üblicherweise von 1000 g) erzeugt.^[23] Deswegen kann nicht nur Wärme- und Momentübertragung sondern auch die Massenübertragung intensiviert werden. Der *HiGee*-Reaktor wurde ursprünglich für Trennungsprozesse, wie z. B. Absorption, Extraktion und Destillation eingesetzt. Er kann aber auch für reaktive Systeme, besonders für durch Massenübertragung limitierte Systeme, verwendet werden. Als potentielle Anwendungsmöglichkeit gilt nicht nur das Gas-Flüssigkeit-System sondern auch andere Phasenkombinationen einschließlich Gas-Feststoff-Flüssigkeit-Systeme (drei Phasen). Der *HiGee*-Reaktor wird bereits erfolgreich im kommerziellen Maßstab für die Entgasung von Wasser in einem chinesischen Ölfeld eingesetzt, bei der eine herkömmliche 30 m hohe Vakuumkolonne durch einen *HiGee*-Reaktor mit einem Meter Durchmesser ersetzt wurde.^[9] Eine weitere erfolgreiche kommerzielle Anwendung ist der HOCl-Prozess von *Dow Chemical*.^[14] Auch über eine gelungene Anwendung für die Kristallisation von Nanopartikeln wurde berichtet. So wurden regelmäßige 15 bis 30 nm große CaCO₃-Partikeln durch einen rotierenden Kristallisator hergestellt. Im Vergleich zum Rührkessel ist dieser Prozess vier- bis zehnmal schneller.^[58]

2.2.6 Der *Spinning Disk Reactor*

Der *Spinning Disk Reactor* (*SDR*) wurde von der Gruppe um *Ramshaw* an der *Universität Newcastle* entwickelt.^[59] Alternativ zum *HiGee*-Reaktor wird eine rotierende Scheibe (*Spinning Disk*) für den *SDR* eingesetzt. Ziel dieser Entwicklung ist es, einen regelmäßigen, dünnen Flüssigkeitsfilm auf der Scheibe zu erzeugen, wenn eine Flüssigkeit in die Scheibenmitte oder deren Nähe zugeführt wird. Diese Flüssigkeit wird zuerst durch die Scherspannung, die sich an der Grenzoberfläche zwischen der Scheibe und der Flüssigkeit bildet, tangential beschleunigt. Diese Beschleunigung führt zur Annäherung der Flüssigkeitgeschwindigkeit an die Winkelgeschwindigkeit der Scheibe. Danach bewegt sich die Flüssigkeit durch die überwiegend zentrifugale Beschleunigung normalerweise in Form eines sich verdünnenden und sich ausbreiteten Films nach außen. Eine Darstellung des *SDR* ist in Abb. 14 gezeigt.

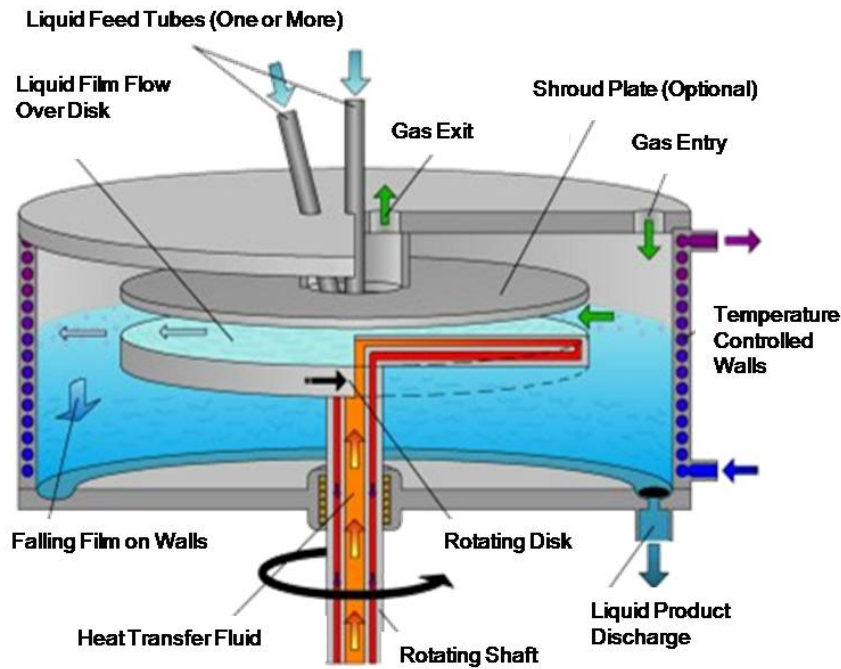


Abb. 14: *Spinning Disk Reactor* ^[59]

Auf die sich drehende Scheibe können mittels Düsen Flüssigkeiten, Lösungen oder Suspensionen gefördert werden. Substanzen, die auf die Scheibe gebracht werden, werden beschleunigt und nach außen getragen. Nach Verlassen der Scheibe werden die Substanzen gegen die Innenseite einer umlaufenden Außenwand geschleudert, laufen an dieser herab und werden zuletzt an einem Auslass gesammelt. Sowohl die Scheibe als auch die Wand sind separat temperierbar. Der *SDR* verfügt über einen Deckel, in dem sich mehrere Öffnungen für z. B. Eduktzulauf, Druckausgleich, Inertisierung und Vakuumbetrieb befinden.

Der *SDR* bringt Eigenschaften wie z. B. kontinuierliche Betriebsweise, kurze Verweilzeit und gute Wärme- und Massenübertragung mit sich und erzielt dadurch als ein potentiell alternativer Apparat für *PI* mehr und mehr Interessen und Beachtungen in den chemischen Industrien. ^[59]

Kapitel 3

Aufgabenstellung

Im Rahmen dieser Promotionsarbeit sollte ein *Spinning Disk Reactor (SDR)* als ein Prozess-intensivierender Reaktor (*PI-Equipment*) für die Herstellungen von Polymeren und Partikeln verwendet werden. Hierbei war die Möglichkeit, den *SDR* als potentielle Alternative zu klassischen *Batch*-Prozessen für die Polymer- und Partikel-Herstellung einzusetzen zu untersuchen.

Versuche zur Herstellung von Polyurethanen (PU) und silylierten Polyurethanen (SPU) sollten als Beispiel für Polyadditionen durchgeführt werden. Die bisher mittels *Batch*-Verfahrens durchgeführten Herstellungen von PU und SPU aus verschiedenen Diisocyanaten, verschiedenen Polypropylenetherpolyolen, verschiedenen Aminosilanen (für SPU) und verschiedenen Katalysatoren sollten mittels *SDR* untersucht werden. Der Fokus der Promotionsarbeit sollte auf der Entwicklung eines *SDR*-Verfahrens liegen, welcher die Darstellung von PU- und SPU-Produkten mit identischen physikalischen Eigenschaften wie Produkte aus *Batch*-Prozessen ermöglicht. Hierbei sollte zusätzlich der potentielle Vorteil eines (semi-)kontinuierlichen Prozesses zur Darstellung von PU und SPU mittels *SDR* nachgewiesen werden. Rechnungen für die Versuchsbedingungen wie z. B. Filmdicke, Verweilzeit und die Kühlungsleistung der Wand sollten ebenfalls durchgeführt werden.

Als Beispiel für UV-initiierte Polymerisationen im *SDR* sollten Lösungspolymerisationen eines Pfropfpolymer bestehend aus Acrylsäure und Vinyloxybutylpolyethylenglykol (VOBPEG) und Emulsionspolymerisationen von Acrylat untersucht werden. Hierbei sollten durch die Wahl der geeigneten Versuchsparameter hohe Polymerisationsumsätze

erzielt werden.

Darüber hinaus sollte zur Evaluierung von Partikelherstellungen im *SDR* die Fällung von BaSO_4 untersucht werden. Der Einfluss verschiedener Versuchsparameter auf die Partikelgröße, wie z. B. Drehzahl, Durchfluss, Dosierort sollte hierbei herausgestellt werden.

Kapitel 4

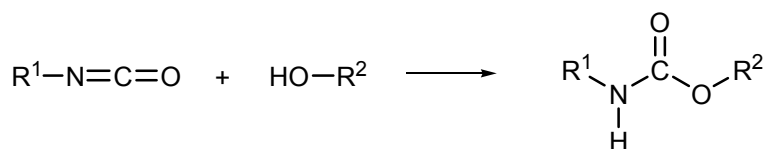
Polyurethanherstellung und *Process Intensification*

4.1 Polyurethane^[60,61]

1937 synthetisierte Otto Bayer in den Laboratorien der I. G. Farbenindustrie AG (heute Bayer AG) in Leverkusen zum ersten Mal Polyurethane (PU). Bereits 1940 begann in Leverkusen die industrielle Produktion. Aufgrund des Zweiten Weltkriegs und der damit verbundenen Knappheit an Rohstoffen entwickelte sich der Markt für Polyurethane jedoch zunächst nur sehr langsam. So waren 1952 weniger als 100 Tonnen pro Jahr des wichtigen Diisocyanats Toluoldiisocyanat (TDI) verfügbar. Von 1952 bis 1954 wurden Polyester-Schaumstoffe entwickelt, wodurch das kommerzielle Interesse an Polyurethanen weiter gesteigert wurde. Die größeren Variationsmöglichkeiten bei der Herstellung von Polyetherpolyolen führten zu einer erheblichen Ausdehnung der Anwendungen. So wurden 1960 bereits über 45000 Tonnen (Jato) an Schaumstoffen produziert; die technischen Verbesserungen haben immer wieder neue Anwendungsgebiete erschlossen. So ermöglichte der Einsatz von Diphenylmethandiisocyanat (MDI) die Herstellung von PU-Hartschäumen. Ihre hervorragende isolierende Wirkung wird nur von wenigen Stoffen bzw. Systemen übertroffen.^[60] Bis zum Jahr 2002 ist der weltweite Verbrauch auf rund 9 Mio. Tonnen (Jato) Polyurethan angestiegen.^[61]

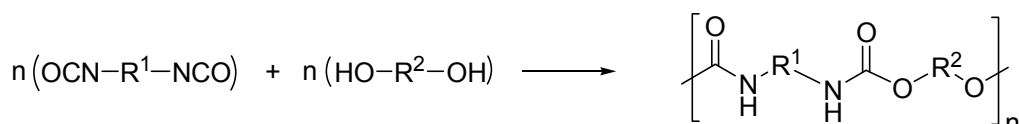
4.1.1 Urethanbildung und Polyurethansynthese

Die Bildung der Urethangruppe (-NH-CO-O-) erfolgt durch die Reaktion zwischen einer Isocyanatgruppe und einer Hydroxygruppe. Das Kohlenstoffatom der Isocyanatgruppe ist wegen der benachbarten elektronegativeren Sauerstoff- und Stickstoffatome elektrophil. Durch nucleophilen Angriff einer Hydroxygruppe an das elektrophile Isocyanat-Kohlenstoffatom bildet sich die Urethangruppe (Schema 1).



Schema 1: Bildung der Urethangruppe

Die Bildung der Polyurethane entsteht durch die Polyaddition, welche zu der Stufenwachstumsreaktion gehört. Diese erfordert mindestens zwei verschiedene Monomere, im einfachsten Fall ein Diol und ein Diisocyanat (Schema 2).



Schema 2: Bildung von Polyurethan durch Polyaddition

Hierbei entsteht nach der Regel einer Stufenwachstumsreaktion zunächst aus dem Diol und dem Diisocyanat ein bifunktionelles Molekül mit einer Isocyanatendgruppe und einer Hydroxyendgruppe. Dieses kann an beiden Enden mit weiteren Monomeren reagieren. Dabei bilden sich zunächst kurze Molekülketten, sogenannte Oligomere. Diese können mit weiteren Monomeren, anderen Oligomeren oder bereits gebildeten Polymeren reagieren. Lineare Polyurethane können beispielsweise aus Diolen und Diisocyanaten (Schema 2) erhalten werden. Alternativ können zweidimensionale Polyurethan-Netzwerke durch Verwendung von multifunktionalen Monomeren wie z. B. Polyolen* und/oder Triisocyanaten hergestellt werden.

* Der Begriff Polyol steht im Bereich der Dicht- und Klebstoffe für die Substanzklasse Polymer-Alkohol, bei denen es sich z. B. um Polypropylen- oder Polyethylenglykole mit unterschiedlichen Kettenlängen bzw. Molekulargewichten handelt. Diese sind nicht Polyole im eigentlichen Sinne (mit einer Vielzahl an freien Alkoholgruppen entlang der Kette) sondern lineare Moleküle mit einem Polyether-Rückgrat, die mit terminalen Alkohol-Funktionalitäten versehen sind. In dieser Promotionsarbeit steht der Begriff Polyol ausschließlich für Polypropylenglykole mit zwei terminalen Alkoholfunktionalitäten (wenn nicht ausdrücklich anders beschrieben), bei denen die angefügte Zahl dem Molekulargewicht entspricht

4.1.2 Verwendung von Polyurethanen

Polyurethane sind ausgesprochen vielseitige Kunststoffe, die dementsprechend in vielen verschiedenen Bereichen als z. B. Schäume, Lacke, Dicht- und Klebstoffe, Fasern oder Elastomere verwendet werden können. Die Beispiele der wichtigsten Anwendungsgebiete von PU werden in Tabelle 1 aufgelistet.

Tabelle 1: Anwendungsgebiete und –beispiele von Polyurethanen^[61]

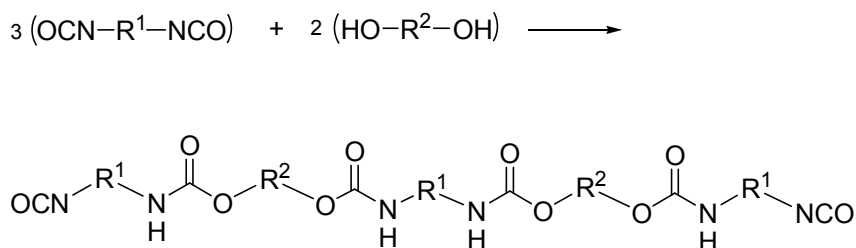
Anwendungsgebiet	Beispiele
Automobil	Gestühl, Lenkrad, Armaturenbrett usw.
Bauindustrie	Fußbodenplatte, Dicht- und Klebstoffe usw.
Beschichtung	Anti-Korrosion- oder lichtbeständige Beschichtung usw.
Schuhindustrie	Bindemittel, Beschichtung usw.
Wärmeisolation	Polyurethanschaumstoff mit verschiedenen Komponenten usw.

4.2 Polyurethanbindemittel

Wie in Tabelle 1 gezeigt, sind Dicht- und Klebstoffe eines der wichtigsten Anwendungsgebiete von Polyurethanen. Allgemein besteht ein Dicht- oder Klebstoff aus einem Bindemittel, in dem unterschiedliche Füllstoffe und Additive verteilt werden, wodurch Modifizierungen dieser Mischung (Dicht- oder Klebstoff) erreicht werden. Diese Mischung wird dann als Formkörper oder Beschichtung eingesetzt.^[62] Die Produktmenge für PU-Dichtstoffe und -Klebstoffe auf dem globalen Markt liegt insgesamt bei ca. einer Mio. Tonnen pro Jahr. Dieses entspricht einem globalen Bedarf von ca. einer halben Mio. Tonnen pro Jahr an reinen PU-Bindemitteln.^[61]

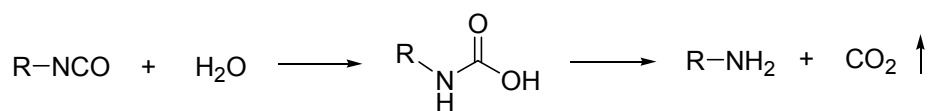
Unter einem klassischen PU-Bindemittel versteht man lineare oder leicht verzweigte PU-Präpolymere, die wenige Urethangruppen in der Polymerkette und Isocyanatgruppen als Funktionalitätengruppe am Kettenende haben. Um NCO-funktionalisierte Präpolymere

herzustellen, ist ein Isocyanatüberschuss notwendig.^[63] Die Reaktionstemperatur liegt normalerweise zwischen 50 und 80 °C. Als Beispiel wird in Schema 3 ein PU-Präpolymer aus einem Diol und einem Diisocyanat mit einem Molverhältnis von 2:3 dargestellt:



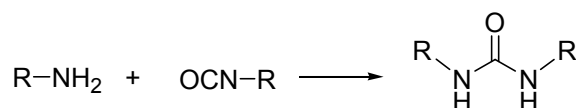
Schema 3: Isocyanat-terminiertes PU-Präpolymer aus einem Diol und einem Diisocyanat mit einem Molverhältnis von 2:3

Der Übergang eines Dicht-/Klebstoffes von einem flüssigen oder auch pastösen Zustand in die feste Beschichtung oder in einen Formkörper wird als Aushärtung bezeichnet. Zur Aushärtung von PU-Bindemitteln kann z. B. die Reaktion mit Wasser dienen, die in zwei Schritten abläuft.^[64] Im ersten Schritt reagiert die Isocyanatendgruppe durch nucleophilen Angriff von Wasser (z. B. Luftfeuchtigkeit) zur Carbaminsäure, welche instabil ist und zu einem Amin decarboxyliert (Schema 4-A).



Schema 4-A: Erster Schritt der Vernetzung eines PU-Präpolymers mit Wasser : Aminbildung

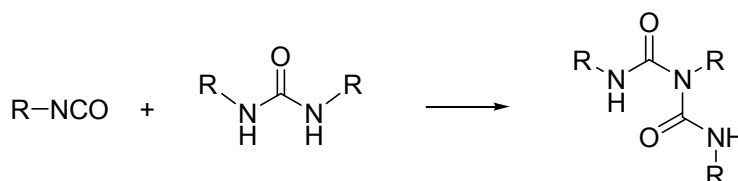
Das im ersten Schritt entstehende Amin reagiert wiederum als Nucleophil mit einer weiteren Isocyanat-terminierten Präpolymerkette im eigentlichen Vernetzungsschritt zu einem Harnstoff (Schema 4-B). Deshalb kann ein ausgehärteter Polyurethan-Dichtstoff/Klebstoff auch als Polyharnstoff-Dichtstoff/Klebstoff bezeichnet werden.



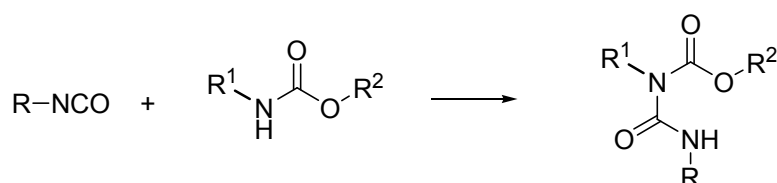
Schema 4-B: Zweiter Schritt der Vernetzung eines PU-Präpolymers mit Wasser: Harnstoffbildung

Die Aushärtung von PU-Präpolymer kann auch direkt durch Zugabe von difunktionellen Aminen erfolgen.

Bei höherer Temperatur (100 bis 200 °C) können weitere Vernetzungsreaktionen durch die Biuret-Bildung zwischen Isocyanatgruppe und Harnstoff (Schema 4-C) oder die Allophanat-Bildung zwischen Isocyanat- und Urethangruppe (Schema 4-D) eintreten.^[61]



Schema 4-C: Vernetzung eines PU-Präpolymers durch Biuret-Bildung

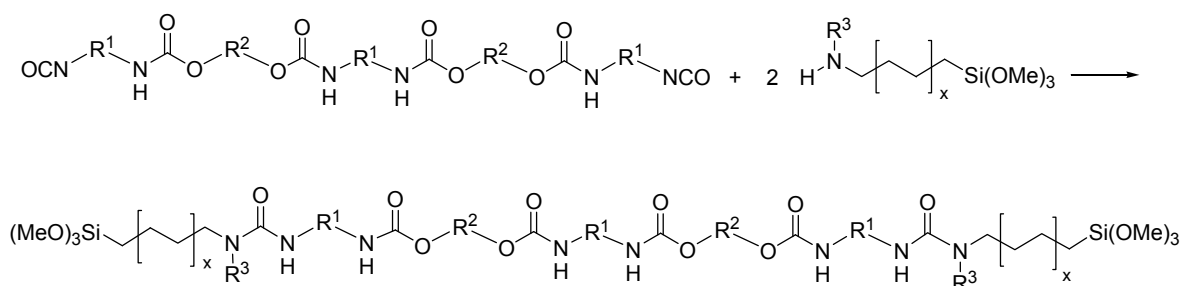


Schema 4-D: Vernetzung eines PU-Präpolymers durch Allophanat-Bildung

Durch die Vernetzungsreaktionen wird die Viskosität von PU-Präpolymeren drastisch erhöht. Um dieses bei der Herstellung von PU-Präpolymeren zu vermeiden, werden die Präpolymere normalerweise im *Batch*-Reaktor unter wasserfreien Bedingungen und bei mäßiger Temperatur (50 bis 80 °C) hergestellt.

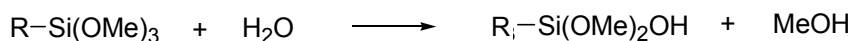
4.2.1 Silanterminierte Polyurethanbindemittel

Eine Alternative zu den oben genannten Isocyanat-terminierten PU-Präpolymeren stellt ein neues Bindemittel auf Basis der silanterminierten PU-Präpolymeren (SPU) dar. SPU-basierte Dicht- und Klebstoffe vereinen die vorteilhaften Eigenschaften von Isocyanat-terminierten PU und Silikonen. Sie zeichnen sich durch starke mechanische Belastbarkeit bei einem guten Rückstellvermögen aus. Die gute Überstreichbarkeit im Vergleich zu den Siliconen ist ein weiterer wichtiger Vorteil.^[65] Weiterhin ist bekannt, dass sich Dichtstoff-Formulierungen auf Basis SPU durch gute Haftung auf zahlreichen Untergründen auszeichnen.^[66] Die Herstellung von SPU-Präpolymeren kann z. B. durch die Verknüpfung eines Aminoalkoxysilans mit einem Isocyanat-terminierten PU-Präpolymer (Schema 3) nach der in Schema 4-B dargestellten Reaktion erzielt werden. Dieser Verknüpfungsvorgang wird *Endcapping* (Schema 5) genannt und entsprechend werden kleine Moleküle, die durch das *Endcapping* die Silangruppe an dem Kettenende der PU-Präpolymeren einbringen können, als *Endcapper* bezeichnet.^[66]



Schema 5: *Endcapping*-Reaktion eines PU-Präpolymers mit einem Aminoalkoxysilan als *Endcapper*

Eine typische Formulierung auf Basis eines SPU-Bindemittels ist praktisch geruchlos und enthält kein freies Isocyanat, wodurch die Umweltfreundlichkeit der SPU-Bindemittel deutlich verbessert wird. Bei der Aushärtung von SPU-Bindemitteln (Schema 6) wird lediglich das neutral reagierende Abspaltprodukt z. B. Methanol durch Vernetzung freigesetzt, so dass selbst auf empfindlichen Untergründen, wie z. B. Metalloberflächen, Korrosion vermieden werden kann.^[64]



Schema 6: Aushärtung von SPU-Bindemittel durch die Vernetzung der Alkoxysilangruppen

Im Vergleich zu PU-Bindemittel hat die Herstellung für SPU-Bindemittel eine zusätzliche Stufe, das *Endcapping*. Trotzdem gibt es bezüglich der Verfahrenstechnik keinen Unterschied zwischen den beiden Herstellungsprozessen. Das *Endcapping* ist eine sehr schnelle Reaktion zwischen Amin- und Isocyanatgruppe, weshalb dafür wenig zusätzlicher Zeit- und Energieaufwand anfallen.^[61]

Im folgenden Kapitel wird allgemein auf Herstellungsprozesse von PU-Bindemitteln eingegangen.

4.3 *PI-Equipment* für Polyurethanherstellung

Im Folgenden wird der konventionelle Prozess mittels *Batch*-Reaktor zur Herstellung von PU-Bindemitteln kurz beschrieben und diskutiert. Anschließend wird auf einen potentiell alternativen Reaktor zur PU-Herstellung eingegangen.

4.3.1 Konventioneller Prozess mit Batch-Reaktor

Herkömmlich werden PU-Bindemittel sowohl in der Forschung, im Labor als auch in der Produktion im *Batch*-Reaktor hergestellt^[60](Abb. 15).

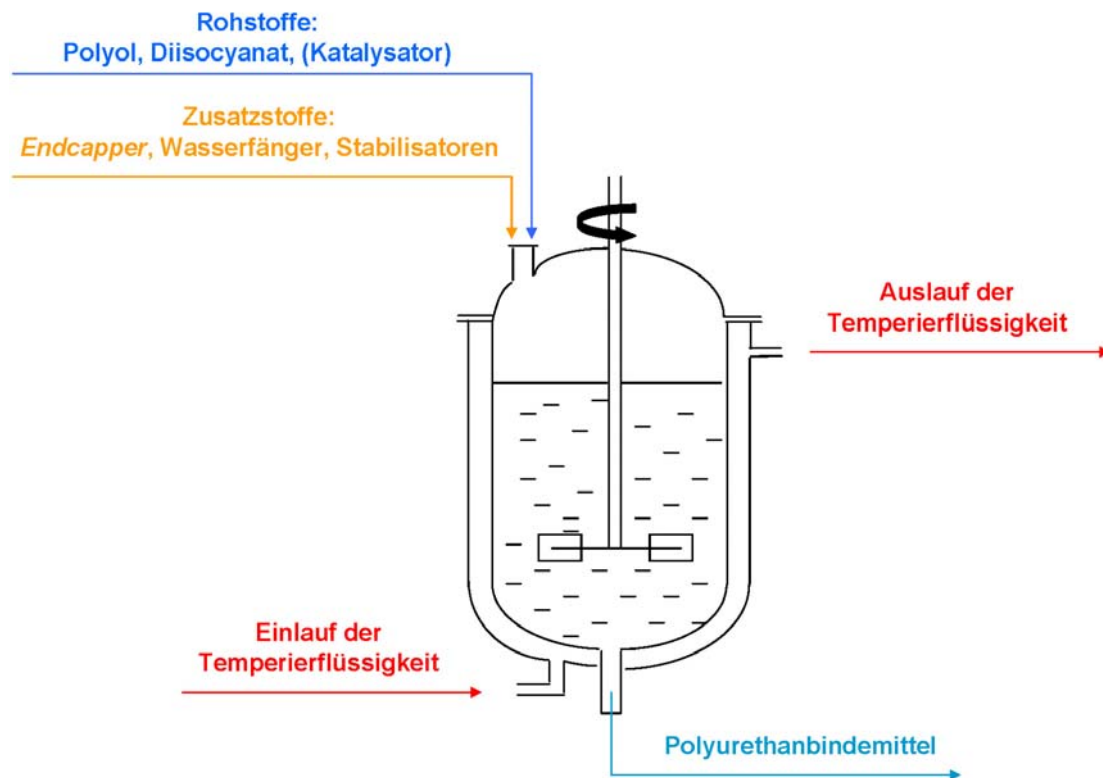


Abb. 15: Konventionelle Herstellung von Polyurethanbindemitteln im *Batch*-Reaktor

Alle Rohstoffe, Polyole, Diisocyanate und - je nach Bedarf - ein Katalysator, werden in einen *Batch*-Reaktor vorgelegt und mittels eines Rührers gemischt. Der Reaktor wird idealerweise bis zur Reaktionstemperatur aufgeheizt und diese Temperatur wird bis zum Ende der Reaktion behalten. Wenn der gewünschte Umsatz erreicht ist, werden die Zusatzstoffe, z. B. *Endcapper*, Wasserfänger und/oder Stabilisatoren, in den Reaktor gegeben und gemischt. Danach wird das Produkt ausgetragen. Der Reaktor wird mit Lösemittel gereinigt und steht für die nächste Umsetzung zur Verfügung. Der übliche Temperaturbereich für die Herstellung von PU-Bindemitteln liegt bei 50 bis 80 °C. Der gesamte Zeitaufwand für eine Umsetzung, inklusive Auffüllen, Aufheizen, Reaktion, Ablassen und Reinigen, liegt im Bereich von einigen Stunden bis zu einigen Tagen. Die Herstellung von PU-Bindemitteln mittels des *Batch*-Reaktors hat Vor- und Nachteile, die in Tabelle 2 aufgelistet sind.^[2,67,68]

Tabelle 2: Vor- und Nachteile des *Batch*-Prozesses zur Herstellung von PU-Bindemitteln

Vorteil	Nachteil
einfacher Prozess	diskontinuierlicher Prozess: → hoher Zeitaufwand
Möglichkeit zur Modellierung	schlechte Wärme- und Massenübertragung: → hoher Energiebedarf
niedrige Investition, leicht <i>Start-up</i>	schlechte Mischfähigkeit: → schwierige Steuerung der Reaktion
	relativ unregelmäßige Produkte: → breite Molekulargewichtsverteilung
	starkes <i>Fouling</i> : → großer Bedarf an Reinigungsmitteln

Um die Nachteile zu vermeiden, die der *Batch*-Reaktor mit sich bringt, kann ein neuer Reaktor bzw. Prozess im Rahmen von *Process Intensification* eine geeignete Alternative sein, um die Produktion von Polyurethanen hinsichtlich Zeit- und Energieeffizienz sowie bezüglich Sicherheit zu optimieren und insgesamt umweltfreundlicher zu machen.

4.3.2 Alternativer Reaktor zur Polyurethanherstellung

Ein potentiell alternativer Reaktor zur PU-Herstellung soll im Folgenden anhand der Betrachtung von Kinetik und Dynamik näher erläutert werden.

4.3.2.1 Kinetischer Faktor: Reaktionstemperatur

Die Geschwindigkeit einer isolierten chemischen Reaktion wird im Allgemeinen mit steigender Temperatur zunehmen. Die quantitative Beziehung zwischen der Reaktions-Temperatur und der Reaktionsgeschwindigkeit ist von Arrhenius beschrieben worden (Gleichung 1).^[69]

$$k = A \cdot e^{\frac{-E_A}{RT}} \quad \text{(Gleichung 1)}$$

Mit	
k	Reaktionsgeschwindigkeitskonstante
A	Häufigkeitsfaktor
E _A	Aktivierungsenergie
R	allgemeine Gaskonstante
T	absolute Temperatur

Wenn die Reaktionstemperatur von T_I zu T_{II} geändert wird, kann die Gleichung 1 in Gleichung 2 umgeschrieben werden.

$$\frac{k_{II}}{k_I} = \exp\left[-\frac{E_A}{R}\left(\frac{1}{T_{II}} - \frac{1}{T_I}\right)\right] \quad \text{(Gleichung 2)}$$

Wird beispielsweise die Reaktionstemperatur von 50 °C auf 200 °C erhöht, so ergibt sich nach Gleichung 2 eine Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit der Urethanbildung um den Faktor von ca. 1200 (mit E_A ≈ 60000 J·mol⁻¹).

$$\frac{k_{II}}{k_I} \approx 1200$$

Dieses Ergebnis bedeutet, dass eine Reaktion, die bei 50 °C ca. fünf Stunden benötigt, bei 200 °C ca. 1200-fach schneller abläuft und sich die Reaktionszeit auf ca. 15 Sekunden verkürzt. Für die PU-Herstellung im *Batch*-Reaktor ist die Verwendung solch hoher Temperaturen (z. B. von 100 °C bis über 200 °C) ungeeignet, weil die zugeführte Wärme nicht schnell und regelmäßig im ganzen Reaktionssystem verteilt werden kann. Die Reaktion wäre bei so hoher Temperatur unkontrollierbar: Zu hohe lokale Temperaturen führen aufgrund von einsetzenden Vernetzungsreaktionen (vgl. Kapitel 4.2) zu hohen lokalen Viskositäten. Gleichzeitig verhindert die hohe lokale Viskosität die regelmäßige Wärmeverteilung im gesamten Reaktionsraum. Deswegen muss für die Herstellung der Polyurethane ein potentiell alternativer Reaktor trotz hoher Betriebstemperaturen ein

gleichmäßiges und effektives Mischverhalten aufweisen.

4.3.2.2 Thermodynamischer Faktor: Wärme- und Massenübertragung

Die Fähigkeit eines Reaktors für eine effektive Wärme- und Massenübertragung entscheidet darüber, ob der Vorteil der Verwendung hoher Reaktionstemperaturen genutzt werden kann. In Abb. 16 werden unterschiedliche Apparate nach ihren Fähigkeiten für die Wärme- und Massenübertragung vorgestellt.^[3,70] Einerseits werden hierbei drei konventionelle Apparate (*Batch*-Reaktor, Platten-Wärmeaustauscher, Statischer Mischer) als Basis zu diesem Vergleich ausgewählt. Andererseits werden Reaktoren im Rahmen von *PI* wie beispielweise der Reaktive-Extruder, Ultraschall-Reaktor, *HiGee*-Reaktor, *SDR* und Mikroreaktor als Prozess-intensivierende Reaktoren (vgl. Kapitel 2.2) in Betracht genommen. Ein Vergleich aller Reaktoren ist in Abb. 16 aufgetragen.

Wie in Abb. 16 gezeigt, kommen als Reaktoren, die gleichzeitig eine gute Wärmeübertragung und eine gute Massenübertragung aufweisen und auch bei hoher Temperatur betrieben werden können, der Statische Mischer-Reaktor, der Mikroreaktor, der Extruder-Reaktor und der *SDR* in Betracht. Im Rahmen dieser Promotionsarbeit soll daher der *SDR* als eine potentielle Alternative für die PU-Herstellung untersucht werden.



Abb. 16: Apparatevergleich entsprechend der Wärme- und Massenübertragungsfähigkeiten

4.3.3 SDR für die Polyurethanherstellung

Die wichtigen Eigenschaften, die der SDR für die Polyurethanherstellung mit sich bringen könnte, sind:^[4,59,71]

- kurze Verweilzeit auf der rotierenden Scheibe
- Kontinuierlicher Prozess mit niedrigerem *Hold-up*
- hoher Wärmeübertragungskoeffizient im dünnen Film
- Entwirrfunktion
- Leichter *Scale-up*

Die einzelnen Punkte sollen im Folgenden detailliert beschrieben werden.

4.3.3.1 Kurze Verweilzeit auf der rotierenden Scheibe

Wie in Kapitel 2.2.6 beschrieben, können alle Rohstoffe für die PU-Herstellung kontinuierlich auf die rotierende Scheibe gefördert werden. Die Rohstoffe werden beschleunigt und nach außen getragen. Die Zeit, in der die eigentliche Reaktion stattfinden soll, wird als Verweilzeit auf der rotierenden Scheibe bezeichnet. Beispielhaft wird ein kontinuierlicher, stabiler und gefärbter Polyolfilm, der sich auf einer rotierenden Scheibe bildet, in Abb. 17 gezeigt.



Abb. 17: Kontinuierlicher, stabiler Polyolfilm auf einer rotierenden Scheibe

Die Untersuchung des dünnen Films auf einer rotierenden Scheibe kann nach der Gleichung 3 beschrieben werden. [72,73]

$$-\frac{V_{\theta}^2}{r} = \nu \cdot \frac{\partial^2 V_r}{\partial z^2} \quad \text{(Gleichung 3)}$$

Mit

V_{θ} Komponente der Filmwinkelgeschwindigkeit

V_r Komponente der Filmradialgeschwindigkeit

ν kinematische Viskosität der Flüssigkeit

r radiale Entfernung

z vertikale Entfernung

Diese Gleichung beschreibt eine Flüssigkeitsströmung auf einer idealen glatten Scheibe im Gleichgewicht zwischen der Zentrifugalkraft und der Widerstandskraft in radialer Richtung. Für die Anwendung der Gleichung 3 sind folgende zwei Annahmen wichtig:

a) die Komponente der Radialgeschwindigkeit V_r muss im Vergleich zur Komponente der Winkelgeschwindigkeit V_{θ} sehr klein sein:

$$V_r \ll V_{\theta}$$

b) bei allen Radien müssen die Komponenten der Winkelgeschwindigkeiten der Flüssigkeit und der Scheibe gleich sein, wobei ω die Scheibenwinkelgeschwindigkeit ist (Einheit: rad/s).

$$V_{\theta} = r \cdot \omega$$

Mit diesen beiden Annahmen ergibt sich Gleichung 4.

$$-\omega^2 \cdot r = v \cdot \frac{\partial^2 V_r}{\partial z^2} \quad \text{(Gleichung 4)}$$

Die radiale Filmgeschwindigkeit V_r in Gleichung 4 kann durch Integration mit folgenden Randbedingungen ermittelt werden:

Bei $z = 0$, $V_r = 0$ (es gibt keine Verbreitung des Films auf der Scheibe)

Bei $z = \delta$, $\frac{\partial V_r}{\partial z} = 0$ (es gibt keine Scherung auf der Oberfläche des Films)

mit

δ Filmdicke

Hiermit ergibt sich die Gleichung 5:

$$V_r = \frac{\omega^2 \cdot r}{v} \cdot \left(\delta \cdot z - \frac{z^2}{2} \right) \quad \text{(Gleichung 5)}$$

Aus Gleichung 5 ergibt sich, dass die radiale Geschwindigkeit parabolisch gegen die Filmdicke verläuft. Bei einem bestimmten Radius hat die radiale Filmgeschwindigkeit auf der freien Oberfläche ein Maximum.

Nach der Geschwindigkeitsverteilung des Films auf der rotierenden Scheibe (Gleichung 5) kann die durchschnittliche radiale Geschwindigkeit des Films folgendermaßen berechnet werden.

$$\bar{V}_r = \frac{1}{\delta} \cdot \int_0^{\delta} V_r dz = \frac{\omega^2 \cdot r \cdot \delta^2}{3 \cdot v} \quad \text{(Gleichung 6)}$$

mit

\bar{V}_r durchschnittliche radiale Geschwindigkeit

Nach der Definition von \bar{V}_r :

$$\bar{V}_r = \frac{dr}{dt}$$

kann Gleichung 6 in Gleichung 7 überführt werden:

$$\frac{dr}{dt} = \frac{\omega^2 \cdot r \cdot \delta^2}{3 \cdot \nu} \quad \text{(Gleichung 7)}$$

Diese durchschnittliche Filmgeschwindigkeit \bar{V}_r ist gleichzeitig auch vom Volumenstrom V' der Flüssigkeit abhängig:

$$\bar{V}_r = \frac{V'}{2 \cdot \pi \cdot r \cdot \delta} \quad \text{(Gleichung 8)}$$

Eine Beschreibung der Filmdicke auf einer rotierenden Scheibe kann durch Einsetzen von Gleichung 8 in Gleichung 6 dargestellt werden:

$$\frac{V'}{2 \cdot \pi \cdot r \cdot \delta} = \frac{\omega^2 \cdot r \cdot \delta^2}{3 \cdot \nu} \quad \text{(Gleichung 9)}$$

Wird Gleichung 9 nach der Filmdicke δ aufgelöst, ergibt sich:

$$\delta = \left(\frac{3}{2 \cdot \pi} \cdot \frac{\nu \cdot V'}{\omega^2 \cdot r^2} \right)^{1/3} \quad \text{(Gleichung 10)}$$

Dann kann die Filmdicke δ in Gleichung 7 durch Einsetzen von Gleichung 10 gelöst werden. Nach der Vereinfachung ergibt sich:

$$\frac{dr}{dt} = \left(\frac{\omega^2 \cdot V'^2}{12 \cdot \pi^2 \cdot \nu} \right)^{1/3} \cdot r^{-1/3} \quad \text{(Gleichung 11)}$$

Wird diese Gleichung zwischen den zwei folgenden Grenzwerten integriert,

$$t = 0, \quad r = r_i$$

$$t = t_{\text{res}}, \quad r = r_o$$

mit

r_i radiale Entfernung des Flüssigkeitseinlaufs von der Scheibenmitte

r_o radiale Entfernung des Flüssigkeitsauslaufs von der Scheibenmitte

t_{res} Verweilzeit auf der rotierenden Scheibe

lautet die Gleichung für die Verweilzeit auf der rotierenden Scheibe wie folgt:

$$t_{\text{res}} = \left(\frac{81 \cdot \pi^2 \cdot \nu}{16 \cdot \omega^2 \cdot V'^2} \right)^{1/3} \cdot \left(r_o^{4/3} - r_i^{4/3} \right) \quad \text{(Gleichung 12)}$$

Die Winkelgeschwindigkeit ω in Gleichung 12 kann durch den Parameter: Drehzahl n (Einheit: *rpm*), welche praktisch verwendet wird, ersetzt werden:

$$\omega = \frac{2\pi \cdot n}{60} = \frac{\pi \cdot n}{30} \quad \text{(Gleichung 13)}$$

Mit

$$r_i = 0, \quad r_o = \frac{D_{\text{Disk}}}{2}$$

und

D_{Disk} Durchmesser der Scheibe

kann die Verweilzeit auf der ganzen Scheibe wie folgend berechnet werden:

$$t_{\text{res}} = \left(4556,25 \cdot \frac{v}{n^2 \cdot V'^2} \right)^{1/3} \cdot \left(\frac{D_{\text{Disk}}}{2} \right)^{4/3} \quad \text{(Gleichung 14)}$$

In Abhängigkeit von den Parametern Drehzahl und Durchfluss werden folgende Berechnungen nach Gleichung 14 für zwei Systeme, die sich in ihrer Viskosität unterscheiden, als Beispiel aufgelistet (Tabelle 3).

Tabelle 3: Verweilzeit auf einer rotierenden Scheibe ($D_{\text{Disk}} = 20 \text{ cm}$)

Parameter	Wasser				Polyol			
	Viskosität / $\text{mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$	1				1000		
Durchfluss / mL/s	2		6		2		6	
Drehzahl / rpm	500	2000	500	2000	500	2000	500	2000
Verweilzeit / s	0,77	0,30	0,37	0,15	7,70	3,05	3,70	1,47

Aus Tabelle 3 ergibt sich, dass die zu erwartenden Verweilzeiten im Bereich von Sekundenbruchteilen bis einigen Sekunden liegen können. Derart kurze Verweilzeiten sollten die Verwendung hoher Reaktionstemperaturen ohne Überhitzen ermöglichen (vgl. Kapitel 4.3.2.1)

4.3.3.2 Kontinuierlicher Prozess mit niedrigerem *Hold-up*

Nach der Reaktorbeschreibung in Kapitel 2.2.6 besteht die Möglichkeit, alle Rohstoffe kontinuierlich auf die Scheibe zu dosieren, woraufhin diese beschleunigt, erhitzt und nach außen getragen werden. Nach dem Verlassen der Scheibe werden die Produkte gegen die *SDR*-Wand geschleudert, laufen dann an dieser herab und werden zuletzt an

einem Auslass gesammelt. Auf diese Weise sollte eine kontinuierliche Herstellung von Polyurethanen mittels *SDR* möglich sein.

Die Substanzmenge, die während der Verweilzeit in einem Reaktor zugegen ist, wird als *Hold-up* bezeichnet. Werden z. B. in einem zehn Kubikmeter *Batch*-Reaktor acht Tonnen Reaktanden in einer sechsständigen Reaktion umgesetzt, beträgt die Verweilzeit sechs Stunden und der *Hold-up* acht Tonnen. Im Vergleich zum *Batch*-Prozess hat ein kontinuierlicher Prozess den erheblichen Vorteil von kürzeren Verweilzeiten und eines niedrigeren *Hold-up*. Durch die sehr kurzen Verweilzeiten beim *SDR* (vgl. Kapitel 5.4.1) ist der Vorteil noch herausragender.

Der *Hold-up* auf der rotierenden Scheibe kann wie folgt berechnet werden:

$$Hold-up_{Disk} = V' \cdot t_{res} \quad \text{(Gleichung 15)}$$

mit

V' Volumenstrom, hier der Durchfluss

t_{res} Verweilzeit auf der rotierenden Scheibe

In Tabelle 4 ist ein Beispiel des *Hold-up* auf der Scheibe in Abhängigkeit von unterschiedlichen Parametern dargestellt. Außerdem sind die Produktmengen nach sechs Stunden Laufzeit aufgelistet.

Tabelle 4: *Hold-up* gegen Produktmenge in sechs Stunden Laufzeit ($D_{Disk} = 20 \text{ cm}$)

Parameter	Wasser				Polyol			
Viskosität / $\text{mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$	1				1000			
Durchfluss / mL/s	2		6		2		6	
Drehzahl / rpm	500	2000	500	2000	500	2000	500	2000
<i>Hold-up</i> / mL	1,54	0,60	2,22	0,90	15,4	6,10	22,2	8,82
Produktmenge (6h) / L	43,2		129,6		43,2		129,6	

Die Vorteile, die durch den niedrigen *Hold-up* im *SDR* hervorgebracht werden, sind daher hohe Prozesssicherheit, leichte Reinigung mit weniger Lösemiteleinsetz und die Möglichkeit von flexiblen Produktwechseln.

4.3.3.3 Hoher Wärmeübertragungskoeffizient im dünnen Film

Durch die Integration von Gleichung 10 über die ganze Scheibenoberfläche und mit Hilfe von Gleichung 13

$$\int_0^{r_0} \delta \cdot 2\pi \cdot r \cdot dr = \int_0^{r_0} \left(\frac{3}{2 \cdot \pi} \cdot \frac{v \cdot V'}{\omega^2 \cdot r^2} \right)^{1/3} \cdot 2\pi \cdot r \cdot dr \quad \text{und} \quad \omega = \frac{2\pi \cdot n}{60} = \frac{\pi \cdot n}{30}$$

ist hier möglich, Aussagen über die Filmdicke auf einer rotierenden Scheibe (δ_{Disk}) in Abhängigkeit von den Parametern Drehzahl und Durchfluss für verschiedene Viskositäten zu berechnen (Gleichung 16).

$$\delta_{\text{Disk}} = \frac{\int_0^{r_0} \left(\frac{1350}{\pi^3} \cdot \frac{v \cdot V'}{n^2 \cdot r^2} \right)^{1/3} \cdot 2\pi \cdot r \cdot dr}{\pi \cdot r_0^2} \approx 5,28 \left(\frac{v \cdot V'}{n^2 \cdot r_0^2} \right)^{1/3} \quad \text{(Gleichung 16)}$$

Diese ist analog zur Berechnung der Verweilzeiten (Tabelle 3) und des *Hold-up* (Tabelle 4) in Tabelle 5 zusammengefasst.

Tabelle 5: Filmdicke auf einer rotierenden Scheibe ($D_{\text{Disk}} = 20 \text{ cm}$; $r_0 = 10 \text{ cm}$)

Parameter	Wasser				Polyol			
Viskosität / $\text{mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$	1				1000			
Durchfluss / mL/s	2		6		2		6	
Drehzahl / rpm	500	2000	500	2000	500	2000	500	2000
Filmdicke / μm	49	19	71	28	490	194	706	280

Tabelle 5 zeigt, dass die Filmdicken unterhalb eines Millimeters liegen. Diese Tatsache erklärt, warum eine sehr gute Wärmeübertragung auf der rotierenden Scheibe erzielt werden kann, obwohl die Verweilzeiten sehr kurz sind. Veröffentlichte Untersuchungen zeigen, dass die Wärmeübertragungskoeffizienten vom *SDR* abhängig von dem Messparameter und der Flüssigkeitsviskosität zwischen 5000 bis 30000 $\text{W}\cdot\text{m}^2\cdot\text{K}^{-1}$ liegen.^[74] Damit sind diese viel höher als die Wärmeübertragungskoeffizienten im *Batch*-Reaktor, welche zwischen 284 bis 625 $\text{W}\cdot\text{m}^2\cdot\text{K}^{-1}$ liegen.^[75] Somit können mit sehr kurzen Verweilzeiten hohe Umsätze erreicht werden.

4.3.3.4 Entwirrfunktion

Für einen Körper, der sich auf einer Kreisbahn bewegt, ist der Betrag der Zentrifugalkraft:

$$F_z = \frac{m \cdot v^2}{r} \quad \text{(Gleichung 17)}$$

mit

F_z Zentrifugalkraft

m Masse des Körpers

v Bahngeschwindigkeit

r radiale Entfernung

Unter Einsetzen von

$$a_z = \frac{F_z}{m} \quad \text{und} \quad v = r \cdot \omega$$

mit

a_z Zentrifugalbeschleunigung

ω Winkelgeschwindigkeit

kann die Zentrifugalbeschleunigung wie folgt geschrieben werden:

$$a_z = r \cdot \omega^2 \quad \text{(Gleichung 18)}$$

Wenn für die Winkelgeschwindigkeit ω die Abhängigkeit nach Gleichung 13 eingesetzt wird, kann die Abhängigkeit der Zentrifugalbeschleunigung von den Parametern Drehzahl n und radialer Entfernung r folgendermaßen beschrieben werden:

$$a_z = r \cdot \left(\frac{\pi \cdot n}{30} \right)^2 \quad \text{(Gleichung 19)}$$

Beispielhaft ergibt sich für die Zentrifugalbeschleunigung am Rand einer rotierenden Scheibe mit einem Radius von 0,1 m und einer Drehzahl von 3000 rpm:

$$a_z \approx 1000 g$$

mit

g Fallbeschleunigung; $g = 9,81 \text{ m}\cdot\text{s}^{-2}$

Wirken diese Zentrifugalkraft auf Polymerketten, so wird von Henderson postuliert, dass die Ketten in Längsrichtung ausgerichtet werden. Dieses als Entwirrung bezeichnete Phänomen ermöglicht es gegenüber einem *Batch*-Reaktor, Produkte mit engeren Molekulargewichtsverteilungen mittels *SDR* zu erzeugen (Abb. 18).^[71]



Abb. 18: Einfluss der Entwirrungsfunktion auf Kettenstrukturen

4.3.3.5 Leichter Scale-up

Im Folgenden sollen Aussagen über die Möglichkeit von *Scale-up* eines Prozesses getroffen werden. Diese Frage ist für industrielle Anwendungen im Rahmen von *PI* von besonderer Bedeutung. Die bislang diskutierten Überlegungen sind auf Basis einer Scheibe mit einem Durchmesser von 20 cm angestellt worden. Es stellt sich die Frage, wie die Parameter sich ändern könnten, wenn der Scheibendurchmesser auf 40 cm und 100 cm vergrößert wird.

Das Volumen einer Flüssigkeit auf der Scheibe kann mit Gleichung 20 beschrieben werden.

$$V = \pi \cdot r^2 \cdot \bar{\delta} \quad \text{(Gleichung 20)}$$

mit

V Volumen auf der rotierenden Scheibe

$\bar{\delta}$ durchschnittliche Filmdicke

r radiale Entfernung

Mit der Annahme, dass die durchschnittliche Filmdicke konstant ist,

$$\bar{\delta} = \text{konst.}$$

mit

$$V \propto V'$$

kann Gleichung 20 umgeschrieben werden. Hierbei ergibt sich:

$$V' \propto \pi \cdot r^2 \cdot \bar{\delta}$$

$$\text{bzw: } \frac{V'}{r^2} \propto \bar{\delta} \quad \text{und} \quad \frac{V'}{r^2} = \text{konst.} \quad \text{(Gleichung 21)}$$

Gleichung 21 beschreibt direkt die Bedingungen für ein *SDR-Scale-up*. Es bedeutet, dass eine Verdoppelung des Scheibendurchmessers mit einer quadratischen Änderung des Volumenstroms verbunden sein muss (Gleichung 22), um die durchschnittliche Filmdicke auf der rotierenden Scheibe konstant zu halten.

$$\frac{V'_{II}}{V'_I} = \left(\frac{D_{\text{Disk-II}}}{D_{\text{Disk-I}}} \right)^2 \quad \text{(Gleichung 22)}$$

mit

$D_{\text{Disk-I}}$ Durchmesser der Scheibe I

V'_I Volumenstrom auf der Scheibe I

$D_{\text{Disk-II}}$ Durchmesser der Scheibe II

V'_{II} Volumenstrom auf der Scheibe II

Die Verweilzeit auf der Scheibe kann mit Gleichung 14 beschrieben werden.

$$t_{\text{res}} = \left(4556,25 \cdot \frac{v}{n^2 \cdot V'^2} \right)^{1/3} \cdot \left(\frac{D_{\text{Disk}}}{2} \right)^{4/3} \quad \text{(Gleichung 14)}$$

mit

$t_{\text{res-I}}$ Verweilzeit auf der Scheibe I

$t_{\text{res-II}}$ Verweilzeit auf der Scheibe II

Wenn der Scheibenradius geändert ist, bei:

$$n = \text{konst}$$

kann das Verhältnis der Verweilzeiten auf den beiden Scheiben

$$\frac{t_{\text{res-I}}}{t_{\text{res-II}}}$$

mit Gleichung 14 dargestellt werden und nach weiterem Umformen ergibt sich:

$$\frac{t_{\text{res-I}}}{t_{\text{res-II}}} = \left(\frac{V'_{\text{II}}}{D^2_{\text{Disk-II}}} \right)^{2/3} \cdot \left(\frac{D^2_{\text{Disk-I}}}{V'_{\text{II}}} \right)^{2/3} \quad \text{(Gleichung 23)}$$

Mit Gleichung 21 bzw. Gleichung 22

$$\frac{V'}{r^2} = \text{konst.}$$

$$\text{bzw. } \frac{V'_{\text{II}}}{V'_{\text{I}}} = \left(\frac{D_{\text{Disk-II}}}{D_{\text{Disk-I}}} \right)^2$$

kann das Verhältnis zwischen zwei Verweilzeiten wie folgt ausgedrückt werden.

$$\frac{t_{\text{res-I}}}{t_{\text{res-II}}} = 1$$

Somit bleibt die Verweilzeit auf der rotierenden Scheibe auch konstant. Zur Verdeutlichung dieses Ergebnisse, wird ein ausführliches Beispiel für ein *SDR* Scale-up unter den Bedingungen: Drehzahl = 2000 *rpm* und Arbeitsstunden = 8000 h/Jahr in Tabelle 6 vorgestellt.

Tabelle 6: Parameter für den *SDR-Scale-up*

Scheibendurchmesser / cm	20	40	100
Durchfluss / mL/s	4	16	100
Filmdicke / μm	24,5	24,5	24,5
Verweilzeit / s	0,19	0,19	0,19
Produktmenge (8000 h/Jahr) / Tonnen	115	460	3456

Tabelle 6 zeigt, dass sich unter der Bedingung von Gleichung 21 bzw. Gleichung 22 und einer konstanten Drehzahl die Verweilzeiten und die Filmdicken auf einer rotierenden Scheibe bei der Vergrößerung des Scheibendurchmessers nicht ändern.

Die Überlegungen, die in diesem Kapitel diskutiert wurden, sollten mit praktischen Versuchen überprüft werden. Darauf wird in den folgenden Kapiteln näher eingegangen.

4.4 Aufbau der *SDR*-Anlage

Die *SDR*-Anlage für die Herstellung von Polyurethanen bzw. Polyurethanbindemitteln besteht aus folgenden Teilen: *Spinning Disk Reactor*, Steuerungseinheiten bzw. Pumpen und Temperierapparate. Die während der Promotionsarbeit verwendeten Apparate sollen im Folgenden näher beschrieben werden.

4.4.1 Der *Spinning Disk Reactor*

Der *SDR* wurde von der Firma *Triton, Newcastle, UK* hergestellt (Abb. 19). Die Teile, die potentiell Kontakt mit Chemikalien haben können, sind entweder aus Edelstahl 316L oder PTFE hergestellt. Die verwendeten Dichtungen bestehen entweder aus Viton oder aus PTFE.



Abb. 19: Spinning Disk Reactor hergestellt von Triton, Newcastle, UK

- Bauteil 1: Ein- und Auslauf der Temperierflüssigkeit für die SDR-Wand.
- Bauteil 2: Ein- und Auslauf der Temperierflüssigkeiten für die SDR-Scheibe.
- Bauteil 3: Neigungssperre. Mit dieser Funktion kann der SDR auf bis zu 30° Neigung eingestellt werden, damit insbesondere hochviskose Produkte besser abgelassen werden können (Abb. 20).
- Bauteil 4: Produktausgang. Am Ausgang kann auch eine Pumpe angeschlossen werden, um den Austrag von viskosen Produkten zu verbessern (Abb. 20).



Abb. 20: Geneigter SDR mit angeschlossener Pumpe am Ausgang

Bauteil 5: Die *SDR*-Wand. Es befindet sich ein spiralförmiges Rohr für den Durchfluss eines Kühl- oder Wärmemediums in der Wand, um diese zu temperieren. Der Temperierbereich der Wand kann zwischen -20 und 200 °C liegen.

Bauteil 6: *SDR*-Deckel.

In Abb. 21 soll der *SDR*-Deckel und dessen Funktionen erklärt werden.

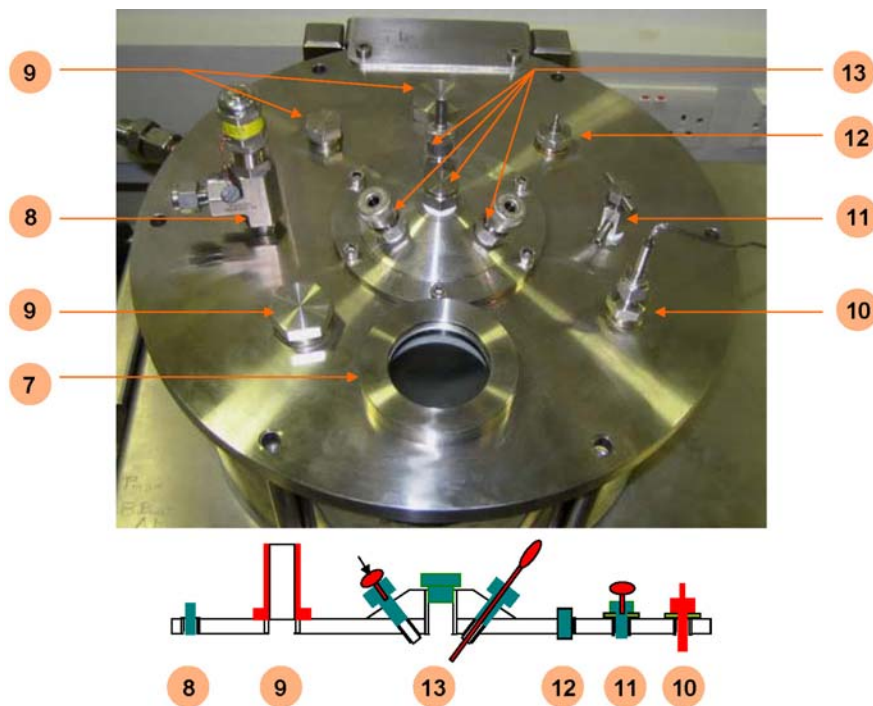


Abb. 21: Foto des *SDR*-Deckels und der schematische Aufbau

Bauteil 7: Schaufenster.

Bauteil 8: Sicherheitsventil (bis 5 bar ausgelegt).

Bauteil 9: Anschluss für Vakuum bzw. Ein- und Auslass von Schutzgas.

Bauteil 10: Thermosensor. Dieser Thermosensor liegt direkt auf Scheibenhöhe zwischen dem Scheibenrand und der *SDR*-Wand, damit die Temperatur der Produkte, die von der Scheibe geschleudert werden, gemessen werden kann.

Bauteil 11: Ablassventil.

Bauteil 12: Druckmesseranschluss.

Bauteil 13: Schraubstutzen für Düsen oder Schläuche zur Dosierung der Reaktanden.

Der *SDR*-Deckel kann mittels eines Scharniers aufgeklappt werden. Außerdem können sowohl der *SDR*-Deckel als auch die *SDR*-Wand entfernt werden (Abb. 22).

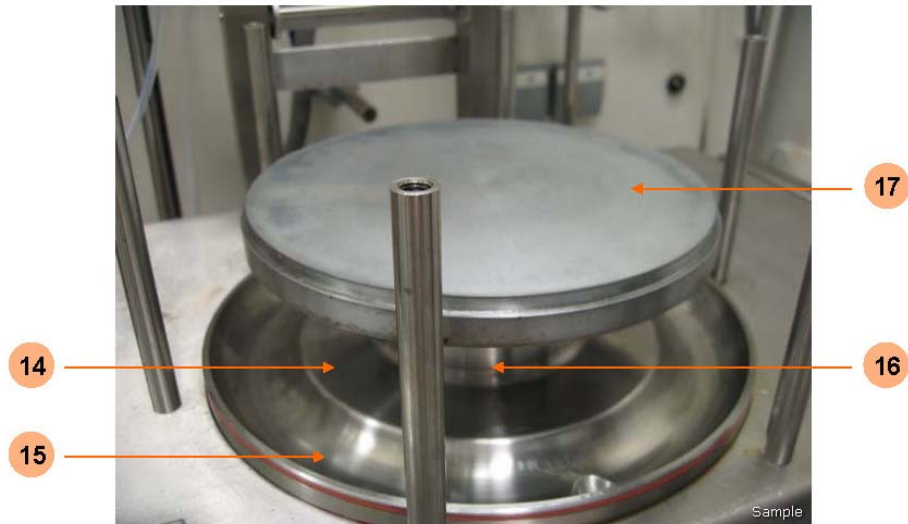


Abb. 22: *SDR*-Scheibe und -Boden

Bauteil 14: *SDR*-Boden.

Bauteil 15: Ausgefräster Kanal im Boden. Produkte, die die Scheibe verlassen, werden gegen die Wand geschleudert und fließen dann senkrecht an der Wand hinunter. Danach fließen die Produkte in den Kanal und werden dadurch nach außen geführt. Die Tiefe und die Breite des Kanals müssen für die Produktmenge ausgelegt sein.

Bauteil 16: Zentralsichtring. Der Reaktionsraum vom *SDR* wird durch diesen Dichtring von der Zentralachse mit dem Durchlauf der Temperierflüssigkeiten getrennt.

Bauteil 17: *SDR*-Scheibe. Diese Scheibe besteht aus Kupfer und ist mit Chrom beschichtet. Die Drehzahl kann zwischen 120 und 3000 *rpm* variiert werden. Durch die Art der verwendeten Dichtungen kann dieser *SDR* im Temperaturbereich zwischen -20 und 250 °C betrieben werden.

4.4.2 Steuerungseinheiten und Pumpen

Es standen für die *SDR*-Anlage insgesamt zwei Minipumpen, zwei Starkpumpen und drei Steuerungseinheiten für den *SDR*-Prozess zur Verfügung (Abb. 23).



Abb. 23: Steuerungseinheiten und Pumpen für die *SDR*-Anlage

P1, P2: Zahnradpumpen P1 und P2. Hersteller: *Micropump*[®]. Jede Zahnradpumpe ist in der Lage, Flüssigkeiten (Viskositäten bis max. 200 mPa·s) kontinuierlich mit Geschwindigkeiten zwischen 0,7 und 7 mL/s in den *SDR* zu dosieren. Durch den Austausch der Zahnräder können kleinere Geschwindigkeiten zwischen 0,14 und 1,4 mL/s erreicht werden. Die beiden Pumpen sind in die Steuerungseinheit integriert.

P3, P4: Zahnradpumpen P3 und P4. Hersteller: *Liquifl*TM. Die beiden Zahnradpumpen sind für die Dosierung von viskosen Rohstoffen (bis 100000 mPa·s) geeignet. Der Durchfluss jeder Pumpe liegt zwischen 1 und 7 mL/s. Zahnradpumpe P3 ist mit der Steuerungseinheit (K1) kombiniert. Zahnradpumpe 4 ist mobil und kann durch Steuerungseinheit K3 gesteuert werden. Für die Polyurethan-Herstellung wird die Zahnradpumpe P4 an den Ablauf des *SDR* angeschlossen, um den Auslauf viskoser Produkte zu verbessern (vgl. Abb. 20).

K1: Steuerungseinheit K1. Die Zahnradpumpe P3 wird durch K1 bedient. Außerdem können zwei Thermosensoren an K1 angeschlossen werden, um z. B. die

Temperaturen von Produkten (Bauteil 10) zu ermitteln. Die Temperaturen werden per LED angezeigt.

- K2: Steuerungseinheit K2. Die Zahnradpumpen P1 und P2 sind in K2 integriert und können durch K2 bedient werden. Zusätzlich ist ein Druckmesser in K2 eingebaut worden, welcher mit Bauteil 12 (vgl. Abb. 22) verbunden werden kann, um den Druck im *SDR* zu ermitteln. Die Drehzahl der Scheibe kann durch K2 eingestellt werden. Die Drehzahl, der Durchfluss und der Druck im *SDR* werden per LED angezeigt.
- K3: Steuerungseinheit K3. Die Zahnradpumpe P4 und zwei Thermosensoren können gleichzeitig an K1 angeschlossen werden. Der Durchfluss und die Temperatur werden per LED angezeigt.

Die Schläuche mit für die Pumpenleistungen geeigneten Innendurchmessern werden wie folgt berechnet:

Für eine laminare Strömung durch ein Rohr mit starrer Wand und kreisförmigem Querschnitt kann die Abhängigkeit des Volumenstroms von der Druckdifferenz explizit angegeben werden (Gesetz von Hagen-Poiseuille: Gleichung 24 ^[76]):

$$\Delta p = \frac{128 \cdot \eta \cdot L}{\pi \cdot D^4} \cdot V' \quad \text{(Gleichung 24)}$$

mit

Δp Druckdifferenz zwischen dem Anfang und dem Ende eines Rohrs

η dynamische Viskosität der Flüssigkeit

L Länge zwischen dem Anfang und dem Ende eines Rohrs

D Innendurchmesser des Rohrs

V' Volumenstrom

Wenn die Druckdifferenz zwischen dem Anfang und dem Ende eines Rohrs bei 0,5 bar liegt, kann der Innendurchmesser des Rohrs für Flüssigkeiten mit unterschiedlichen

Viskositäten und Volumenströmen berechnet werden.

$$D = \sqrt[4]{\frac{256 \cdot \eta \cdot L}{\pi \cdot 10^5} \cdot V'} \quad \text{(Gleichung 25)}$$

Beispielhaft ist eine Auswahl des Innendurchmessers von Schläuchen für die Förderung von Polyolen beim *SDR*-Prozess in Tabelle 7 aufgelistet.

Tabelle 7: Schläuche mit geeigneten Innendurchmessern für das Fördersystem

Material	PTFE					
Wanddicke / mm	1					
Druckdifferenz / bar	0,5					
Rohrlänge / m	1,3					
Durchfluss / mL/s	4,0			5,0		
Viskosität / mPa·s	1000	3000	6000	1000	3000	6000
Innendurchmesser / mm	8,0	10,6	12,6	8,5	11,2	13,4
Außendurchmesser / mm	10,4	12,6	14,6	10,5	13,2	15,4

4.4.3 Temperierapparate

Für die Temperierung des *SDR*-Prozesses wurden ein Kryostat und ein Thermostat verwendet (Abb. 24).



Abb. 24: Temperierapparate

Kryostat: *Julabo*[®] FP50-HE. Dieser Kryostat wird an der *SDR*-Wand angeschlossen, damit deren Temperatur während des Prozesses bei einer festgelegten tiefen Temperatur gehalten werden kann und die Produkte bis zur gewünschten Temperatur abgekühlt werden können. Die Arbeitstemperatur liegt hierbei zwischen -50 bis 200 °C

Thermostat: *Julabo*[®] SE-6. Dieser Thermostat ist an die *SDR*-Scheibe angeschlossen, wobei die Arbeitstemperatur hier zwischen 20 und 300 °C liegt.

4.5 *SDR*-Prozess zur Polyurethanherstellung

Im Folgenden sind die *SDR*-Prozesse für die Herstellung der PU- und SPU-Bindemittel dargestellt.

4.5.1 *SDR*-Prozess zur Herstellung der PU-Bindemittel

Der gesamte Aufbau des *SDR*-Prozesses für die Herstellung der Polyurethanbindemittel ist in Abb. 25 dargestellt.

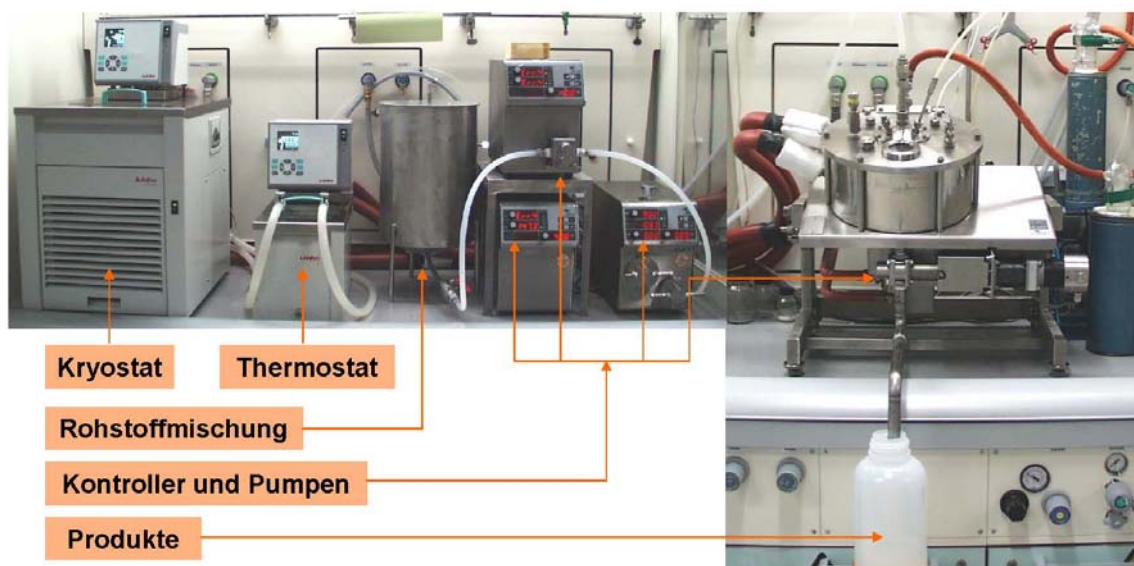


Abb. 25: Aufbau des *SDR*-Prozesses zur Herstellung der PU-Bindemittel

Die *SDR*-Wand wird mittels eines Kryostaten auf die Kühltemperatur eingestellt. Die Scheibe wird mittels eines Thermostaten bis zur Reaktionstemperatur aufgeheizt und bei dieser konstant gehalten. Die Rohstoffe (Diisocyanat, Polyol bzw. Polyolmischung mit und ohne Katalysatoren) werden nach entsprechenden Rezepturen in einem Vorlagebehälter gemischt und durch den *SDR*-Deckel mittig auf die rotierende Scheibe dosiert. Die aus dem *SDR* austretenden Produkte werden gesammelt. Nach dem Versuch werden alle Schläuche, Pumpen und der *SDR* zur Reinigung mit Polyol gespült. Der gesamte Zeitaufwand des *SDR-Prozesses* zur Herstellung von einem Liter PU liegt bei ca. 50 Minuten. Der anteilige Zeitaufwand für die reine Synthese von einem Liter Polyurethan liegt zwischen ca. 3 und 15 Minuten, abhängig von dem Durchfluss.

4.5.1.1 PU-Herstellung ohne Katalysator beim *SDR*-Prozess

Wie in Kapitel 4.3.2.1 beschrieben, kann die PU-Synthese durch Anhebung der Temperatur von 50 auf 200 °C um den Faktor 1200 beschleunigt werden. Da beim *SDR*-Prozess hohe Temperaturen verwendet werden, könnten die Polyurethanherstellungen, die normalerweise im *Batch*-Reaktor in Anwesenheit von Katalysatoren bei 50 bis 80 °C einige Stunden dauern, mittels *SDR* bei hohen Temperaturen und kurzen Zeiten ohne Katalysatoren durchgeführt werden. Zur Überprüfung dieser Möglichkeit wurde eine Versuchsserie durchgeführt. Polyurethane wurden aus Isophorondiisocyanat (IPDI) und einem Polyol ohne Katalysator mittels *SDR* hergestellt. Verschiedene Drehzahlen und Scheibentemperaturen wurden eingestellt. Die Ergebnisse der Versuche sind in Diagramm 1 dargestellt, bei dem der Umsatz der PU-Synthese gegen die Scheibentemperatur aufgetragen ist (Rechnung des Umsatzes siehe Kapitel 8.4.2).

Wie in Diagramm 1 gezeigt, steigt der Umsatz mit zunehmender Scheibentemperatur und zunehmender Drehzahl, was einer abnehmenden Filmdicke und kürzeren Verweilzeit auf der Scheibe entspricht. Dies bedeutet, dass bei diesen Versuchsbedingungen die Wärmeübertragung von der Scheibe auf den Film eine wichtigere Rolle als die Verweilzeit spielt. Es gibt eine sprunghafte Erhöhung des Umsatzes bei der Kurve mit Drehzahl 500 *rpm* bei Temperaturen über 220 °C.

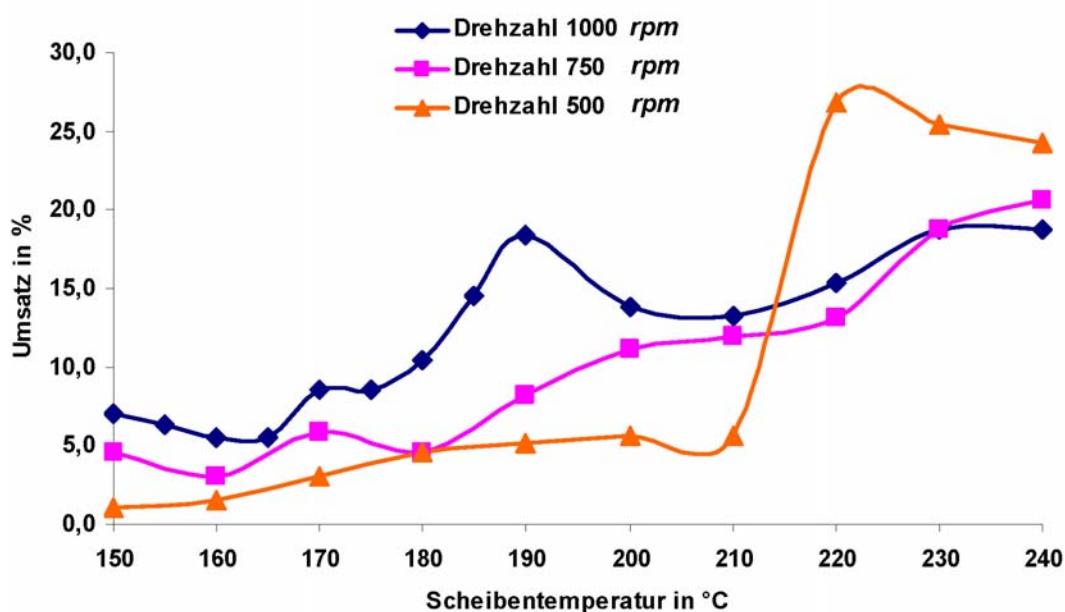


Diagramm 1: Umsätze der PU-Synthese aus Polyol und IPDI ohne Katalysator mittels *SDR* (Durchfluss bei 2 mL/s, Scheibentemperatur von 150 bis 240 °C, Drehzahl bei 500, 750 und 1000 rpm)

Der Grund dafür ist keine eigentliche Steigung des Umsatzes durch eine weitere Temperaturerhöhung, sondern der Verlust von IPDI, das durch die Verdampfung des Restwassers im Polyol ausgetragen wurde. Es wurde hier festgestellt, dass sich während der Reaktion Kondensat auf der Deckelinnenseite bildet. Das Kondensat wurde gesammelt und mittels GC analysiert. Das Kondensat bestand größtenteils aus Wasser und enthielt IPDI. Wegen der schlechten Löslichkeit von IPDI in Wasser war jedoch die genaue Ermittlung der IPDI-Menge im Kondensat nicht möglich.

Aus diesem Ergebnis folgt, dass die Scheibentemperatur bei der Herstellung von PU nicht über 220 °C eingestellt werden sollte.

Als zusätzlicher Beweis für diese Vermutung können die im Diagramm 2 dargestellten Viskositäten der Proben angeführt werden.

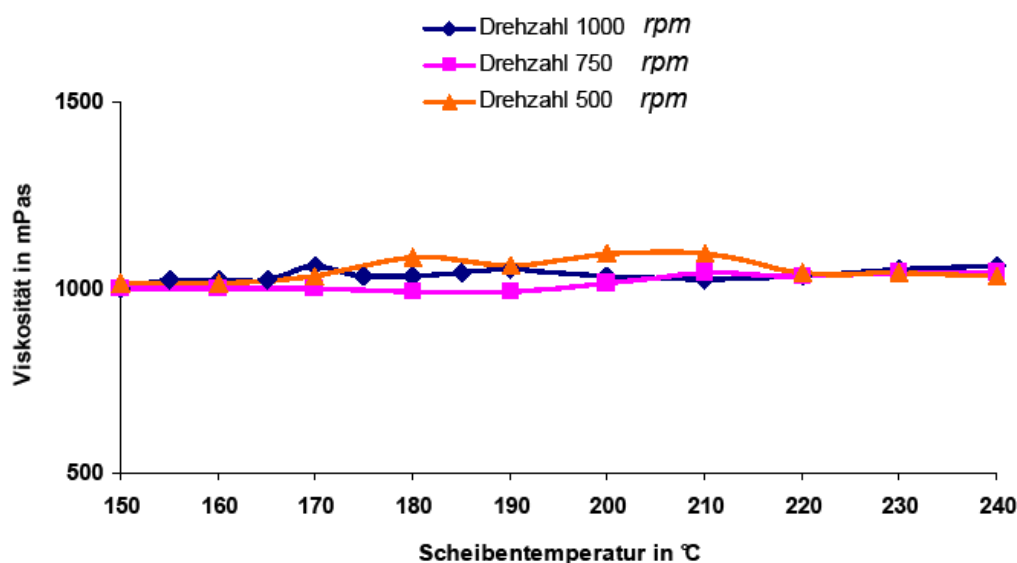


Diagramm 2: Fast konstanter Viskositätsverlauf bei steigender Scheibentemperatur (Durchfluss bei 2 mL/s, Scheibentemperatur bei 150 bis 240 °C, Drehzahl bei 500, 750 und 1000 rpm)

Da hierbei keine wesentliche Erhöhung der Viskosität gemessen wurde, ist davon auszugehen, dass die sprunghafte Erhöhung des Umsatzes bei der Kurve mit Drehzahl 500 rpm bei Temperaturen über 220 °C im Diagramm 1 offenbar durch den Verlust von IPDI beeinflusst wurde; ein höherer Umsatz sollte in diesem Fall von höheren Molekulargewichten und somit auch höheren Viskositäten abhängig sein.

4.5.1.2 Katalysatoren für die PU-Herstellung im SDR

Wie in Kapitel 4.5.1.1 gezeigt, liegen die Umsätze bei der Herstellung von PU aus Polyol und IPDI in Abwesenheit eines Katalysators bei max. 30%. Für das Erreichen höherer Umsätze ist somit der Einsatz eines Katalysators notwendig.

Traditionell werden Zinn-Verbindungen, besonders Dibutylzinnlaurat (DBTL), in den Anwendungsbereichen Beschichtungen, Dicht- und Klebstoffe als Katalysator für PU-Reaktionen verwendet. Insbesondere wegen der Toxizität der Zinn-Verbindungen auf Wasserorganismen wurde die Verwendung von Zinn-Katalysatoren in den oben genannten Bereichen mit der Zeit immer stärker eingeschränkt.^[77] Daher ist langfristig damit zu rechnen, dass sich zinnfreie Bindemittel in diesem Bereich durchsetzen. Aus diesem Grund wurde im Rahmen dieser Promotionsarbeit nach Alternativ-Katalysatoren bzw. -Katalysatorsystemen gesucht.

Die Katalysatoren, die bei den PU-Synthesen aus verschiedenen Polyolen und IPDI eingesetzt wurden, sind mit den jeweils höchsten Einsatzmengen (bezieht sich auf die Reaktandmenge) des Katalysators und den höchsten Umsätzen der Synthese in den Tabellen 8-12 dargestellt.

Tabelle 8: Katalysatoreinsatzmenge und Umsatz der PU-Synthese aus Polyol 2000 und IPDI (Durchfluss bei 5 mL/s, Scheibentemperatur bei 180 °C, Drehzahl bei 400 rpm)

Polyol 2000 mit IPDI			
Katalysator	KT	Einsatzmenge / ppm	Umsatz / %
DBTL	1	400	100
Zirconium-2,4-pentandionat	2	1000	10
Bismut(III)-octoat	3	700	40
Bismut(III)-neodecanoat	4	100	100

Tabelle 9: Katalysatoreinsatzmenge und Umsatz der PU-Synthese aus Polyol 4000 und IPDI (Durchfluss bei 5 mL/s, Scheibentemperatur bei 180 °C, Drehzahl bei 800 rpm)

Polyol 4000 mit IPDI			
Katalysator	KT	Einsatzmenge / ppm	Umsatz / %
DBTL	1	450	100
Zirconium-2,4-pentandionat	2	500	75
Zirconiumtetrapropanolat	5	940	94
Hafnium-di- <i>n</i> -butoxid(bis-2,4-pentandionat)	6	200	10
1,4-Diazabicyclo[2,2,2]octan (DABCO)	7	1000	20
Bismuth(III)-trifluoromethansulfonat	8	200	16
Bismut(III)-acetat	9	200	15
Bismut(III)-neodecanoat	4	250	100

Tabelle 10: Katalysatoreinsatzmenge und Umsatz der PU-Synthese aus Polyolen 4000/8000 und IPDI (Durchfluss bei 5 mL/s, Scheibentemperatur bei 200 °C, Drehzahl bei 900 rpm)

Polyol 4000/8000 mit IPDI			
Katalysator	KT	Einsatzmenge / ppm	Umsatz / %
Zirconium-2,4-pentandionat	2	2000	20
Bismut(III)-neodecanoat	4	1000	99

Tabelle 11: Katalysatoreinsatzmenge und Umsatz der PU-Synthese aus Polyol 8000 und IPDI (Durchfluss bei 4 mL/s, Scheibentemperatur bei 200 °C, Drehzahl bei 950 rpm)

Polyol 8000 mit IPDI			
Katalysator	KT	Einsatzmenge / ppm	Umsatz / %
Zirconium-2,4-pentandionat	2	2500	40
Bismut(III)-neodecanoat	4	1500	95

Tabelle 12: Katalysatoreinsatzmenge und Umsatz der PU-Synthese aus Polyol 12000 und IPDI (Durchfluss bei 5 mL/s, Scheibentemperatur bei 200 °C, Drehzahl bei 500 rpm)

Polyol 12000 mit IPDI			
Katalysator	KT	Einsatzmenge / ppm	Umsatz / %
Zirconium-2,4-pentandionat	2	3000 (<i>Batch</i> -Reaktor)	100
Bismut(III)-neodecanoat	4	1700 (<i>SDR</i> -Reaktor)	100

Durch diesen Vergleich wird deutlich, dass Bismut(III)-neodecanoat (KT 4) der aktivste der getesteten Katalysatoren für den *SDR*-Prozess ist. Mit steigendem Molekulargewicht des Polyols nimmt allerdings die benötigte Menge von KT 4 zu (Diagramm 3), um hohe Umsätze zu erreichen.

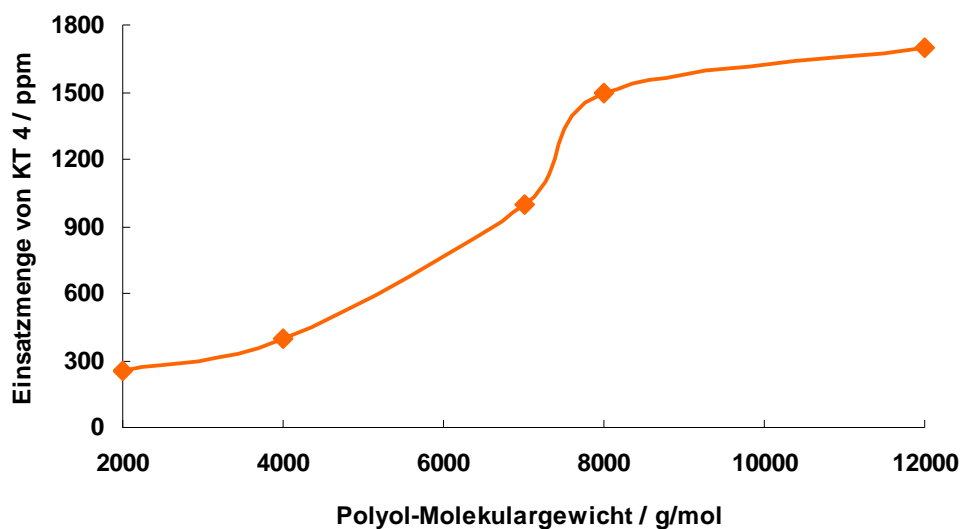


Diagramm 3: Einsatzmenge von KT 4 in Abhängigkeit des Polyol-Molekulargewichts

4.5.1.3 Reproduktion der Produkte aus einem *Batch*-Reaktor

Weiterhin wurde versucht, einige bereits kommerziell erhältliche Produkte, die mittels *Batch*-Verfahrens hergestellt werden, im *SDR* zu reproduzieren. Die Eigenschaften der beiden Proben (*Batch*- und *SDR*-Probe), wie z. B. Viskosität (Rotationsviskosimeter), Restgehalt der NCO-Gruppen (Farbindikator-Titration) und Molekulargewichtsverteilung (GPC) wurden anschließend verglichen.

4.5.1.3.1 PU-Präpolymer 2000/IPDI

Ein PU-Präpolymer 2000/IPDI, basierend auf einem Polyol 2000 und IPDI, wurde im *SDR* mit folgenden Versuchsparametern hergestellt:

Scheibentemperatur: 180 °C

Drehzahl: 400 *rpm*

Dosierung: 5 mL/s

KT 1: 400 *ppm*

Die Messwerte der PU-Präpolymere 2000/IPDI aus dem *Batch*-Reaktor und dem *SDR* sind in Tabelle 13 dargestellt.

Tabelle 13: Vergleich der Messwerte der PU-Präpolymere 2000/IPDI aus dem *Batch*-Reaktor und dem *SDR* (Durchfluss bei 5 mL/s, Scheibentemperatur bei 180 °C, Drehzahl bei 400 *rpm*)

Messgröße	<i>Batch</i> -Produkt	<i>SDR</i> -Produkt
NCO-Gruppen / %	4,15	4,49
IPDI-Restgehalt / %	3,50	2,10
Viskosität / mPa·s	6500	6250

Der Gehalt von NCO-Gruppen und die Viskosität der beiden Proben sind vergleichbar. Die *SDR*-Probe hat einen niedrigen IPDI-Restgehalt. Zusätzlich wurden die Molekulargewichtsverteilungen der beiden Proben mittels GPC ermittelt (Diagramm 4)

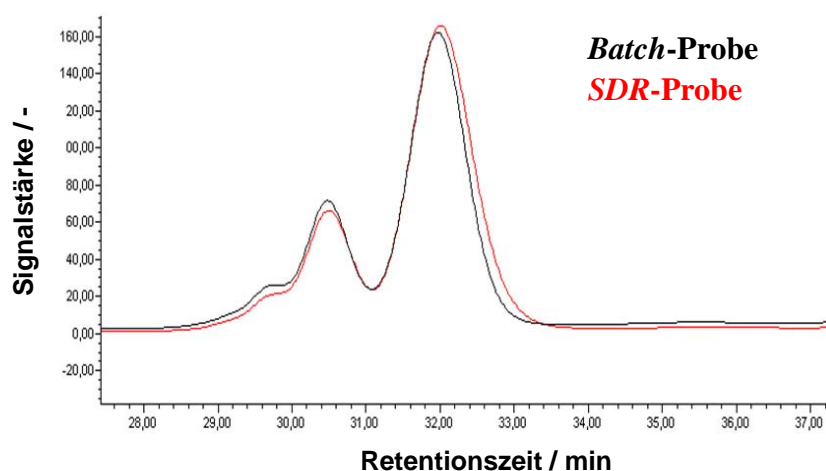


Diagramm 4: GPC-Spektrum der PU-Präpolymere 2000/I aus dem *Batch*-Reaktor und dem *SDR* (Durchfluss bei 5 mL/s, Scheibentemperatur bei 180 °C, Drehzahl bei 400 rpm)

Die GPC-Spektren der auf unterschiedliche Weise hergestellten Polymere zeigen zwei identische Molekulargewichtsverteilungen. Da die Restmonomergehalte und die Viskositäten der beiden Produkte aus Tabelle 13 ebenfalls vergleichbar sind, kann daraus geschlossen werden, dass diese Reproduktion des Präpolymers 2000/IPDI mittels *SDR* erfolgreich war.

Zur Untersuchung des Einflusses von Versuchsparametern auf den Umsatz wurde das Präpolymer mittels *SDR* bei konstanter Scheibentemperatur, jedoch mit zwei verschiedenen Katalysatoren DBTL (KT 1) und Bismut(III)-neodecanoat (KT 4) hergestellt. In Tabelle 14 sind die Versuchsparameter und Messergebnisse der beiden Produkte zusammen dargestellt.

Tabelle 14: Einflusses der Versuchsparameter auf die PU-Herstellung mittels *SDR* (Scheibentemperatur bei 180 °C)

SDR-Parameter	Produkt 1	Produkt 2
Umsatz / %	100	100
Viskosität / mPa·s	6250	6700
Katalysatormenge / ppm	400 (KT 1)	100 (KT 4)
Durchfluss / mL/s	5	4
Drehzahl / rpm	400	200

Der Vergleich in Tabelle 14 verdeutlicht, dass

- bei dem *SDR*-Prozess der Katalysator KT 4 aktiver ist als der Katalysator KT 1 (vgl. Tabellen 9-13).
- alle Versuchsparameter Einfluss auf das Versuchsergebnis haben. Wenn ein Parameter (bei diesem Versuch der Katalysator) geändert wird, müssen alle anderen Parameter entsprechend neu eingestellt werden.

4.5.1.3.2 PU-Präpolymer 2000/3000/TDI

Ein PU-Präpolymer 2000/3000/TDI, basierend auf einer Polyol-Mischung (einem Polyol 2000 und einem Triol[†] 3000) und Toluoldiisocyanat (TDI), wurde im *SDR* mit folgenden Versuchsparametern hergestellt:

Scheibentemperatur: 130 °C

Drehzahl: 400 *rpm*

Dosierung: 2,5 mL/s

KT 4: 180 *ppm*

Die Messwerte der PU-Präpolymere 2000//3000/TDI aus dem *Batch*-Reaktor und dem *SDR* sind in Tabelle 15 dargestellt.

Tabelle 15: Vergleich der Messwerte der PU-Präpolymere 2000/3000/TDI aus dem *Batch*-Reaktor und dem *SDR* (Durchfluss bei 2,5 mL/s, Scheibentemperatur bei 130 °C, Drehzahl bei 400 *rpm*)

Messgröße	<i>Batch</i> -Produkt	<i>SDR</i> -Produkt
NCO-Gruppen / %	2,7	2,7
TDI-Restgehalt / %	0,25	0,70
Viskosität / mPa·s	39000	47000

[†] In dieser Promotionsarbeit steht der Begriff Triol ausschließlich für Polypropylenglykole mit drei terminalen Alkoholfunktionalitäten, bei denen die angefügte Zahl dem Molekulargewicht entspricht.

Trotz des höheren TDI-Restgehalts und der höheren Viskosität des *SDR*-Produkts sind die NCO-Restgehalte der beiden Produkte (Tabelle 15) identisch. Zusätzlich wurden die Molekulargewichtsverteilungen der beiden Proben mittels GPC ermittelt. Die beiden Spektren sind in Diagramm 5 dargestellt.

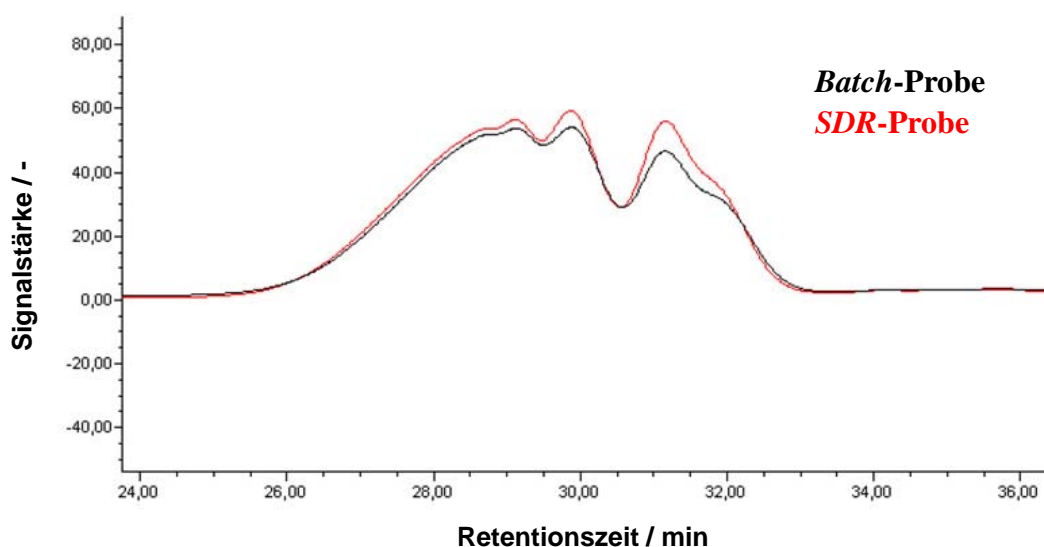


Diagramm 5: GPC-Spektren der PU-Präpolymere 2000/3000/TDI aus dem *Batch*-Reaktor und dem *SDR*

Der Vergleich der Spektren im Diagramm 5 zeigt, dass beide Proben nahezu identische Molekulargewichtverteilungen aufweisen. Daraus folgend kann geschlossen werden, dass die Reproduktion der Präpolymere 2000/3000/TDI mittels *SDR* ebenfalls erfolgreich war.

Um die Lagerstabilität des *SDR*-Produkts zu überprüfen, wurde eine Probe im Trockenschrank zehn Tage bei 50 °C gelagert. Ein Tag bei 50 °C entspricht der Alterung von einer Woche bei Raumtemperatur.^[69] Anschließend wurden die Viskosität und die Molekulargewichtverteilung der Probe gemessen und mit der nicht gealterten Probe verglichen. Die Ergebnisse sind in Tabelle 16 und Diagramm 6 dargestellt.

Tabelle 16: Prüfung der Lagestabilität einer SDR-Probe

Messgröße	SDR-Probe	SDR-Probe (nach 10 Tage bei 50 °C)
NCO-Gruppen / %	2,7	2,66
Viskosität / mPa·s	47000	48500

Tabelle 16 zeigt, dass sich sowohl der Gehalt der NCO-Gruppe als auch die Viskosität nach 10 Tagen Lagerung bei 50 °C nur minimal geändert haben.

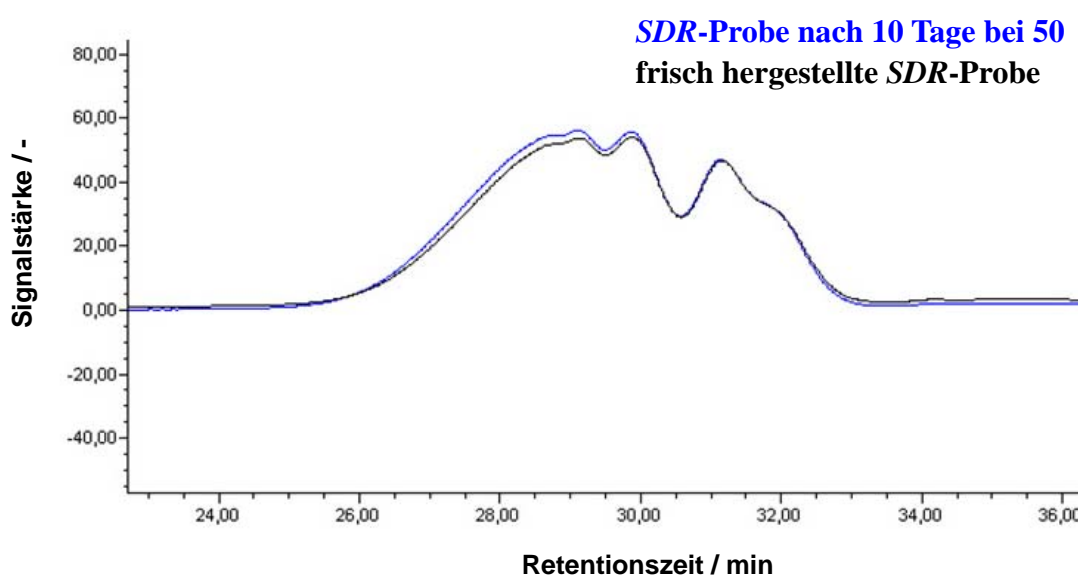


Diagramm 6: GPC-Spektren der nicht gealterten SDR-Probe (schwarze Kurve) und der SDR-Probe nach 10 Tage Lagerung bei 50 °C (blaue Kurve)

Auch die Molekulargewichtsverteilungen weisen nur vernachlässigbare Unterschiede der beiden Proben auf. Die Stabilität des SDR-Präpolymers 2000/3000/TDI kann daher als gut bezeichnet werden.

Ein Rechnungsvergleich für das *Scale-up* des *Batch*- und des SDR-Prozesses zur Herstellung des PU-Präpolymers 2000/3000/TDI wird in Diagramm 7 dargestellt. Mittels des *Batch*-Prozesses wird das Präpolymer diskontinuierlich produziert (Diagramm 7, links).

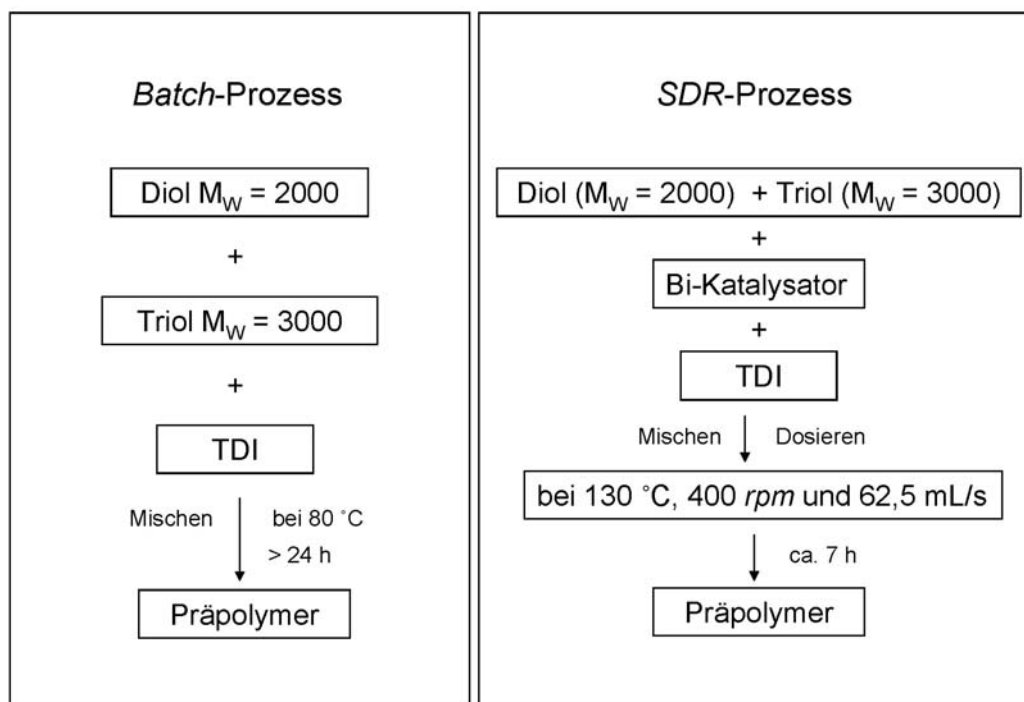


Diagramm 7: Prozessbeschreibung für die Herstellung des PU-Präpolymers 2000/3000/TDI (1,5 Tonnen) mittels *Batch*-Prozess (links) und *SDR*-Prozess (rechts)

Alle Rohstoffe werden gemischt und die Reaktion findet bei 80 °C so lange statt, bis der gewünschte Umsatz erreicht wird. Die gesamte Prozessdurchlaufzeit (z. B. für 1,5 Tonnen) dauert hierbei mehr als einen Tag. Beim *SDR*-Prozess (Diagramm 7, rechts) wird dagegen das Präpolymer kontinuierlich produziert. Mit zusätzlichem Einsatz eines Katalysators KT 4 und einer höheren Temperatur kann die Reaktionszeit von einigen Stunden im *Batch*-Reaktor in den Sekundenbereich reduziert werden, wenn ein *SDR* angewendet wird (vgl. Kapitel 4.3.2.1). Für die Herstellung der gleichen Produktmenge von 1,5 Tonnen ergeben sich in Abhängigkeit von der Scheibengröße bzw. den unterschiedlichen Durchflüssen der Dosierung die jeweiligen Durchlaufzeiten (Tabelle 17).

Tabelle 17: Durchlaufzeit bei der Herstellung des Präpolymers 2000/3000/TDI (1,5 Tonnen)

Scheibendurchmesser	20 cm	40 cm	100 cm
Durchfluss / mL/s	2,5	10	62,5
Theoretische Durchlaufzeit / h	167	42	7

Wie in Tabelle 17 gezeigt, benötigt man für die Herstellung von 1,5 Tonnen PU-Präpolymer mittels *SDR*-Prozesses mit einem Scheibendurchmesser von 100 cm nur ca. 7 Stunden.

4.5.1.3.3 PU-Präpolymer 2000/4000/TDI

Ein PU-Präpolymer 2000/4000/TDI, basierend auf einer Polyol-Mischung (einem Polyol 2000 und einem Polyol 4000) und TDI, wurde im *SDR* mit folgenden Versuchsparametern hergestellt:

Scheibentemperatur: 185 °C

Drehzahl: 800 rpm

Dosierung: 3,0 mL/s

KT 4: 180 ppm

Da zu diesem Zeitpunkt keine frisch hergestellte *Batch*-Probe zur Verfügung stand, wurden an dieser Stelle die Messwerte eines sechs Monate alten PU-Präpolymers 2000/4000/TDI als Referenz verwendet. Die Ergebnisse sind in Tabelle 18 dargestellt.

Tabelle 18: Messwerte der PU-Präpolymere 2000/4000/TDI aus dem *Batch*-Reaktor (sechs Monate alt) und dem *SDR* (Durchfluss bei 3,0 mL/s, Scheibentemperatur bei 185 °C, Drehzahl bei 800 rpm)

Messgröße	<i>Batch</i> -Probe	<i>SDR</i> -Probe
NCO-Gruppen / %	1,90	1,88
TDI-Restgehalt / %	0,20	0,10
Viskosität / mPa·s	64000	36600

Die Daten in Tabelle 18 zeigen einen fast identischen NCO-Restgehalt der beiden Proben, was einem gleichen Reaktionsumsatz entspricht, jedoch sind die Viskositäten sehr unterschiedlich. Die Molekulargewichtsverteilungen der beiden Proben wurden deshalb zusätzlich mittels GPC ermittelt (Diagramm 8)

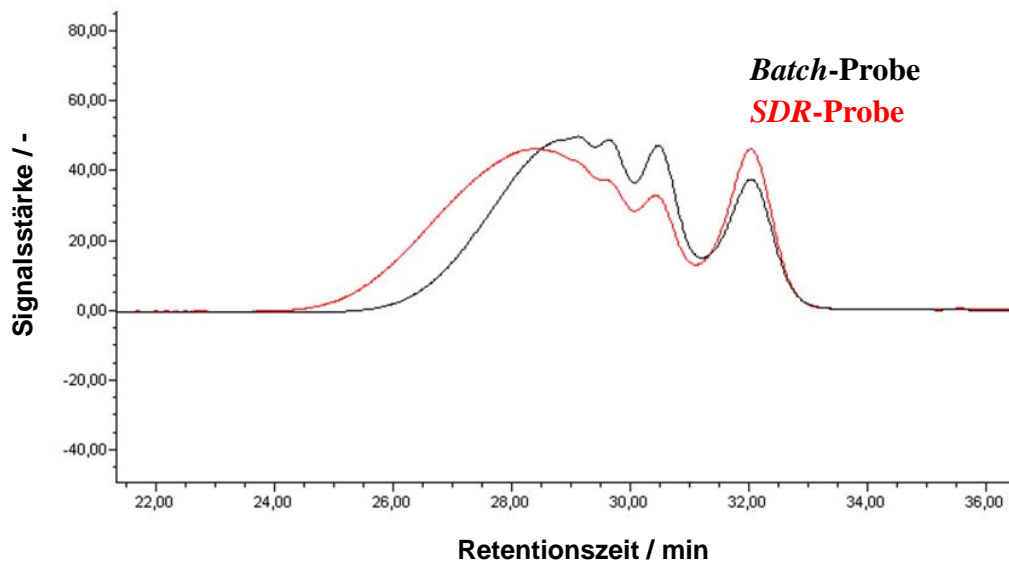


Diagramm 8: GPC-Spektrum der PU-Präpolymere 2000/4000/TDI aus dem *Batch*-Reaktor und dem *SDR*

Die Molekulargewichtsverteilungen der beiden PU-Proben sind nicht identisch. Die *SDR*-Probe besitzt einen größeren Anteil einer höhermolekularen Fraktion im Vergleich zur *Batch*-Probe (Diagramm 8 Zeit: 24-28 min). Dieser Befund steht im Gegensatz zu den Viskositätsmessungen. Wegen des Alterungsunterschieds der beiden Proben können diese jedoch nur bedingt zu einem Vergleich herangezogen werden.

4.5.1.3.4 PU-Präpolymer 4000/6000/TDI

Ein PU-Präpolymer 4000/6000/TDI, basierend auf einer Polyol-Mischung (einem Polyol 4000 und einem Triol 6000) und TDI, wurde im *SDR* mit folgenden Versuchsparametern hergestellt:

Scheibentemperatur: 180 °C

Drehzahl: 1000 rpm

Dosierung: 5,0 mL/s

KT 4: 250 ppm

Die Messwerte der PU-Präpolymere 4000/6000/TDI aus dem *Batch*-Reaktor und dem *SDR* sind in Tabelle 19 dargestellt.

Tabelle 19: Vergleich der Messwerte der PU-Präpolymere 4000/6000/TDI aus dem *Batch*-Reaktor und dem *SDR* (Durchfluss bei 5,0 mL/s, Scheibentemperatur bei 180 °C, Drehzahl bei 1000 rpm)

Messgröße	<i>Batch</i> -Probe	<i>SDR</i> -Probe
NCO-Gruppen / %	2,05	2,11
TDI-Restgehalt / %	1,00	0,90
Viskosität / mPa·s	13000	10000

Die Messwerte der beiden Proben in Tabelle 19 sind nahezu identisch. Zusätzlich wurden die Molekulargewichtsverteilungen der beiden Proben mittels GPC ermittelt. Die Ergebnisse sind in Diagramm 9 dargestellt.

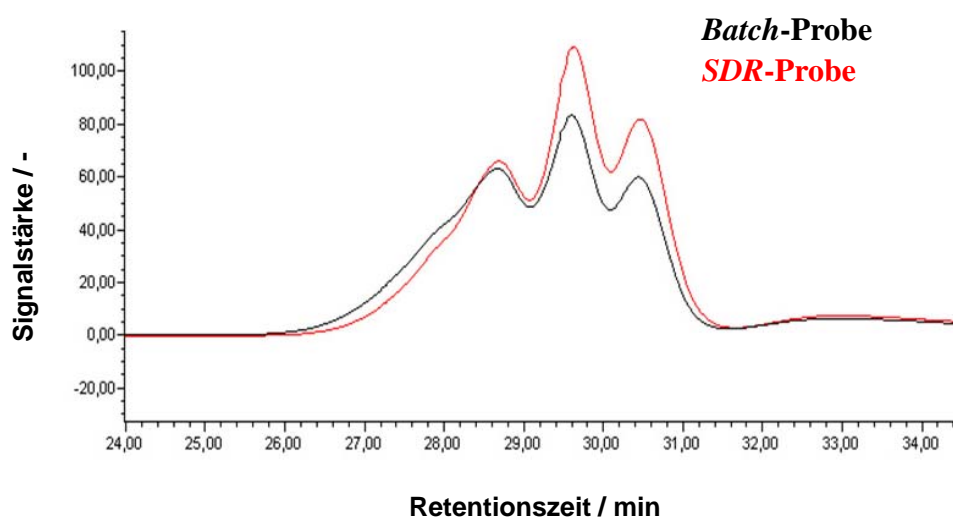


Diagramm 9: GPC-Spektren der PU-Präpolymere 4000/6000/TDI aus dem *Batch*-Reaktor und dem *SDR*

Die Molekulargewichtsverteilungen der beiden PU-Proben weichen wenig voneinander ab. Mit Bezug auf die Werte aus Tabelle 19 kann somit gefolgert werden, dass diese Reproduktion des Präpolymers 2000/IPDI mittels *SDR* erfolgreich war.

Auch bei diesem Beispiel wurde die Lagerstabilität der *SDR*-Probe geprüft. Eine Probe wurde analog zum PU-Präpolymer 2000/3000/ TDI (vgl. Kapitel 4.5.1.3.2) im Trockenschrank zehn Tage bei 50 °C gelagert. Anschließend wurden die Viskosität und die Molekulargewichtsverteilung dieser Probe gemessen. Die Messwerte wurden mit denen der frisch hergestellten Probe verglichen. Die Ergebnisse sind in Tabelle 20 und Diagramm 10 dargestellt.

Tabelle 20: Prüfung der Lagerstabilität der *SDR*-Probe

Messgröße	<i>SDR</i> -Probe	<i>SDR</i> -Probe (nach 10 Tage bei 50 °C)
NCO-Gruppen / %	2,11	2,01
Viskosität / mPa·s	9700	10000

Tabelle 20 zeigt, dass sich sowohl der Restgehalt der NCO-Gruppen als auch die Viskosität nach 10 Tagen Lagerung bei 50 °C nur geringfügig ändern.

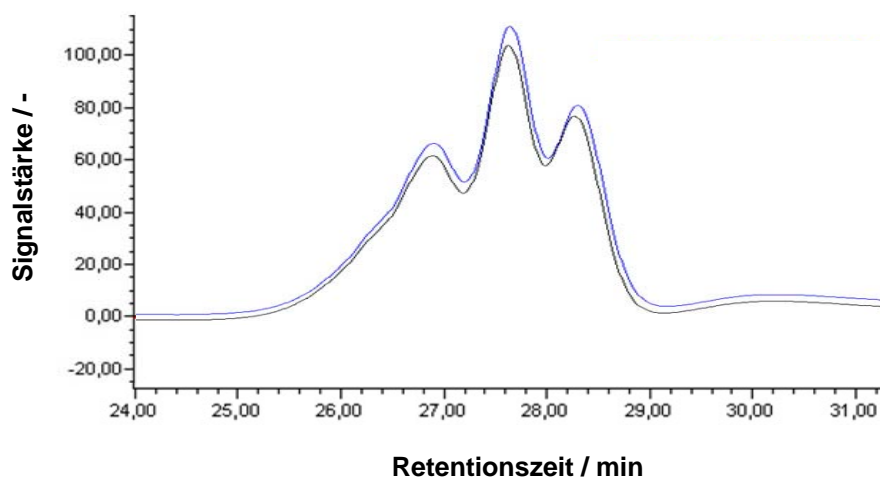


Diagramm 10: GPC-Spektren der frisch hergestellten *SDR*-Probe (schwarze Kurve) und der *SDR*-Probe nach 10 Tagen Lagerung bei 50 °C (blaue Kurve)

Auch die Molekulargewichtsverteilungen der beiden Proben haben nur vernachlässigbare Unterschiede aufgewiesen. Die Stabilität des *SDR*-Präpolymers 4000/6000/TDI kann daher als gut bezeichnet werden.

4.5.1.3.5 PU-Präpolymer 4000/MDI

Ein PU-Präpolymer 4000/MDI, basierend auf Diphenylmethandiisocyanat (MDI) und einem Polyol 4000 ohne Katalysator wurde mittels *SDR* mit folgenden Versuchsparametern hergestellt:

Scheibentemperatur: 120 °C

Drehzahl: 300 rpm

Dosierung: 2,5 mL/s

Die Messwerte der PU-Präpolymere 4000/MDI aus dem *Batch*-Reaktor und dem *SDR* sind in Tabelle 21 dargestellt.

Tabelle 21: Vergleich der Messwerte der PU-Präpolymere 4000/MDI aus dem *Batch*-Reaktor und dem *SDR* (Durchfluss bei 2,5 mL/s, Scheibentemperatur bei 120 °C, Drehzahl bei 300 rpm)

Messgröße	<i>Batch</i> -Probe	<i>SDR</i> -Probe
NCO-Gruppen / %	14,41	14,45
MDI-Restgehalt / %	54,6	57,2
Viskosität / mPa·s	3920	4010

Die Messwerte der beiden Proben in Tabelle 21 zeigen nur geringfügig Abweichungen. Zusätzlich wurden die Molekulargewichtsverteilungen der beiden Proben mittels GPC ermittelt. Die Ergebnisse sind in Diagramm 11 dargestellt.

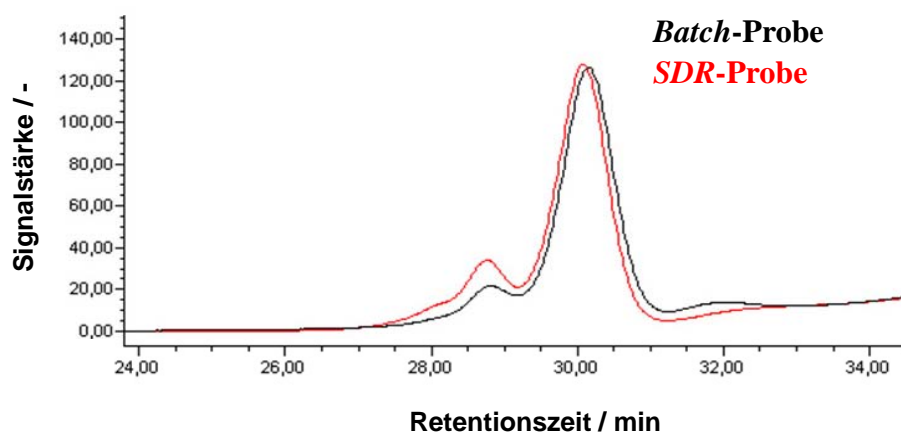


Diagramm 11: GPC-Spektren der PU-Präpolymere 4000/6000/TDI aus dem *Batch*-Reaktor und dem *SDR*

Die Molekulargewichtsverteilungen weisen nur leichte Unterschiede auf. Zur Überprüfung der anwendungstechnischen Eigenschaften dieses PU-Präpolymers aus dem *SDR*-Prozess wurde die *SDR*-Probe beispielsweise als Kraftkleber formuliert und bestand anschließend die Prüfungen im Rahmen spezieller Normen DIN EN 204^[78] und der Prüfvorschrift Watt 91 nach Merkblatt TKH-2^[79]. Zusätzlich zeigten auch die ermittelten Daten zur Standfestigkeit, Handfestigkeit (interne Prüfungen von *BASF Construction Chemicals bei PCI Augsburg GmbH*) und zur Shore-A-Härte^[80], dass diese Probe für kommerzielle Anwendungen im Bereich Kraftkleber geeignet ist. Somit war auch diese Reproduktion des Präpolymers 4000/MDI mittels *SDR* erfolgreich.

Auch hier soll ein Vergleich zwischen dem *Batch*- und dem *SDR*-Prozess zur Herstellung des PU-Präpolymers 4000/MDI (1,5 Tonnen) angestellt werden (Diagramm 12).

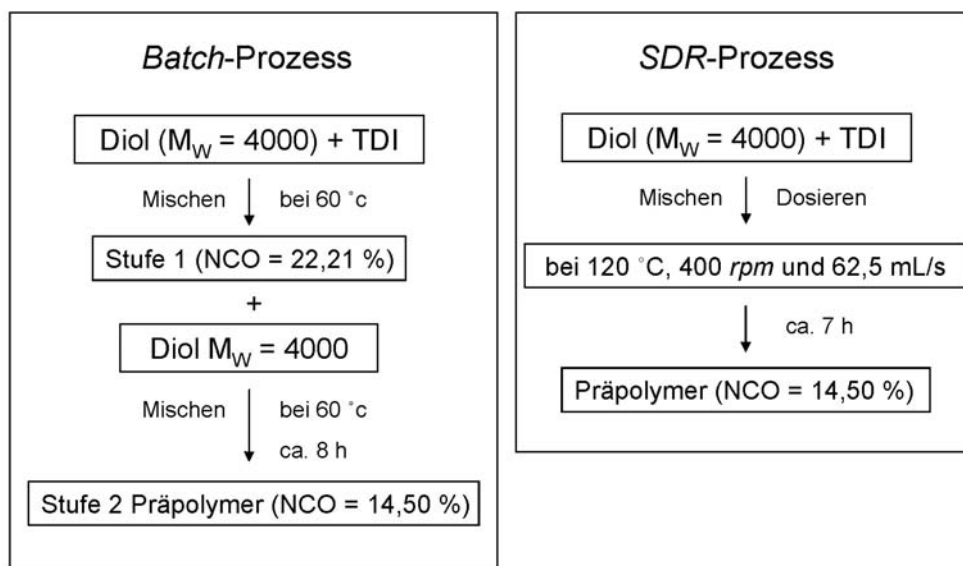


Diagramm 12: Prozessbeschreibung für die Herstellung des PU-Präpolymers 4000/MDI (1,5 Tonnen) mittels *Batch*-Prozess (links) und *SDR*-Prozess (rechts)

Im *Batch*-Reaktor wird das Präpolymer in einem zweistufigen Prozess hergestellt. Die Diol-Komponente muss zur Kontrolle des Molekulargewichts und zur Vermeidung einer schnellen Viskositäts-erhöhung getrennt zweimal zugegeben werden. Die gesamte Durchlaufzeit beträgt ungefähr acht Stunden. Beim *SDR*-Prozess kann bei diesem

Beispiel auf den Einsatz eines Katalysators verzichtet werden. Es werden hier lediglich höhere Temperaturen bei kürzeren Verweilzeiten verwendet. Der zweistufige *Batch*-Prozess kann durch den einstufigen *SDR*-Prozess vereinfacht werden. Entsprechend einer Berechnung des *Scale-up* benötigt man für die Herstellung von 1,5 Tonnen dieses PU-Präpolymers mittels *SDR*-Prozesses bei einem Scheibendurchmesser von 100 cm ca. 7 Stunden.

Die bislang dargestellten *SDR*-Prozesse sahen ein Vormischen der Reaktanden vor. Für eine kontinuierliche Produktion ist aber ein kontinuierlicher Eduktstrom sinnvoll. Der Einsatz eines Statischen Mixers könnte hierbei das manuelle Vormischen ersetzen. Daher wurde weiter versucht, das Präpolymer 4000/MDI mittels *SDR* ohne Vormischung (vgl. Kapitel 4.5.1) kontinuierlich herzustellen. Der Aufbau des kontinuierlichen *SDR*-Prozesses wird in Abb. 26 vorgestellt.

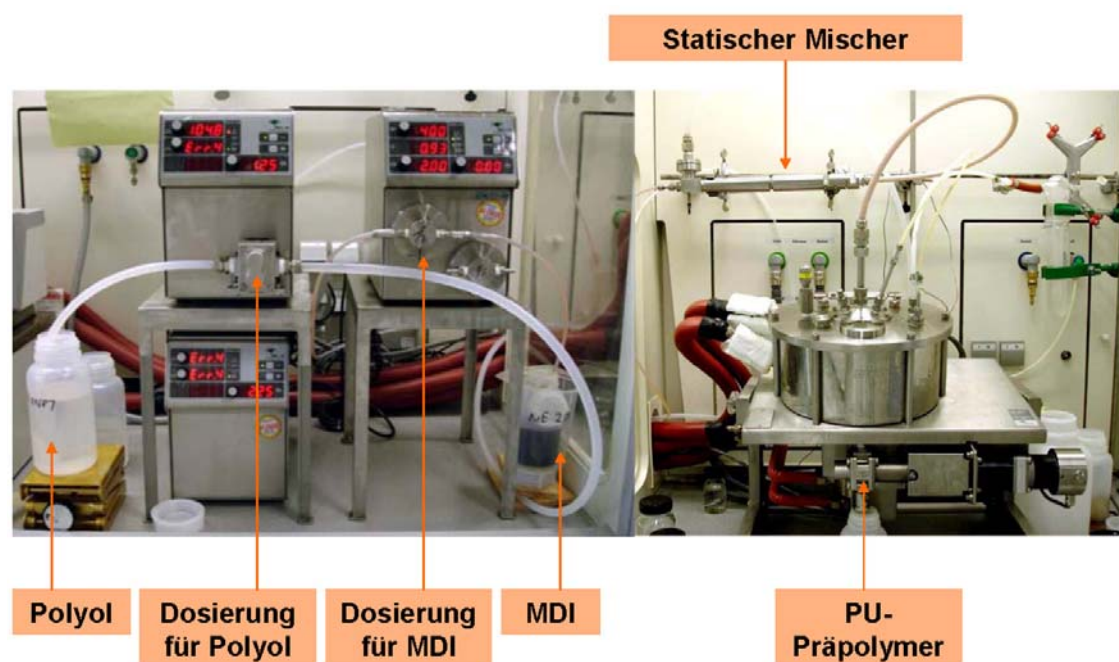


Abb. 26: Kontinuierlicher *SDR*-Prozess zur Herstellung des Präpolymers 4000/MDI

Ein Statischer Mixer wurde zwischen die Dosierspumpen und direkt vor dem *SDR* eingebaut, um die Rohstoffe kontinuierlich zu mischen. Das Polyol und das MDI wurden getrennt in den Statischen Mixer gepumpt und danach kontinuierlich auf die Scheibe

dosiert. Die Versuchsparameter wurden analog zum Prozess mit Vormischung (vgl. Kapitel 4.5.1) eingestellt, um einen direkten Vergleich der Versuchsergebnisse anstellen zu können. Die Messwerte der PU-Präpolymere 4000/MDI aus dem kontinuierlichen SDR-Prozess mit und ohne Vormischen werden in Tabelle 22 vorgestellt.

Tabelle 22: Vergleich der Messwerte der PU-Präpolymere 4000/MDI aus dem kontinuierlichen SDR-Prozess mit und ohne Vormischen (Durchfluss bei 2,5 mL/s, Scheibentemperatur bei 120 °C, Drehzahl bei 300 rpm)

Messgröße	Mit Vormischen	Ohne Vormischen
NCO-Gruppen / %	14,45	14,80
Viskosität / mPa·s	4010	3900

Die Ergebnisse zeigen fast gleiche Viskositäten der beiden Proben. Die Probe aus dem kontinuierlichen Prozess ohne Vormischen weist einen höheren NCO-Restgehalt auf, was einem niedrigeren Reaktionsumsatz entspricht. Zusätzlich wurden die Molekulargewichtsverteilungen der beiden Proben mittels GPC ermittelt. Die Ergebnisse sind in Diagramm 13 dargestellt.

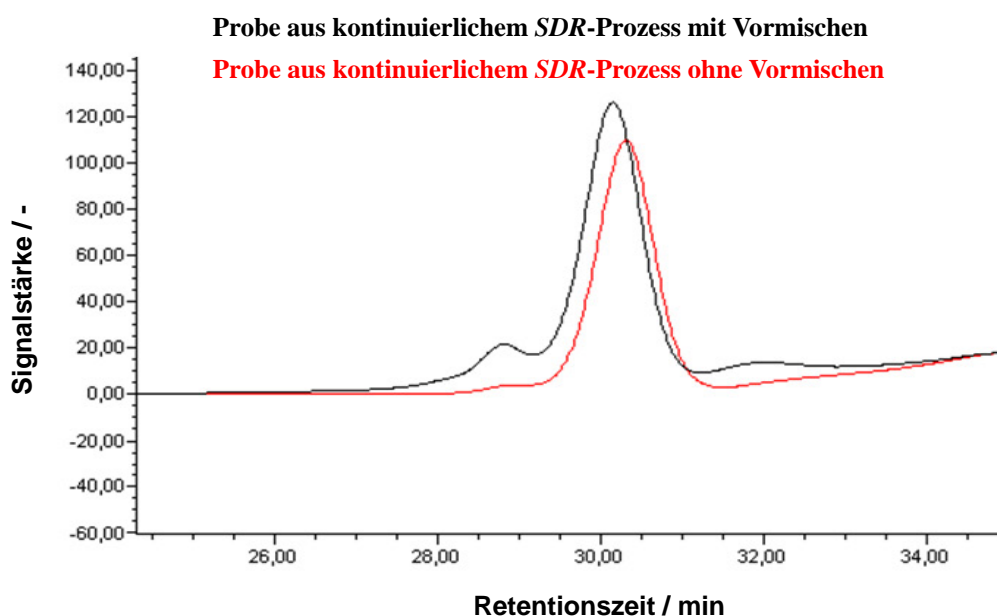


Diagramm 13: GPC-Spektren der PU-Präpolymere 4000/MDI aus dem kontinuierlichen SDR-Prozess mit und ohne Vormischen

Die Probe, die mit Vormischung hergestellt wurde, zeigt ein höheres Molekulargewicht als die Probe ohne Vormischung. Es wird vermutet, dass durch das bessere Mischen bei der Verwendung von Vormischung die Reaktion im Vorlagebehälter schon angefangen hat, und somit das Molekulargewicht erhöht wird.

4.5.2 SDR-Prozess zur Herstellung der SPU-Bindemittel

Der gesamte Aufbau des *SDR*-Prozesses zur Herstellung der Bindemittel aus silylierten Polyurethanen ist in Abb. 27 dargestellt.

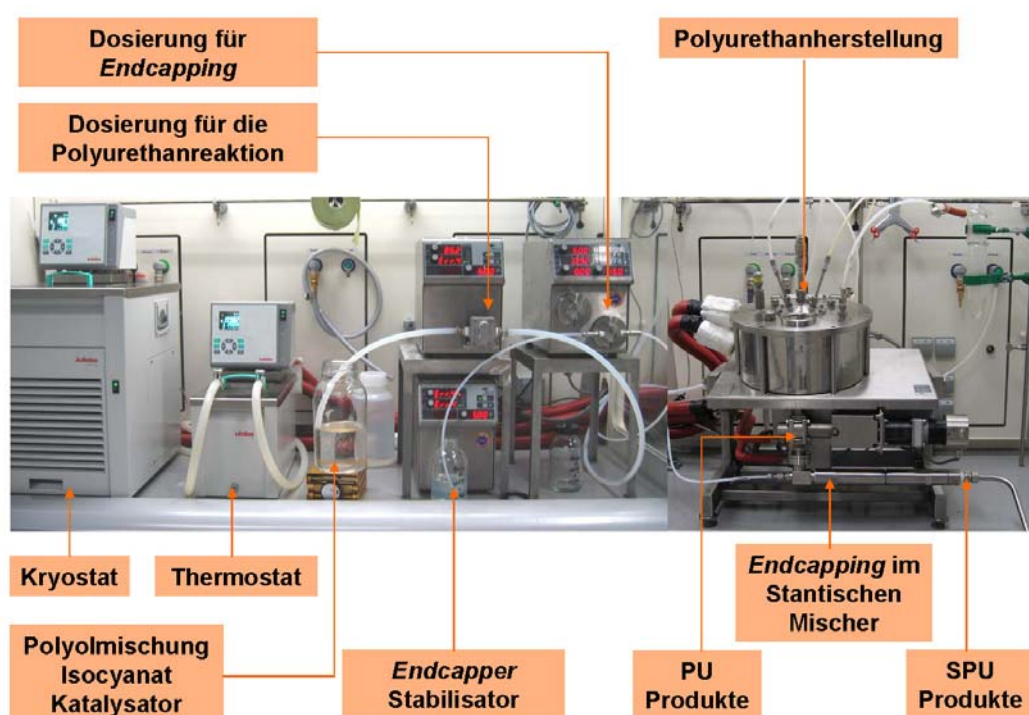


Abb. 27: *SDR*-Prozess zur Herstellung der SPU-Bindemittel

Mit dem analogen Verfahren in Kapitel 4.5.1 werden Polyurethan-Produkte hergestellt, die kontinuierlich weiter zu einem Statischen Mischer gefördert werden. Zu dem Statischen Mischer wird eine Mischung von *Endcapper* und Stabilisatoren mit entsprechender Menge bei bestimmtem Dosierdurchfluss gleichzeitig gepumpt. Die von dem Statischen Mischer austretenden Produkte werden gesammelt. Nach dem Versuch werden alle Schläuche, Pumpen und der *SDR* zur Reinigung mit Polyol gespült. Der gesamte Zeitaufwand des *SDR*-Prozesses zur Herstellung von einem Liter SPU liegt bei

ca. 40 bis 60 Minuten. Der anteilige Zeitaufwand für die reine Synthese von einem Liter SPU liegt zwischen ca. 3 und 15 Minuten, abhängig von der Dosierungsgeschwindigkeit.

4.5.2.1 Reproduktion der Produkte aus einem *Batch*-Reaktor

Es wurde versucht, zwei vorhandene Entwicklungsprodukte, die mittels *Batch*-Reaktor hergestellt wurden, im *SDR* zu reproduzieren. Die Eigenschaften der beiden Proben, z. B. Viskosität, Molekulargewichtsverteilung, wurden anschließend verglichen. Die Proben wurden als Bindemittel in Kleb- oder Dichtstoffe formuliert und deren mechanischen Eigenschaften getestet.

4.5.2.1.1 SPU-Präpolymer 4000/8000/IPDI

Ein SPU-Präpolymer 4000/8000/IPDI als Bindemittel für Dichtstoffe, basierend auf einer Polyolmischung (einem Polyol 4000 und einem Polyol 8000) und IPDI, wurde mittels *SDR*-Prozesses mit folgenden Versuchsparametern hergestellt:

Scheibentemperatur: 200 °C

Drehzahl: 900 *rpm*

Dosierung: 5,0 mL/s

KT 4: 1000 *ppm*

Die Messwerte der SPU-Präpolymere 4000/8000/IPDI aus dem *Batch*-Reaktor und dem *SDR*-Prozess werden in Tabelle 23 vorgestellt.

Tabelle 23: Vergleich der Messwerte der SPU-Präpolymere 4000/8000/IPDI aus dem *Batch*-Reaktor und dem *SDR*-Prozess (Durchfluss bei 5,0 mL/s, Scheibentemperatur bei 200 °C, Drehzahl bei 900 *rpm*)

Messgröße	<i>Batch</i> -Probe	<i>SDR</i> -Probe
NCO-Gruppen / %	0,91	0,98
Viskosität / mPa·s	30000	36000

Die *SDR*-Probe hat einen leicht höheren NCO-Restgehalt, was einem niedrigeren Umsatz entspricht, und eine leicht höhere Viskosität. Trotz dieser Unterschiede liegen die

Messwerte beider Proben in einem vergleichbaren Bereich. Zusätzlich wurden die Molekulargewichtsverteilungen der beiden Proben mittels GPC ermittelt. Die Ergebnisse sind in Diagramm 14 dargestellt.

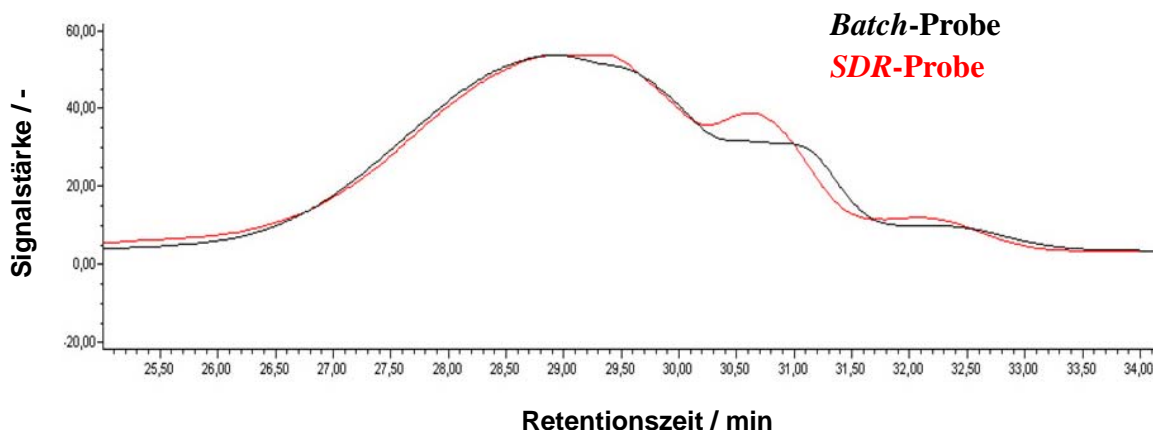


Diagramm 14: GPC-Spektren der SPU-Präpolymere 4000/8000/IPDI aus dem *Batch*-Reaktor und dem *SDR*-Prozess

Die Molekulargewichtsverteilungen der beiden SPU-Proben zeigen nur minimale Unterschiede. Um zusätzliche Aussagen über die Qualität des SPU-Präpolymers aus dem *SDR*-Prozess zu erhalten, wurde es als Bindemittel in Dichtstoffen formuliert. Anschließend wurden dessen physikalische Eigenschaften nach den Prüfungen im Rahmen spezieller Normen DIN 53504^[81] durch Bestimmung der „Hautbildezeit“ und des sogenannten „Handmusters“ (interne Prüfungen von *BASF Construction Chemicals GmbH, Trostberg*) getestet. Die Testergebnisse sind mit denen von dem SPU-Präpolymer 4000/8000/IPDI aus dem *Batch*-Reaktor in Tabelle 24 zusammen dargestellt.

Tabelle 24: Eigenschaften der Dichtstoffe mit SPU-Bindemitteln aus dem *Batch*-Reaktor und dem *SDR*

Dichtstoffeigenschaft	Dichtstoff mit <i>Batch</i> - Bindemittel	Dichtstoff mit <i>SDR</i> -Bindemittel
Zugfestigkeit ^[81] / N/mm ²	2,61	2,35
Dehnung ^[81] / %	140,6	185,9
Kraft bei 100%iger Dehnung ^[81] / N/mm ²	2,17	1,82
Hautbildzeit / min	21,4	20,7
Handmuster	weich	weich

Die Testergebnisse lassen erkennen, dass die Eigenschaften der beiden Dichtstoffe im Rahmen der erlaubten Toleranz vergleichbar sind. Somit war diese Reproduktion des PU-Präpolymers 4000/8000/IPDI mittels *SDR*-Prozesses erfolgreich.

4.5.2.1.2 SPU-Präpolymer 12000/IPDI

Ein SPU-Präpolymer 12000/IPDI, welches als Bindemittel für Klebstoffe geeignet ist, wurde mittels *SDR*-Prozesses und basierend auf einem Polyol 12000 und IPDI mit folgenden Versuchsparemtern hergestellt:

Scheibentemperatur: 200 °C

Drehzahl: 500 *rpm*

Dosierung: 5 mL/s

KT 4: 1700 *ppm*

Die Messwerte der SPU-Präpolymere 12000/IPDI aus dem *Batch*-Reaktor und dem *SDR*-Prozess werden in Tabelle 25 vorgestellt.

Tabelle 25: Vergleich der Messwerte der SPU-Präpolymere 12000/IPDI aus dem *Batch*-Reaktor und dem *SDR*-Prozess (Durchfluss bei 5,0 mL/s, Scheibentemperatur bei 200 °C, Drehzahl bei 900 *rpm*)

Messgröße	<i>Batch</i> -Probe	<i>SDR</i> -Probe
NCO-Gruppen / %	0,60	0,60
Viskosität / mPa·s	13000	13900

Die Ergebnisse der beiden Proben sind fast identisch. Zusätzlich wurden die Molekulargewichtsverteilungen der beiden Proben mittels GPC ermittelt. Die Ergebnisse sind in Diagramm 15 dargestellt.

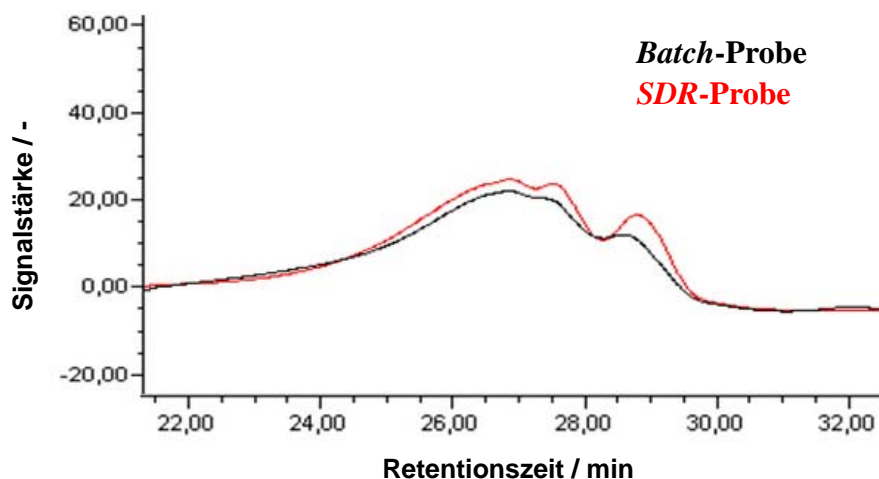


Diagramm 15: GPC-Spektren der PU-Präpolymere 12000/IPDI aus dem *Batch*-Reaktor und dem *SDR*-Prozess

Die Molekulargewichtsverteilungen der beiden SPU-Proben zeigen nur vernachlässigbare Unterschiede. Um zusätzliche Aussagen über die Qualität des SPU-Präpolymers aus dem *SDR*-Prozess zu erhalten, wurde es als Bindemittel in Klebstoffe formuliert. Anschließend wurden dessen physikalische Eigenschaften nach den Prüfungen im Rahmen spezieller Normen DIN 53505^[80], DIN 53504^[81] durch Bestimmung des sogenannten „Handmusters“ (interne Prüfungen von *BASF Construction Chemicals GmbH, Trostberg*) getestet. Die Testergebnisse sind mit denen von dem SPU-Präpolymer 12000/IPDI aus dem *Batch*-Reaktor in Tabelle 26 zusammen dargestellt.

Tabelle 26: Eigenschaften der Klebstoffe mit Bindemittel aus *Batch*-Reaktor und *SDR*

Klebstoffeigenschaft	Klebstoff mit <i>Batch</i> - Bindemittel	Klebstoff mit <i>SDR</i> -Bindemittel
Zugfestigkeit ^[81] / N/mm ²	2,39	2,05
Dehnung ^[81] / %	222,9	162,3
Kraft bei 100%iger Dehnung ^[81] / N/mm ²	1,52	1,55
Härte nach Shore A ^[80]	48	47
Handmuster	elastisch	elastisch

Die Testergebnisse zeigen, dass die Eigenschaften der beiden Klebstoffe im Rahmen der

erlaubten Toleranz vergleichbar sind, so dass diese Reproduktion des SPU-Präpolymers 12000/IPDI mittels *SDR*-Prozesses erfolgreich war.

4.5.2.2 Energie- und Zeitaufwand der SPU-Herstellungen

Der Aufwand in Bezug auf den Energieeinsatz und die Durchlaufzeit für die Herstellung des SPU-Präpolymers mittels *SDR*-Prozesses wird im Folgenden diskutiert. Ebenfalls werden der Energie- und der Zeitaufwand des *Batch*-Prozesses für die Herstellungen gleicher Produkte zum Vergleich gegenübergestellt.

Die Herstellung des SPU-Präpolymers mittels *SDR*-Prozesses kann in vier Stufen gegliedert werden:

➤ Stufe 1: Heizen und Kühlen.

Die Scheibe wird per Thermostat von Raumtemperatur bis zur Reaktions-Temperatur (200 °C) aufgeheizt. Die Wandtemperatur wird per Kryostat von Raumtemperatur bis 0 °C abgekühlt.

➤ Stufe 2: Reaktion.

Die Rohstoffmischung wird per Pumpe auf die Scheibe gefördert, die sich mit bestimmter Geschwindigkeit dreht. Die den *SDR* verlassenden Produkte werden per Pumpe in den statischen Mischer gefördert. Die Mischung von *Endcapper* und Stabilisator wird per Pumpe gleichzeitig in den Statischen Mischer gepumpt.

➤ Stufe 3: Reinigung.

Für die Reinigung wird ungefähr ein Liter Polyol als Spülmittel durch den *SDR* gepumpt. Der Kryostat wird während des Vorgangs nicht verwendet. Der Thermostat wird auf Raumtemperatur eingestellt und das Ölbad mittels Kühlwasser gegengekühlt.

➤ Stufe 4: Abkühlung.

Die Scheibenrotation wird gestoppt. Die Scheibentemperatur wird auf ca. 50 °C abgekühlt, damit der *SDR* geöffnet werden kann.

4.5.2.2.1 Energieaufwand

Der Energieaufwand für die Herstellung von 0,6 kg eines SPU-Präpolymers mittels *SDR*-Prozesses (mit einem Scheibendurchmesser von 20 cm) wurde gemessen. Der Energieaufwand jeder Prozessstufe ist in Tabelle 27 zusammengefasst.

Tabelle 27: Energieaufwand (in kWh) zur Herstellung eines SPU-Präpolymers (0,6 kg) mittels *SDR*-Prozesses (20 cm)

Stufe	1	2	3	4
Aufgabe	Heizen und Kühlen	Reaktion	Reinigung	Abkühlung
Geräte	Energieaufwand / kWh			
Kryostat	0,32	0,08	0	0
Thermostat	1,02	0,12	0,01	0,47
Scheibendrehung	0	0,01	0,01	0
Pumpe	0	0,01	0,01	0
	1,34	0,22	0,03	0,47
Gesamt	2,06			

Den höchsten Anteil am Energieverbrauch hat nach Tabelle 27 der Thermostat während der Aufheizphase (Scheibe aufheizen und Öl pumpen). Zweithöchster Energieverbraucher ist wieder der Thermostat während des Abkühlvorgangs (Öl pumpen). Der Energieaufwand bei beiden Vorgängen und für die Reinigung werden bei identischem *SDR*-Maßstab konstant bleiben, während sich die Reaktionszeiten für größere Produktmengen verlängern.

Da es bei der Verwendung eines Thermostaten zwei Energieverbrauchsquellen (Pumpen und Heizen) gibt, stellt sich die Frage nach einer günstigeren Heizmethode. Eine elektrische Heizung könnte z. B. eine gute Alternative sein. Die Suche nach einer praktischen Alternative wird Ziel der zukünftigen Arbeit sein.

Zum Vergleich wurde auch der Energieaufwand für die Herstellung des SPU-Präpolymers (0,6 kg) im *Batch*-Reaktor gemessen (Tabelle 28).

Tabelle 28: Energieaufwand (in kWh) zu Herstellung des SPU-Präpolymers (0,6 kg) im *Batch*-Reaktor

Stufe	1	2	3
Aufgabe	Heizen und Einfüllen	Reaktion	<i>Endcapping</i> und Reinigung
Geräte	Energieaufwand / kWh		
Thermostat	1,15	1,16	1,12
Rührer	0,01	0,07	0,04
	1,16	1,23	1,16
Gesamt	3,55		

Durch den Vergleich der Messwerte in den beiden Tabellen (Tabelle 27 und 28) kann festgestellt werden, dass der Energieaufwand für die Herstellung des SPU-Präpolymers (0,6 kg) mittels des *SDR*-Prozesses im Vergleich zum *Batch*-Reaktor insgesamt günstiger ist.

4.5.2.2.2 Zeitaufwand

Der Zeitaufwand für die Herstellung eines SPU-Präpolymers (0,6 kg) mittels des *SDR*-Prozesses und des *Batch*-Reaktors werden in Tabelle 29 stufenweise zusammengefasst.

Tabelle 29: Vergleich des Zeitaufwands für die Herstellung eines SPU-Präpolymers (0,6 kg) mittels des *SDR*-Prozesses (20 cm) und des *Batch*-Reaktors (1 L, Labormaßstab)

	<i>Batch</i>-Reaktor	<i>SDR</i>-Prozess
Maßstab	1 Liter	20 cm Scheibe
Einfüllen	0,1 h	4 mL/s
Aufheizen	0,4 h	27 min
Reaktion	4,5 h	3 s
Abkühlung	0,5 h	20 min
Ablassen	0,5 h	4 mL/s
Reinigung	0,5 h	4 mL/s
Gesamte Zeit	6,5 h	50 min
Reinigungsmittel	0,5 kg	0,5 kg

Tabelle 29 zeigt, dass ähnlich wie beim Energieaufwand der größte Zeitaufwand für den *SDR*-Prozess im Aufheiz- und Abkühlvorgang liegt. Da die Herstellung des SPU-

Präpolymers mittels *SDR*-Prozesses kontinuierlich betrieben wird, ergeben sich keine einzelnen Einfüll-, Ablass- und Reinigungsphasen und damit dafür keinerlei Zeitaufwand. Beim *Batch*-Prozess ist der größte Zeitaufwand die eigentliche Reaktionszeit. Dagegen ist als Zeitaufwand für die Reaktion beim *SDR*-Prozess nur ca. 3 s anzusehen. Die Durchlaufzeit des *SDR*-Prozesses ist nicht abhängig von der Reaktionszeit, sondern von der Produktmenge und dem Durchfluss. Deshalb ist der *SDR*-Prozess viel flexibler für die Produktion und den Produktwechsel. Durch den Vergleich wird verdeutlicht, dass der gesamte Zeitaufwand für die Herstellung des SPU-Präpolymers (0,6 kg) mittels des *SDR*-Prozesses (50 min) im Vergleich zum *Batch*-Reaktor (6,5 h) viel günstiger ist

Ein Vergleich des Zeitaufwands zwischen dem *Batch*-Prozess und dem *SDR*-Prozess nach einem theoretischen *Scale-up* im Industriemaßstab für beispielsweise ein SPU-Präpolymer mit der Produktmenge 3600 kg wird in Tabelle 30 vorgestellt.

Tabelle 30: Vergleich des Zeitaufwands für die Herstellung eines SPU-Präpolymers (3600 kg) mittels des *SDR*-Prozesses (100 cm Scheibe) und des *Batch*-Reaktors (4 m³, Industriemaßstab)

	<i>Batch</i> -Prozess	<i>SDR</i> -Prozess
Maßstab	4 m ³	100 cm Scheibe
Einfüllen	1,5 h	100 mL/s
Aufheizen	2,5 h	27 min
Reaktion	7 h	3 s
Abkühlung	1,5 h	20 min
Ablassen	1,5 h	100 mL/s
Reinigung	2 h	100 mL/s
Gesamte Zeit	16 h	10 h
Reinigungsmittel	1000 kg	12,5 kg

Die Ergebnisse in Tabelle 30 zeigen, dass auch im Industriemaßstab (3600 kg) der gesamte Zeitaufwand für die Herstellung des SPU-Präpolymers mittels des *SDR*-Prozesses (10 h) im Vergleich zum *Batch*-Reaktor (16 h) günstiger ist.

Ein anderes wichtiges Ergebnis erhält man durch den Vergleich der benötigten Menge von Reinigungsmitteln im *Batch*-Prozess und im *SDR*-Prozess (siehe Tabelle 29 und 30). Dieser Vergleich wird in Tabelle 31 erneut zusammengestellt.

Tabelle 31: Benötigte Menge von Reinigungsmittel im *Batch*-Prozess und im *SDR*-Prozess vor und nach *Scale-up*

	Vor <i>Scale-up</i> (3,6 kg Produkt)	Nach <i>Scale-up</i> (3600 kg Produkt)
<i>Batch</i> -Prozess	0,5 kg	1000 kg
<i>SDR</i> -Prozess	0,5 kg	12,5 kg

Das Ergebnis in Tabelle 31 zeigt, dass die Menge des benötigten Reinigungsmittels nach dem *Scale-up* beim *Batch*-Prozess 2000fach größer ist, beim *SDR*-Prozess jedoch nur 25fach. Der Grund für den großen Unterschied liegt einerseits darin, dass die Vergrößerung beim *Batch*-Prozess dem Reaktorvolumen beim *SDR*-Prozess der Scheibenoberfläche proportional ist. Auch der *Hold-up* beim *SDR*-Prozess ist wegen der kontinuierlichen Betriebsweise extrem klein (vgl. Kapitel 4.3.3.2); somit wird nur wenig Reinigungsmittel benötigt. Diese Eigenschaft des *SDR*-Prozesses wird bei zunehmendem Produktionsmaßstab immer deutlicher und durch die wesentliche Einsparung an Reinigungsmittel- bzw. Abfallmenge können die chemischen Prozesse mittels *SDR* umweltfreundlicher durchgeführt werden.

4.5.3 Rechnung der Wandkühlung für einen *Scale-up*

Bei der Herstellung von PU bzw. SPU wird die *SDR*-Wand bei einer vorgegebenen tiefen Temperatur eingestellt, damit die Produkte bis zu einer bestimmten Temperatur für das anschließende *Endcapping* abgekühlt werden können. Diese Kühlungsleistung muss bei einem zukünftigen *Scale-up* auch gewährleistet werden. Hierfür muss zunächst die Wandkühlung des vorhandenen *SDR*-Prozesses mittels theoretischen Rechnungen bestimmt werden. Dann werden die Rechnungen des *Scale-up* auf Basis der verwendeten Prozessparameter durchgeführt.

4.5.3.1 Wandkühlung des vorhandenen SDR-Prozesses

Im Folgenden wird der Kühlungsvorgang des während der Promotionsarbeit entwickelten SDR-Prozesses mit einem Scheibendurchmesser von 20 cm schrittweise berechnet.

4.5.3.1.1 Temperaturdifferenz des Abkühlvorgangs

Für die Herstellung eines SPU-Präpolymers auf einer Scheibe mit einem Durchmesser von 20 cm wird die Scheibentemperatur auf ca. 200 °C eingestellt. Die Temperatur der PU-Produkte ($T_{\text{PU-B}}$), die von der rotierenden Scheibe zu der Wand geschleudert werden, liegt bei ca. 180 °C. Die Temperatur der Wand wird während des Herstellungsvorgangs mit Hilfe einer Temperierflüssigkeit und eines Kryostaten bei ca. 0 °C gehalten, um so die Temperatur der PU-Produkte auf 50 bis 60 °C abkühlen zu können. Dieser Temperaturbereich ist für die folgende *Endcapping*-Reaktion geeignet. Entsprechend sollte die Temperatur der PU-Produkte auf dem SDR-Boden ($T_{\text{PU-B}}$) nach der Kühlung an der Wand ebenfalls in diesem Bereich liegen. In folgenden Rechnungen wird diese Temperatur $T_{\text{PU-B}}$ gleich 50 °C vorausgesetzt und diese Annahme wird anschließend überprüft.

$$T_{\text{PU-B}} = 50 \text{ °C}$$

Somit ist die Temperaturdifferenz der PU-Produkte vor und nach der Kühlung ca. 130 °C.

$$\Delta T_{\text{PU}} = T_{\text{PU-B}} - T_{\text{PU-H}} = -130 \text{ K}$$

mit

ΔT_{PU} Temperaturdifferenz der PU-Produkte

$T_{\text{PU-H}}$ Temperatur der PU-Produkte, die gerade an der Wand ankommen

$T_{\text{PU-B}}$ Temperatur der PU-Produkte auf dem SDR-Boden

Der Temperaturunterschied ΔT_{PU} der Temperierflüssigkeit zwischen Eintritt und Austritt

von der *SDR*-Wand wird experimentell bestimmt und beträgt ca. 1 °C.

$$\Delta T_K = T_{K-o} - T_{K-i} = 1 \text{ K}$$

mit

ΔT_K Temperaturdifferenz der Temperierflüssigkeit für die Wandkühlung

T_{K-i} Temperatur der Temperierflüssigkeit bei Eintritt in die *SDR*-Wand

T_{K-o} Temperatur der Temperierflüssigkeit bei Austritt aus der *SDR*-Wand

Daraus folgend kann die logarithmische Temperaturdifferenz (ΔT_{\log})^[82] wie folgt berechnet werden:

$$\Delta T_{\log} = \frac{(T_{\text{PU-H}} - T_{K-o}) - (T_{\text{PU-B}} - T_{K-i})}{\ln\left(\frac{T_{\text{PU-H}} - T_{K-o}}{T_{\text{PU-B}} - T_{K-i}}\right)} \quad \text{(Gleichung 26)}$$

Mit den oben genannten Daten ergibt sich die logarithmische Temperatur ΔT_{\log} zu:

$$\Delta T_{\log} = 101,15 \text{ K}$$

4.5.3.1.2 Laminare Strömung an der Wand

Wie bereits erwähnt, werden die PU-Produkte nach Verlassen der rotierenden Scheibe an die Wand geschleudert, woraufhin sie an der Wand nach unten zum *SDR*-Boden fließen. Aufgrund der Gleichmäßigkeit des Produktfilms auf der Scheibe ist die Verteilung der Produkte auf der Wand nach Verlassen der Scheibe auch gleichmäßig. In diesem Fall wird die Strömung der Produkte als eine laminare Strömung vorausgesetzt und sie kann mit der dimensionslosen Grätz-Zahl (*Gz*) gekennzeichnet werden.^[82]

$$Gz = \frac{D_h}{L} \cdot Re \cdot Pr \quad \text{(Gleichung 27)}$$

mit

Gz Grätz-Zahl

D_h hydraulischer Durchmesser

Re Reynolds-Zahl

Pr Prandtl-Zahl

L Länge der Messstrecke

Für eine laminare Strömung ist die kritische Grätz-Zahl Gz_{krit} :

$$Gz_{krit} > 0,1$$

Der hydraulische Durchmesser D_h kann wie folgt dargestellt werden:

$$D_h = 4 \cdot \frac{A}{U} \quad \text{(Gleichung 28)}$$

mit

A Strömungsquerschnitt

U Umfang eines Messquerschnitts

In diesem Fall kann diese PU-Produktströmung an der Wand als eine dünne Strömung auf einer Platte angesehen werden. Daraus folgend kann der hydraulische Durchmesser in Gleichung 29 umgeschrieben werden:

$$D_h = 4 \cdot \frac{A}{U} = 4 \cdot \frac{\pi \cdot D_w \cdot \bar{\delta}_w}{2 \cdot \pi \cdot D_w + 2 \cdot \bar{\delta}_w} \quad \text{(Gleichung 29)}$$

mit

D_w Durchmesser der SDR-Wand

$\bar{\delta}_w$ Durchschnittliche Filmdicke an der *SDR*-Wand

Unter der Annahme, dass die durchschnittliche Filmdicke an der *SDR*-Wand wesentlich kleiner als der Durchmesser der *SDR*-Wand ist:

$$\delta_w \ll \pi \cdot D_w$$

ergibt sich für das Element $\frac{A}{U}$ in Gleichung 28 die folgende Darstellung:

$$\frac{A}{U} = \frac{\pi \cdot D_w \cdot \bar{\delta}_w}{2 \cdot \pi \cdot D_w + 2 \cdot \bar{\delta}_w} = \frac{\pi \cdot D_w \cdot \bar{\delta}_w}{2 \cdot \pi \cdot D_w} = \frac{\bar{\delta}_w}{2} \quad \text{(Gleichung 30)}$$

Durch Einsetzen der Gleichung 30 in Gleichung 28 kann der hydraulische Durchmesser mittels der durchschnittlichen Filmdicke dargestellt werden.

$$D_h = 2 \cdot \bar{\delta}_w \quad \text{(Gleichung 31)}$$

Als weitere Abhängigkeit der Grätz-Zahl ist die Reynolds-Zahl von Bedeutung. Die Reynolds-Zahl Re einer Strömung auf einer Platte wird wie folgt dargestellt:

$$Re = \frac{\rho \cdot v \cdot L}{\eta} \quad \text{(Gleichung 32)}$$

mit

ρ Dichte

L Länge der Platte

η dynamische Viskosität

v Strömungsgeschwindigkeit

Die Länge L in Gleichung 32 ist gleich der Kühllhöhe H_K der *SDR*-Wand, welcher der Entfernung vom *SDR*-Boden bis zu der Höhe entspricht, an der die die Scheibe verlassenden Produkte auf die Wand treffen.

$$L = H_K \quad \text{(Gleichung 33)}$$

Die Strömungsgeschwindigkeit v in Gleichung 32 kann mit dem Volumenstrom V'

$$v = \frac{V'}{A} = \frac{V'}{\pi \cdot D_w \cdot \delta_w} \quad \text{(Gleichung 34)}$$

umgeschrieben werden.

Dann kann die Reynolds-Zahl durch das Einsetzen der Gleichung 34 und durch die Definition von L in Gleichung 33 wie folgt dargestellt werden:

$$Re = \frac{\rho \cdot v \cdot L}{\eta} = \frac{\rho \cdot V' \cdot H_K}{\pi \cdot \eta \cdot D_w \cdot \delta_w} \quad \text{(Gleichung 35)}$$

Eine weitere Abhängigkeit der Grätz-Zahl in Gleichung 27 ist die Prandtl-Zahl. Die Prandtl-Zahl Pr kann nach folgender Gleichung 36 berechnet werden.

$$Pr = \frac{\eta \cdot C_P}{\lambda} \quad \text{(Gleichung 36)}$$

mit

C_P spezifische Wärmekapazität

λ Wärmeleitfähigkeit

Somit kann die Grätz-Zahl Gz berechnet werden. Das Ergebnis dieser Rechnung dient dazu, die Annahme einer laminaren Strömung an der Wand zu überprüfen.

4.5.3.1.3 Durchschnittliche Filmdicke an der Wand

Nach dem Verlassen der rotierenden Scheibe werden die PU-Produkte an die Wand geschleudert, woraufhin sie die Wand entlang nach unten zum *SDR*-Boden fließen. Dadurch bildet sich an der Wand ein regelmäßiger Film aus den Produkten. Unter der Voraussetzung einer laminaren Strömung kann die durchschnittliche Filmdicke an der Wand ($\bar{\delta}_w$) mit folgender Gleichung berechnet werden^[82]:

$$\bar{\delta}_w = \sqrt[3]{\frac{3 \cdot \eta_{(PU)} \cdot V'_{(PU)}}{\rho_{(PU)} \cdot g \cdot \pi \cdot D_w}} \quad \text{(Gleichung 37)}$$

Mit den Daten:

$$\begin{aligned} \eta_{(PU)} &= 30 \text{ Pa}\cdot\text{s} \text{ (durchschnittlicher Wert)} \\ V' &= 4 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3\cdot\text{s}^{-1} \\ \rho_{(PU)} &= 1260 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3} \text{ (durchschnittlicher Wert)} \\ g &= 9,81 \text{ m}\cdot\text{s}^{-2} \\ D_w &= 0,31 \text{ m} \end{aligned}$$

ergibt sich die durchschnittliche Filmdicke zu:

$$\bar{\delta}_w = 3,11 \text{ mm} = 3,11 \cdot 10^{-3} \text{ m}$$

4.5.3.1.4 Durchschnittlicher Wärmeübertragungskoeffizient

Nach dem Verlassen der rotierenden Scheibe werden die PU-Produkte an die Wand geschleudert, woraufhin sie die Wand entlang nach unten zum *SDR*-Boden fließen. Während dieser Zeit werden die Produkte abgekühlt und der Wärmeaustausch findet zwischen der kalten Wand und den warmen Produkten statt. Unter der Voraussetzung einer laminaren Strömung kann der durchschnittliche Wärmeübertragungskoeffizient im Film (\bar{h}_w) mit folgender Gleichung berechnet werden^[82]:

$$\bar{h}_w = 2,05 \cdot \left(\frac{4 \cdot \rho_{(PU)} \cdot \bar{v}_w \cdot \bar{\delta}_w}{\eta_{(PU)}} \right)^{-1/3} \cdot \left(\frac{g \cdot \rho_{(PU)}^2 \cdot \lambda_{(PU)}^3}{\eta_{(PU)}^2} \right)^{1/3} \quad \text{(Gleichung 38)}$$

mit

\bar{v}_w durchschnittliche Filmgeschwindigkeit auf der Wand

Da die durchschnittliche Filmgeschwindigkeit mit Gleichung 34 berechnet werden kann,

$$\bar{v}_w = \frac{V'_{(PU)}}{A_K} = \frac{V'_{(PU)}}{\pi \cdot D_w \cdot \bar{\delta}_w} \quad \text{(Gleichung 34)}$$

und

$$\bar{v}_w = 1,37 \cdot 10^{-3} \text{ m/s}$$

ergibt sich somit zusammen mit den Daten:

$$\bar{v}_w = 1,37 \cdot 10^{-3} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$$

$$\bar{\delta}_w = 3,11 \cdot 10^{-3} \text{ m}$$

$$\eta_{(PU)} = 30 \text{ Pa} \cdot \text{s} \text{ (durchschnittlicher Wert)}$$

$$\lambda_{(PU)} = 0,3 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \text{ (durchschnittlicher Wert)}$$

für den durchschnittlichen Wärmeübertragungskoeffizient im Film an der Wand:

$$\bar{h}_w = 177,85 \text{ W} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{K}^{-1}$$

4.5.3.1.5 Wärmefluss während des Abkühlvorgangs

Mit den bis hier berechneten Daten ergibt sich der während des Abkühlvorgangs entstehende Wärmefluss. Dieser Wärmefluss (ΔQ_{Wand}) wird durch den Wärmeaustausch an der Wand von den Produkten in die Temperierflüssigkeit abgeführt und kann mit der folgenden Gleichung berechnet werden.^[82]

$$\Delta Q_{\text{Wand}} = \bar{h}_w \cdot \pi \cdot D_w \cdot H_K \cdot \Delta T_{\text{log}} \quad \text{(Gleichung 39)}$$

Mit

$$\bar{h}_w = 177,85 \text{ W} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$D_w = 0,31 \text{ m}$$

$$H_K = 0,07 \text{ m}$$

$$\Delta T_{\text{log}} = 101,15 \text{ K}$$

ergibt sich der Wärmefluss zu

$$\Delta Q_{\text{Wand}} = 1,22 \cdot 10^3 \text{ W}$$

4.5.3.1.6 Energiebilanz des Abkühlvorgangs

Die Energiebilanz des Abkühlvorgangs lässt sich berechnen aus dem von der Temperierflüssigkeit abgeführten Wärmefluss (ΔQ_{Wand}) und der Änderung der Inneren Energie der PU-Produkte (ΔQ_{PU}). Die Änderung der Inneren Energie der PU-Produkte lässt sich mittels folgender Gleichung 40 berechnen:

$$\Delta Q_{\text{PU}} = \bar{v}_w \cdot \pi \cdot D_w \cdot \bar{\delta}_w \cdot \rho_{(\text{PU})} \cdot C_{P(\text{PU})} \cdot \Delta T_{\text{PU}} \quad \text{(Gleichung 40)}$$

Mit

$$\bar{v}_w = 1,37 \cdot 10^{-3} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$$

$$D_w = 0,31 \text{ m}$$

$$\bar{\delta}_w = 3,11 \cdot 10^{-3} \text{ m}$$

$$C_{p(\text{PU})} = 1900 \text{ J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \text{ (durchschnittlicher Wert)}$$

$$\Delta T_{\text{PU}} = -130 \text{ K}$$

ergibt sich die Änderung der Inneren Energie der PU-Produkte:

$$\Delta Q_{\text{PU}} = -1,29 \cdot 10^3 \text{ W}$$

Da während des Abkühlvorgangs ein Gleichgewicht zwischen dem von der Temperierflüssigkeit abgeführten Wärmefluss (ΔQ_{Wand}) und der Änderung der Inneren Energie der PU-Produkte (ΔQ_{PU}) herrschen soll, bedeutet hier für die Energiebilanz:

$$\Delta Q_{\text{Wand}} + \Delta Q_{\text{PU}} = 0 \quad \text{(Gleichung 41)}$$

Weil sowohl der Wärmefluss ΔQ_{Wand} als auch die Änderung der inneren Energie ΔQ_{PU} eine Funktion der Temperatur der PU-Produkte auf dem *SDR*-Boden $T_{\text{PU-B}}$ sind (vgl. Kapitel 4.5.3.1.1), kann Gleichung 41 wie folgt dargestellt werden:

$$\Delta Q_{\text{Wand}}(T_{\text{PU-B}}) + \Delta Q_{\text{PU}}(T_{\text{PU-B}}) = 0 \quad \text{(Gleichung 42)}$$

Nach dem Einsetzen der berechneten Daten von

$$\Delta Q_{\text{Wand}} = 1,22 \cdot 10^3 \text{ W}$$

$$\Delta Q_{\text{PU}} = -1,29 \cdot 10^3 \text{ W}$$

in Gleichung 42 wird das Ergebnis nicht gleich Null.

$$\Delta Q_{\text{Wand}} + \Delta Q_{\text{PU}} \neq 0$$

Das bedeutet, dass die Annahme im Kapitel 4.5.3.1.1

$$T_{\text{PU-B}} = 50 \text{ °C}$$

nicht stimmt und dieser Wert von $T_{\text{PU-B}}$ erneut eingesetzt werden muss.

Mittels eines Näherungsverfahrens, die *root*-Funktion,^[82] können die vorher geführten Rechnungen wiederholt werden.

$$f(T_{\text{PU-B}}) = \text{root}(\Delta\Delta_{\text{wand}}(T_{\text{PU-B}}) + \Delta Q_{\text{PU}}, T_{\text{PU-B}}) = 0 \quad \text{(Gleichung 43)}$$

Es soll ein Wert für $T_{\text{PU-B}}$ gefunden werden, damit Gleichung 42 gleich Null wird. Dieses Näherungsverfahren ergibt für die Temperatur der PU-Produkte am *SDR*-Boden:

$$T_{\text{PU-B}} = 50,2 \text{ °C}$$

Bevor dieser Wert $T_{\text{PU-B}} = 50,2 \text{ °C}$ angenommen werden darf, muss die Voraussetzung einer laminaren Strömung, die kritische Grätz-Zahl Gz_{krit} , noch erfüllt werden (vgl. Kapitel 4.5.3.1.2).

$$Gz_{\text{krit}} > 0,1$$

Mit den Gleichungen 27 und Daten in den Kapiteln 4.5.3.1.2 – 4.5.3.1.4 ergibt sich:

$$G_z = \frac{D_h}{L} \cdot \text{Re} \cdot \text{Pr} \quad \text{(Gleichung 27)}$$

mit

$$D_h = 2 \cdot \bar{\delta}_w = 6,22 \cdot 10^{-3} \text{ m}, \quad (\text{Gleichung 31})$$

$$L = H_K = 0,07 \text{ m}, \quad (\text{Gleichung 33})$$

$$\text{Re} = \frac{\rho \cdot v \cdot L}{\eta} = \frac{\rho \cdot V_{(\text{PU})} \cdot H_K}{\pi \cdot \eta \cdot D_w \cdot \bar{\delta}_w} = 3,88 \cdot 10^{-3}, \quad (\text{Gleichung 35})$$

und

$$\text{Pr} = \frac{\eta \cdot C_p}{\lambda} = 1,9 \cdot 10^5, \quad (\text{Gleichung 36})$$

die kritische Grätz-Zahl zu:

$$\text{Gz}_{\text{krit}} = 65,3 > 0,1,$$

so dass die Strömung als laminar angesehen werden kann.

Weil das Kriterium der laminaren Strömung an der Wand erfüllt worden ist, ist das Ergebnis $T_{\text{PU-B}} = 50,2 \text{ °C}$ richtig. Im Vergleich zu dem Wert 55 °C , der während der SPU-Herstellung gemessen wurde, kann diese Abweichung als gering eingestuft werden.

Daraus folgend kann ausgesagt werden, dass die PU-Produkte unter oben genannten Versuchsbedingungen und mit ihren physikalischen Eigenschaften nach Kühlung an der Wand mit einer Temperatur von $50,2 \text{ °C}$ vom *SDR* austreten werden.

4.5.3.2 *Scale-up* der Prozessparameter

Wird für die Produktion ein *SDR* mit größerem Maßstab eingesetzt, wäre aus Kostengründen eine Kühlung mit Kühlwasser anstelle der Kühlung mittels eines

Kryostaten wünschenswert.

Beispielhaft wird der *Scale-up* mit einem Vergrößerungsfaktor von 2 durchgeführt, was bedeutet, dass der Durchmesser der *SDR*-Scheibe von 20 auf 40 cm verdoppelt wird,

$$D_{\text{Scheibe}} = D_{40} = 2 \cdot D_{20} = 40 \text{ cm}$$

Für den Durchmesser der *SDR*-Wand D_{w-40} ergibt sich daraus:

$$D_{w-40} = 2 \cdot D_w = 62 \text{ cm}$$

Nach dem *Scale-up*-Prinzip für den *SDR* (vgl. Kapitel 4.3.3.5: Gleichung 22) ergibt sich der Volumenstrom der PU-Produkte V'_{40} zu:

$$V'_{40} = \left(\frac{D_{40}}{D_{20}} \right)^2 \cdot V'_{20} = 16 \text{ mL/s}$$

Die Kühllhöhe H_K der *SDR*-Wand lässt sich zusätzlich für diesen *Scale-up* mit einem vorausgesetzten empirischen Faktor von 2,5 berechnen, voraus sich ergibt:

$$H_{KW-40} = 2,5 \cdot H_K = 17,5 \text{ cm}$$

Die Temperatur der PU-Produkte auf dem *SDR*-Boden (T_{PU-B}) nach der Kühlung an der Wand und die Temperaturdifferenz der PU-Produkte vor und nach der Kühlung sollten unverändert bleiben:

$$T_{PU-B} = 50 \text{ °C}$$

und

$$\Delta T_{\text{PU}} = T_{\text{PU-B}} - T_{\text{PU-H}} = -130 \text{ K}$$

Das zu verwendende Kühlwasser soll mit 7 °C (entspricht natürlicher Brunnenwassertemperatur) in die Wand hinein- und mit einer Temperaturdifferenz von 1 °C wieder herausfließen.

$$\Delta T_{\text{KW}} = T_{\text{KW-o}} - T_{\text{KW-i}} = 1 \text{ K}$$

mit

ΔT_{KW} Temperaturdifferenz des Kühlwassers

$T_{\text{KW-i}}$ Temperatur des Kühlwassers bei Eintritt in die Wand

$T_{\text{KW-o}}$ Temperatur des Kühlwassers bei Austritt aus der Wand

Daraus folgend kann die logarithmische Temperaturdifferenz mit Gleichung 26 für den Kühlvorgang berechnet werden.

$$\Delta T_{\log} = \frac{(T_{\text{PU-H}} - T_{\text{KW-o}}) - (T_{\text{PU-B}} - T_{\text{KW-i}})}{\ln\left(\frac{T_{\text{PU-H}} - T_{\text{KW-o}}}{T_{\text{PU-B}} - T_{\text{KW-i}}}\right)}$$

Mit den oben genannten Daten ist die logarithmische Temperatur gleich:

$$\Delta T_{\log\text{-KW}} = 93,05 \text{ K}$$

Im Folgenden soll ermittelt werden, ob diese Alternative der Wasserkühlung und der empirische *Scale-up*-Faktor 2,5 für die Kühllhöhe H_K verwendbar sind.

4.5.3.3 Wandkühlung des SDR-Prozesses nach dem *Scale-up*

Dem Berechnungsvorgang im Kapitel 4.5.3.1 als Grundlage folgend können untenstehende Ergebnisse berechnet werden:

Durchschnittliche Filmdicke an der Wand (Gleichung 37):

$$\bar{\delta}_{w-40} = 3,91 \cdot 10^{-3} \text{ m}$$

Durchschnittliche Filmgeschwindigkeit (Gleichung 34):

$$v_{w-40} = 2,10 \cdot 10^{-3} \text{ m/s}$$

Durchschnittlicher Wärmeübertragungskoeffizient (Gleichung 38)

$$h_{w-40} = 142,85 \frac{\text{W}}{\text{m}^2 \cdot \text{K}}$$

Wärmefluss an der Wand (Gleichung 39):

$$\Delta Q_{\text{Wand-40}} = 4,54 \cdot 10^3 \text{ W}$$

Änderung der inneren Energie der PU-Produkte (Gleichung 40):

$$\Delta Q_{\text{PU}} = -4,98 \cdot 10^3 \text{ W}$$

Und daraus folgt die Temperatur der PU-Produkte auf dem *SDR*-Boden ($T_{\text{PU-B}}$) nach dem Näherungsverfahren (Gleichung 43)

$$T_{\text{PU-B}} = 55,9 \text{ °C}$$

Zur Überprüfung der Gültigkeit dieses Werts wird die kritische Grätz-Zahl (Gleichung 27)

$$G_z = \frac{D_h}{L} \cdot \text{Re} \cdot \text{Pr}$$

nach dem Prüfungsvorgang in Kapitel 4.5.3.1.6 berechnet. Für diese ergibt sich mit

$$L_{40} = H_{\text{KW-40}} = 0,175 \text{ m},$$

$$D_{h-40} = 2 \cdot \bar{\delta}_{\text{W-40}} = 7,82 \cdot 10^{-3} \text{ m},$$

$$\text{Re} = \frac{\rho \cdot v \cdot L}{\eta} = \frac{\rho \cdot V'_{(\text{PU})-40} \cdot H_{\text{KW-40}}}{\pi \cdot \eta \cdot D_{\text{W-40}} \cdot \bar{\delta}_{\text{W-40}}} = 1,54 \cdot 10^{-2},$$

und

$$\text{Pr} = \frac{\eta \cdot C_p}{\lambda} = 1,9 \cdot 10^5$$

ein Wert von:

$$G_z = 130,8 > 0,1$$

Das Kriterium für die laminare Strömung an der Wand wird somit erfüllt. Die Temperatur der PU-Produkte aus dem *SDR* mit 40 cm Scheibendurchmesser liegt nach dem Kühlvorgang an der Wand mit Kühlwasser bei 55,9 °C. Diese berechnete Temperatur liegt in dem gewünschten Temperaturbereich von 50-60 °C für die vom *SDR* austretenden PU-Produkte.

Somit stellt die Wasserkühlung für den Kühlvorgang an der *SDR*-Wand eine Alternative dar. Ebenso wird damit gezeigt, dass die vorausgesetzten *Scale-up*-Faktoren für den Kühlvorgang angenommen werden dürfen. In Tabelle 32 werden die Daten für die

Wandkühlung des *SDR* vor und nach dem *Scale-up* als Zusammenfassung dieser Rechnungen dargestellt.

Tabelle 32: Wandkühlung des *SDR* vor und nach dem *Scale-up*

	Vor dem <i>Scale-up</i>	Nach dem <i>Scale-up</i>
Scheibendurchmesser / m	0,20	0,40
Wanddurchmesser / m	0,31	0,62
Wandhöhe für die Kühlung / m	0,07	0,175
Kühlungsfläche / m ²	0,068	0,341
Temperierflüssigkeit	Julabo [®] Thermal H10S	Kühlwasser
Durchfluss der Temperierflüssigkeit / mL/s	400	1600
Durchfluss der PU-Produkte / mL/s	4,0	16,0
Temperatur der Temperierflüssigkeit / °C	0 → 1	7 → 8
Temperatur der PU-Produkte / °C	180 → 50,2	180 → 55,9

4.5.4 Verbesserung und Vereinfachung der *SDR*-Scheiben

Die *SDR*-Scheiben von *Protensive Limited, Newcastle, UK*, bestehen aus Kupfer ($\lambda_{Cu} = 401 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$) und sind mit Chrom beschichtet. ^[83]

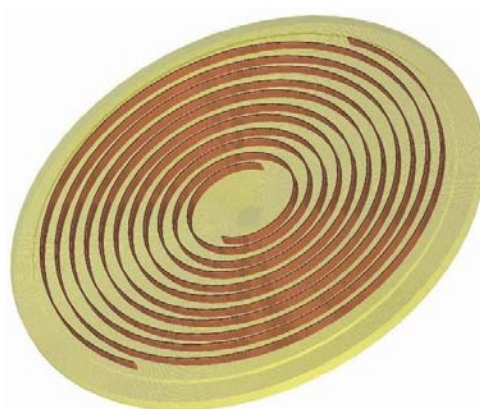


Abb. 28: *SDR*-Scheibe mit spiralförmiger Innenstruktur ^[83]

Im Scheibeninneren befindet sich eine spiralförmige Struktur (Abb. 28), um die Verteilung der Temperierflüssigkeit und eine gute Wärmeübertragung zu gewährleisten.

Während der Promotionsarbeit standen sowohl eine Scheibe mit glatter Oberfläche als auch eine mit fein geriffelter Oberfläche zur Verfügung (Abb. 29). Die Struktur der Scheibenoberfläche kann als ein zusätzlicher Versuchsparameter dafür eingesetzt werden, um z. B. Verweilzeit, Strömungsverhältnis oder Wärme- und Massenübertragung an der Scheibenoberfläche variieren zu können.



Abb. 29: SDR-Scheiben von *Protensive Limited, Newcastle, UK* mit glatter und fein geriffelter Oberflächenstruktur

Ein Nachteil dieser Scheiben liegt in der kompakten (einteiligen) Bauweise und der komplexen Innenstruktur, welches sich in hohen Herstellungskosten bemerkbar macht. Dieses schränkt die Variabilität der Gestaltungsmöglichkeit ein, weil für jede neue Oberflächenstruktur eine neue Scheibe hergestellt werden muss.

Als eine günstigere und ähnlich leistungsfähige Alternative wurden im Rahmen dieser Promotionsarbeit SDR-Scheiben aus Aluminium ($\lambda_{Al} = 237 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$) mit anderer Konstruktion entwickelt. Hierbei handelt es sich um eine zweiteilige Scheibenstruktur, die aus einem Unterteil, in dem die Temperierflüssigkeit in einer schmetterlingsförmigen Nut geführt wird, und einem Oberteil besteht, welches einfach wechselbar ist. Diese zweiteilige Konstruktion erlaubt einen einfacheren Austausch der Scheibenoberfläche, so dass unterschiedliche Reaktionsoberflächen zur Verfügung stehen (Abb. 30-A und -B).



Abb. 30-A: zweiteilige Aluminiumscheibe (rechts) mit Unter- und Oberteil (links und Mitte)



Abb. 30-B: Oberteil der Aluminiumscheibe mit verschiedenen Oberflächenstrukturen

Bei dem Austausch muss das Scheibenunterteil nicht aus dem *SDR* ausgebaut werden; es wird nur das Scheibenoberteil gewechselt. Dadurch reduzieren sich die Gesamtkosten für eine Aluminiumscheibe auf nur ca. 1/5 der Kosten der bisher verwendeten Kupferscheibe. Ein Nachteil dieser entwickelten Aluminiumscheibe liegt darin, dass der Randbereich der Oberfläche durch die Schrauben für die Befestigung belegt wird. Die Einheitlichkeit der Oberfläche wird dadurch negativ beeinflusst (Abb. 30-A rechts).

Um diesen Nachteil zu umgehen, wurde die Aluminiumscheibe erneut umkonstruiert: Bei der neuen Konstruktion sind nun Gewindestangen von unten in den verstärkten Rand des Oberteils geschraubt. Die Schrauben werden durch den Unterteil der Scheibe geführt und von unten festgezogen (Abb. 31-A und -B).

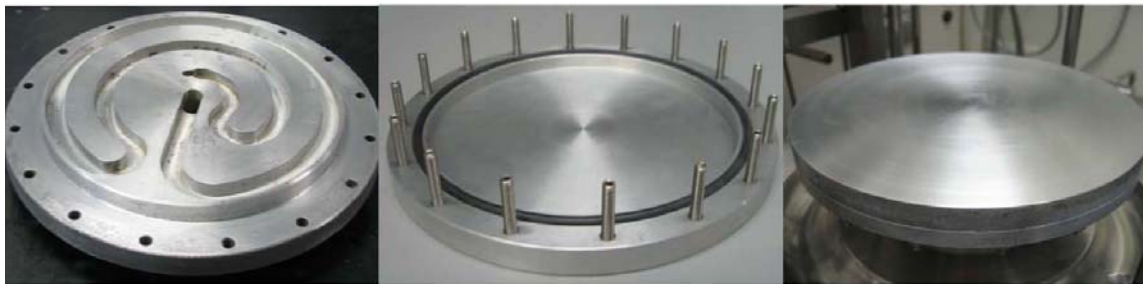


Abb. 31-A: Unter- und Oberteil (links und Mitte) der optimierten zweiteiligen Aluminiumscheibe



Abb. 31-B: Verschiedene Oberflächenstrukturen des Oberteils

Durch diese Konstruktion ist es gelungen, leicht auswechselbare Scheibenoberteile mit einheitlichen Oberflächenstrukturen ohne störende Schraubköpfe für die *SDR*-Scheibe zu erhalten.

Kapitel 5

UV-initiierte Polymerisationen im SDR

Neben der Stufenwachstumsreaktion (vgl. Kapitel 4.1.1 am Beispiel der Herstellung von Polyurethanen) stellt die Kettenwachstumsreaktion eine zweite wichtige Art der Polymerisation dar. Zu den Kettenwachstumsreaktionen gehören neben den radikalischen auch ionische und koordinative Polymerisationen.

5.1 Radikalische Polymerisation

Eine radikalische Polymerisation lässt sich in die drei Schritte Start, Wachstum und Abbruch einteilen.^[84,85]

- Kettenstart: Dem Kettenstart ist die Radikalbildung vorgelagert. Diese geschieht durch den Zerfall von sogenannten „Initiatoren“. Bei Initiatoren handelt es sich um Moleküle, die unter thermischen Bedingungen, bei Bestrahlung durch Licht oder durch Redoxprozesse Radikale bilden können.

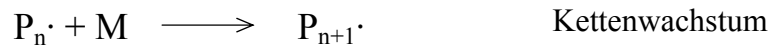


Als Kettenstartreaktion wird die Addition eines Radikals an ein Monomer bezeichnet. Diese erzeugt ein Radikal am Monomer.



- Kettenwachstum: Als Kettenwachstum wird die Addition weiterer Monomere an das

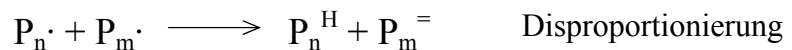
in der Startreaktion entstandene Monomer Radikal bezeichnet.



- Kettenabbruch: Der Abbruch des Kettenwachstums geschieht durch Rekombination oder Disproportionierung. Als Rekombination wird die Reaktion zweier Radikale unter Ausbildung einer kovalenten Bindung zwischen den Reaktionspartnern bezeichnet. Diese ist mit einer Erhöhung des Molekulargewichts verbunden.



Bei der Disproportionierung wird ein H· von einem Radikal auf ein anderes übertragen. Es entsteht dadurch ein gesättigtes Molekül P_n^H und ein ungesättigtes Molekül $P_m^=$. Das Molekulargewicht der einzelnen Reaktionspartner bleibt hingegen unverändert.



Wenn zwei oder mehr verschiedenartige Monomereinheiten beteiligt sind, entstehen Copolymere, die allgemein in vier Klassen unterteilt werden können:

- Statistische Copolymere, in denen die Verteilung der beiden Monomere in der Kette zufällig ist.
- Alternierende Copolymere mit einer regelmäßigen Anordnung der Monomere entlang der Kette.
- Blockcopolymere, welche aus längeren Sequenzen oder Blöcken eines jeden Monomeren bestehen.
- Pfropfcopolymere (*graft copolymer*) sind verzweigte Polymere. Diese bestehen aus einer Hauptkette, dem sogenannten „Rückgratpolymer“ und mehreren Seitenketten, wobei Hauptkette und Seitenketten aus unterschiedlichen Monomereinheiten aufgebaut sind.

Zur Synthese von Profcopolymeren können drei unterschiedliche Methoden verwendet werden:

- *grafting from*: bei diesem Verfahren beginnt ausgehend von einem bestehenden Polymerrückgrat das Wachstum weiterer Ketten.
- *grafting onto*: bei diesem Verfahren werden bereits bestehende Ketten an das Rückgrat einer bereits bestehenden Kette addiert.
- Makromonomer-Methode: Makromonomere sind Oligomere oder Polymere, die eine polymerisationsfähige Endgruppe tragen. Durch dieses Verfahren werden Pfropfcopolymere, die auch als Kammpolymere bezeichnet werden, durch die Homo- oder Copolymerisation von Makromonomeren hergestellt. Ein Beispiel für das Makromonomer-Verfahren ist die Copolymerisation von Acrylsäure mit Vinyl-oxybutylpolyethylenglykol (VOBPEG).

Die radikalische Polymerisation kann sowohl in homogener als auch in heterogener Phase durchgeführt werden.^[84,85]

Bei Reaktionen in homogener Phase handelt es sich um:

- Substanzpolymerisationen: die Polymerisation wird ohne Lösemittel durchgeführt.
- Lösungspolymerisationen: die Polymerisation findet in einem inerten Lösemittel statt, in dem sowohl das Monomer als auch das Polymer löslich sind.

Reaktionen in heterogener Phase sind:

- Suspensionspolymerisationen: die Polymerisation wird durch Zugabe eines Initiators zu einer sich in einer wässrigen Lösung befindenden Suspension gestartet.
- Emulsionspolymerisationen: die Polymerisation geschieht in Mizellen, die in einer stabilen Emulsion regelmäßig verteilt werden.
- Zu den heterogenen Polymerisationen wird auch die Fällungspolymerisation gezählt. Hierbei ist das entstehende Polymer ab einer bestimmten Molekulargröße nicht mehr

im Lösemittel löslich und fällt daher aus.

Für die Charakterisierung der Molekulargewichtsverteilung eines Polymers stehen die folgenden Mittelwerte und die Polydispersität Q zur Verfügung:

M_n : das Zahlenmittel des Molekulargewichts

M_w : das Gewichtsmittel des Molekulargewichts

M_z : Zentrifugemittel des Molekulargewichts

Die Polydispersität Q bezeichnet die Breite einer Molekulargewichtsverteilung und wird definiert als:

$$Q = \frac{M_w}{M_n} \geq 1$$

Wenn $Q = 1$ ist, gilt $M_n = M_w = M_z$, welches ein Polymer mit Monodispersität bezeichnet.

Allgemein gilt das Verhältnis zwischen den Mittelwerten wie folgend:

$$M_n \leq M_w \leq M_z$$

Im Rahmen dieser Arbeit sollten im SDR UV-initiierte Polymerisationen untersucht werden, die über einen radikalischen Mechanismus verlaufen.

5.2 UV-initiierte Polymerisation und *Process Intensification*

Die UV-initiierten Polymerisationen sind sowohl in der akademischen Forschung als auch in der chemischen Industrie von großer Bedeutung. Im Vergleich zu thermisch-initiierten Polymerisationen haben UV-initiierte Polymerisationen folgende Vorteile.^[84,85]

- Breiter Einsatztemperaturbereich (Tieftemperaturpolymerisation bis -100 °C).
- Die Erzeugung der Radikale ist nahezu unabhängig von der Temperatur.
- Die Polymerisationsgeschwindigkeit ist wenig von der Temperatur abhängig.

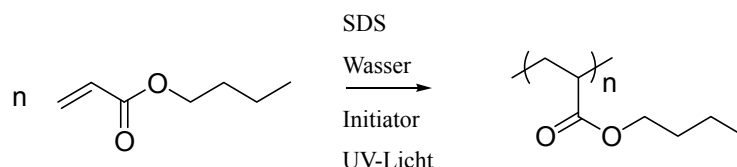
Zu den Anwendungsgebieten der UV-initiierten Polymerisationen gehört sowohl die Herstellung von Massenprodukten, wie z. B. Druckfarben und Beschichtungen, als auch Spitzentechnologie, wie die mikroelektronische Verkapselung.^[86] Der jährliche Markt der UV-Aushärtungssysteme liegt weltweit über einer Mrd. USA Dollar. Und mit einer jährlichen Wachstumsrate von 15% ist die UV-initiierte Polymerisation eine der wenigen Polymertechnologien, bei der ein deutliches Wachstum zu verzeichnen ist.^[87]

Trotz der erfolgreichen Entwicklungen der UV-initiierten Polymerisationen sind deren industrielle Anwendungen meistens auf das Gebiet der UV-Aushärtung beschränkt. Ein wichtiger Grund dafür ist, dass konventionelle Polymerisationsverfahren mittels eines *Batch*-Reaktors oder Rohr-Reaktors nicht für die Durchlässigkeit von UV-Licht geeignet sind. Hierbei kann der *SDR* als ein prozessintensivierender UV-Reaktor eingesetzt werden, um den potentiellen Vorteil des dünnen Films auf einer rotierenden Scheibe für die UV-Polymerisation zu nutzen. Auf diesem Forschungsgebiet beschäftigen sich Boodhoo und andere^[88] mit den UV-initiierten Substanzpolymerisationen von *n*-Butylacrylat. Der Einfluss der Versuchsparameter (Bestrahlungszeit und UV-Intensität) auf den Polymerisationsumsatz sowie die Molekulargewichte wurde in ihrer Arbeit untersucht. Johnstone^[89] hat für das selbe System Versuchsparameter wie z. B. Dosierdurchfluss, Reaktionstemperatur und Art der Initiatoren untersucht.

Die im Rahmen dieser Promotion durchgeführte Arbeit im Bereich UV-initiiertes Polymerisationen kann in zwei Bereiche unterteilt werden. Im ersten Teil sollte versucht werden, *n*-Butylacrylat in einer Emulsion unter UV-Strahlung im *SDR* zu polymerisieren. Im zweiten Teil sollte die Herstellung eines Pfropfcopolymers aus Acrylsäure (AS) und Vinyloxybutylpolyethylenglykol (VOBPEG) mittels UV-Strahlung im *SDR* untersucht werden.

5.3 UV-initiierte Emulsionspolymerisationen im SDR

In dieser Arbeit wurde eine wässrige Emulsion aus *n*-Butylacrylat, Natriumdodecylsulfat (SDS) als Emulgator und Diphenyl(2,4,6-Trimethylbenzoyl)phosphinoxid (Lucirin TPO, BASF SE) als Initiator untersucht.



Schema 7: Polymerisation von *n*-Butylacrylat

Der Aufbau der SDR-Anlage für UV-initiierte Polymerisationen wird in Abb. 32 vorgestellt.

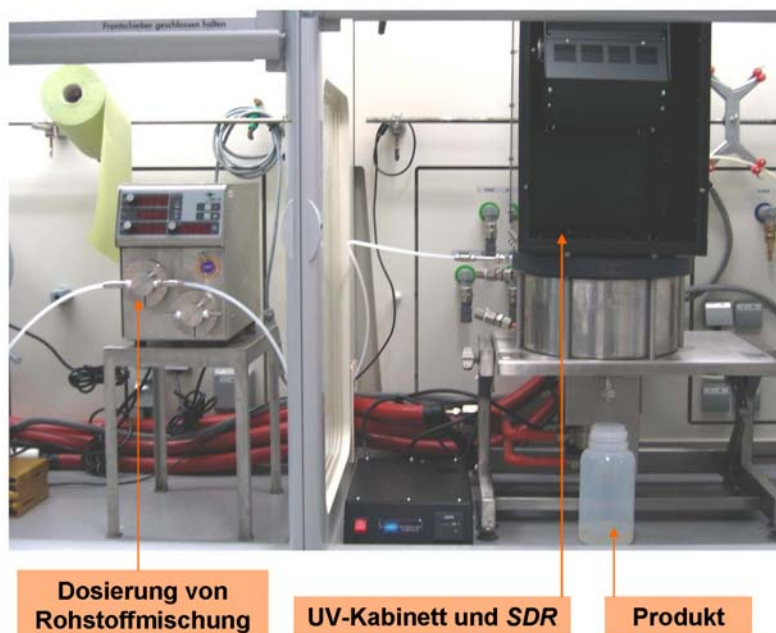


Abb. 32: SDR-Anlage für die UV-initiierte Polymerisationen

Das UV-Kabinett besteht aus einem schwarzen Kunststoffkorpus, der mittels eines Anschlussrings auf der SDR-Wand befestigt werden kann. In Abb. 33 wird der Aufbau des UV-Kabinetts gezeigt.



Abb. 33: SDR-UV-Kabinett

Bauteil 1: SDR-Wand

Bauteil 2: Anschlussring aus Kunststoff

Bauteil 3: UV-Lampe (Leistung: 400 W; Wellenlängenbereich: 280 bis 400 nm)

Bauteil 4: Dosierdüse

Bauteil 5: SDR-Scheibe

Bauteil 6: Schutzglas

Bauteil 7: Haltering und Dichtung für das Schutzglas

Für die UV-initiierte Polymerisation von *n*-Butylacrylat wurde die mittels Vormischen hergestellte Emulsion mittig auf die SDR-Scheibe mit einem Durchmesser von 20 cm dosiert (3 mL/s). Auf der rotierenden Scheibe (400 rpm) bildete sich ein dünner Film, der mit UV-Licht bestrahlt wurde. Während der Verweilzeit auf der Scheibe sollte die in Schema 7 dargestellte Polymerisation stattfinden. Die vom SDR austretenden Emulsionen wurden gesammelt und mittels GPC analysiert. Reines *n*-Butylacrylat wurde zum Vergleich als Blindwert analysiert. Die Analyseergebnisse sind in Diagramm 16 zusammen dargestellt.

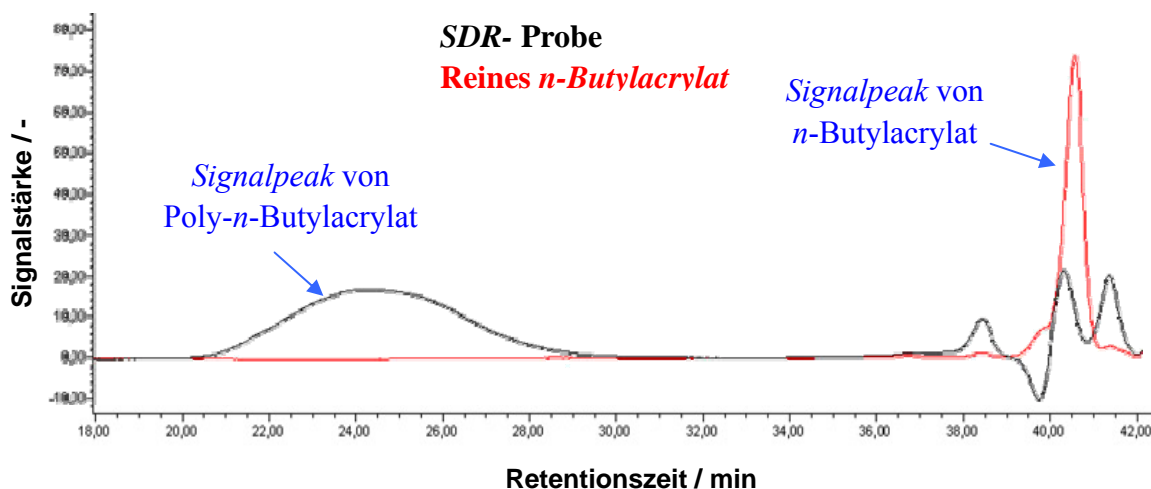


Diagramm 16: GPC-Spektren der *SDR*-Probe und eines reinen *n*-Butylacrylats

Das GPC-Spektrum für das reine *n*-Butylacrylat zeigt einen *Signalpeak* bei ca. 41 min. Das GPC-Spektrum der *SDR*-Probe zeigt neben dem *Peak* zwischen 20 und 30 min, welcher das Polymer repräsentiert, ebenfalls einen *Signalpeak* bei 41 min, was auf eine gewisse Restmonomermenge hinweist. Das anhand des GPC-Signals bestimmte Molekulargewicht des Polymers beträgt $M_w = 2,7 \cdot 10^5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Der Restmonomergehalt wurde mittels GC bestimmt. Als Blindwert wurde der Gehalt von *n*-Butylacrylat in der Emulsion vor dem Durchlauf im *SDR* gemessen. Durch den Vergleich der beiden Werte wurde ein Umsatz von 81 % berechnet.

Damit liegt der Umsatz im vergleichbaren Bereich wie bei Boodhoo und anderen^[88] (> 90 %) und Johnstone^[89] (ca. 70 %). Das Molekulargewicht von $2,7 \cdot 10^5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ ist für Emulsionspolymerisationen nicht ungewöhnlich und dem Ergebnis von Johnstone (im Bereich bis 10^5) ebenfalls entsprechend.

Capek^[90] hat die UV-initiierte Emulsionspolymerisation von *n*-Butylacrylat mittels eines *Batch*-Reaktors untersucht und dabei Umsätze von 70 bis 90 % sowie Molekulargewichte im Bereich bis 10^6 erreicht. Auch mit diesen Ergebnissen sind die im *SDR* erhaltenden vergleichbar.

In weiteren Versuchen wurde der Einfluss des Dosierdurchflusses der Emulsion auf den Polymerisationsumsatz untersucht. Hierfür wurde die vorgemischte Emulsion mit verschiedenen Dosierdurchflüssen bei gleicher Scheibendrehzahl (400 rpm) auf die Scheibe dosiert. In diesem Fall wurden Filme mit verschiedener Filmdicke (vgl. Kapitel. 4.3.3.3) auf der Scheibe gebildet. Die Umsätze der Polymerisationen wurden wie vorher beschrieben (Restmonomer-Analyse) berechnet. Die Ergebnisse sind in Diagramm 17 dargestellt.

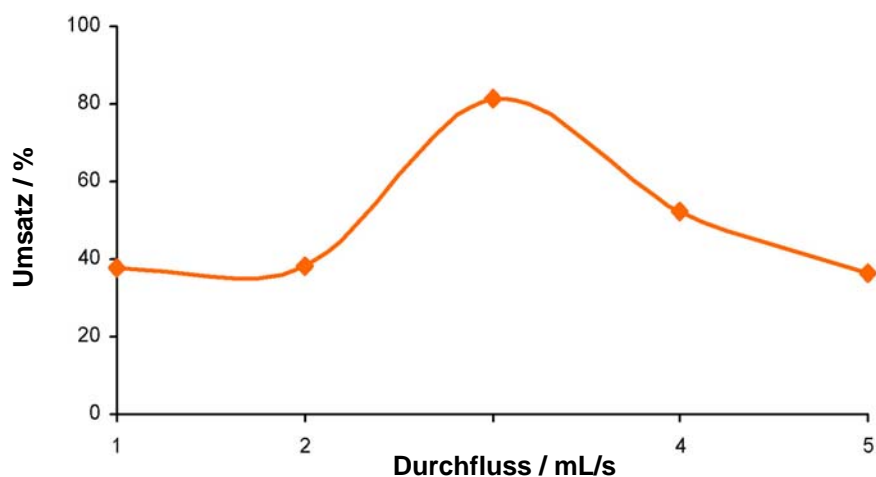
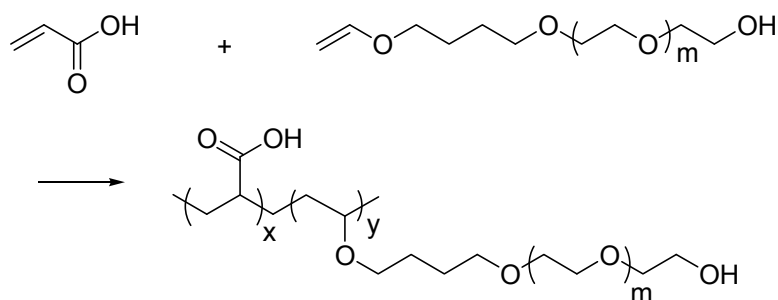


Diagramm 17: Abhängigkeit des Polymerisationsumsatzes von dem Dosierdurchfluss (SDR-Proben)

Es zeigt sich, dass bei konstanter Scheibendrehzahl keine lineare Abhängigkeit des Umsatzes vom Dosierfluss oder entsprechender Filmdicke gefunden wurde. Der höchste Umsatz (80 %) wurde bei einem Durchfluss von 3 mL/s erhalten. Eine Erklärung dafür ist, dass die zwei Versuchsparameter Dosierdurchfluss und Scheibendrehzahl in diesem Fall gemeinsam Einfluss auf den Umsatz haben. Abhängig von beiden Parametern sind die Filmdicke, welche für die UV-Durchlässigkeit innerhalb des Films wichtig ist und die Verweilzeit auf der Scheibe, welche für die Bestrahlungszeit der Initiatoren wichtig ist. Das Ergebnis entspricht dem von Boodhoo und Johnstone.^[88,89]

5.4 UV-Initiierte Lösungspolymerisationen im SDR

Als zweites zu untersuchendes UV-Polymerisationssystem wurde die Herstellung eines Pfropfcopolymers aus Acrylsäure (AS) und Vinyloxybutylpolyethylenglykol (VOBPEG) mittels UV-Initiiertes Lösungspolymerisationen im SDR untersucht.



Schema 8: Pfropfcopolymers aus Acrylsäure und Vinyloxybutylpolyethylenglykol

Der Versuchsvorgang entspricht dem in Kapitel 5.3 verwendeten.

Die Eduktlösung aus Monomeren (AS und VOBPEG) und dem Initiator (*Irgacure 500*: 1-Hydroxycyclohexylphenylketon/Benzophenon, 50 / 50 %) in Wasser wurde mittig auf die SDR-Scheibe (20 cm Scheibe) dosiert. Die aus dem SDR austretende Lösung wurde mittels GPC analysiert. Eine frisch hergestellte Eduktlösung wurde zum Vergleich als Blindwert analysiert. Die GPC-Analyse erfolgte unter Verwendung eines UV-Detektors und eines RI-Detektors. UV-Detektor wurde hierbei für die Ermittlung des Acrylsäureanteils verwendet. Die Analyseergebnisse sind in Diagramm 18 zusammen dargestellt.

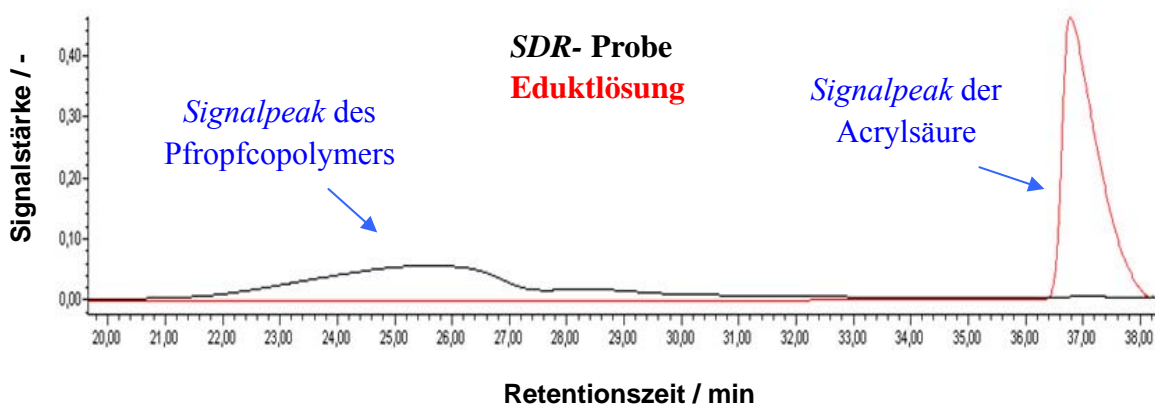


Diagramm 18: GPC-Spektren der SDR-Probe und der Eduktlösung (UV-Detektor)

Die Ergebnisse in Diagramm 18 (GPC mit UV-Detektor) zeigen, dass die reine Eduktlösung einen *Signalpeak* von Acrylsäure zwischen 36 und 38 min aufweist, wobei der *Signalpeak* der *SDR*-Probe in diesem Bereich nahezu verschwunden ist. Diese Abnahme des *Signalpeaks* von Acrylsäure im GPC-Spektrum der *SDR*-Probe weist ein entstehendes Polymer auf. Hingegen zeigt die *SDR*-Probe zwischen 21 und 28 min einen breiten *Signalpeak*, welches ein weiteres Index für gebildetes Polymer ist.

Der RI-Detektor wurde für die Ermittlung des Anteils von VOBPEG verwendet. Die Analyseergebnisse sind in Diagramm 19 zusammen vorgestellt.

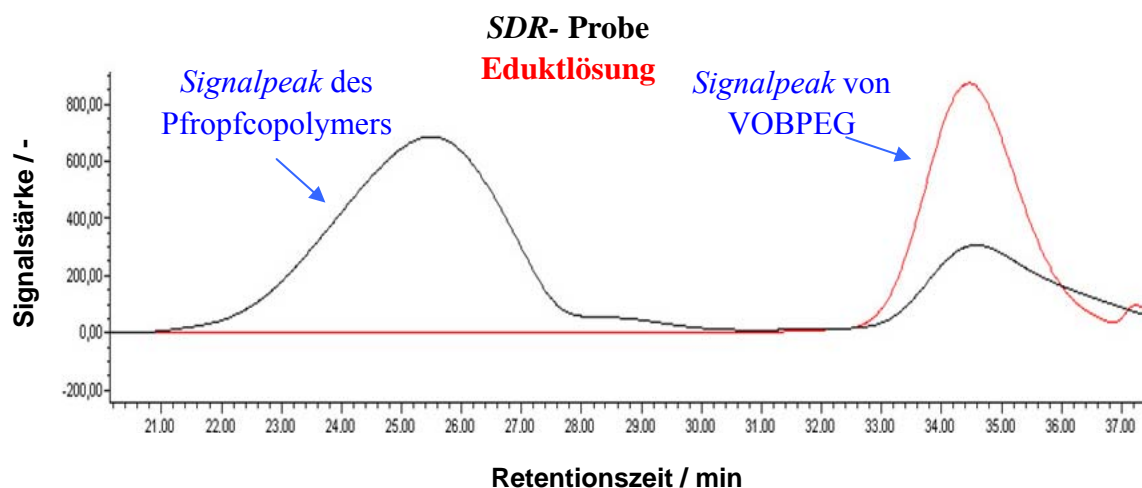


Diagramm 19: GPC-Spektren der *SDR*-Probe und der Eduktlösung (RI-Detektor)

Die Ergebnisse des RI-Detektors in Diagramm 19 zeigen, dass der Anteil an VOBPEG in der *SDR*-Probe gegenüber der Blindprobe deutlich abgenommen hat. Hier ist ebenfalls zwischen 21 und 28 min ein neuer *Signalpeak* zu erkennen. Die Abnahme des *Peaks* der *SDR*-Probe zwischen 33 und 36 min und das Entstehen des *Peaks* der *SDR*-Probe zwischen 21 und 28 min sind Belege für das entstehende Polymer. Der Umsatz dieser Polymerisation wurde zu ca. 31 % bestimmt.

Die oben vorgestellten Ergebnisse zeigen, dass bei dieser UV-initiierten Polymerisation ein Copolymer aus AS und VOBPEG entstanden ist.

Zur Erhöhung des Polymerisationsumsatzes wurde der oben genannte Versuchsvorgang fünfmal wiederholt. Nach jedem Durchlauf wurde eine Probe gesammelt und mittels GPC analysiert. Die Abhängigkeit zwischen der Durchlaufzahl und dem Umsatz wird in Diagramm 20 vorgestellt.

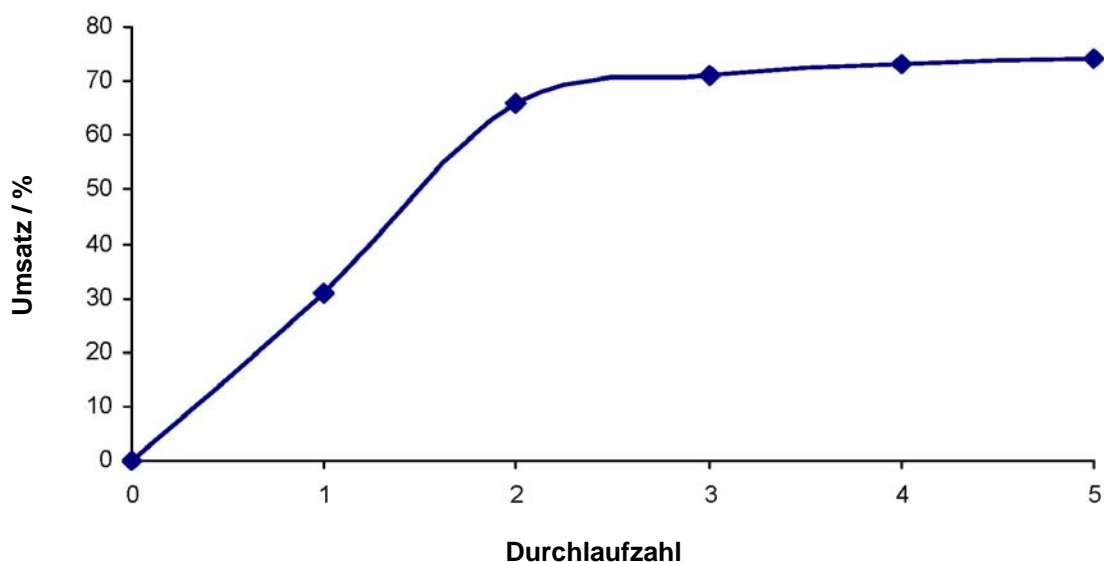


Diagramm 20: Abhängigkeit der Durchlaufzahl vom Umsatz der UV-initiierten Lösungspolymerisationen im SDR zur Herstellung eines Pfropfcopolymers

Das Ergebnis zeigt, dass der Umsatz unter diesen Versuchsbedingungen bereits nach dem zweiten Durchlauf einen Grenzwert erreicht. Weitere drei Durchläufe ergaben lediglich eine zusätzliche Umsatzzunahme von ca. 6%. Das Molekulargewicht nach dem fünften Durchlauf betrug $63500 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ (M_w) und die Polydispersität 1,8.

In einem weiteren Versuch wurde die Acrylsäure nicht auf einmal, sondern auf fünf Durchläufe verteilt zur Edukt- bzw. Produktlösung gegeben. Somit wurden vor dem ersten Durchlauf nur 1/5 der Gesamtmenge der Acrylsäure mit VOBPEG und dem Initiator gemischt. Nach dem ersten Durchlauf wurde wieder 1/5 der Gesamtmenge der Acrylsäure zur Produktlösung gegeben. Diese Mischung wurde als neue Eduktlösung wieder auf die SDR-Scheibe dosiert. Ziel dieser Vorgehensweise war es, den Einbauvorgang von VOBPEG durch die erhöhte relative Konzentration bezogen auf die

Acrylsäure zu verbessern.

Es wurde nach jedem Durchlauf jeweils eine Analysenprobe genommen. Die Ergebnisse sind in Diagramm 21 dargestellt.

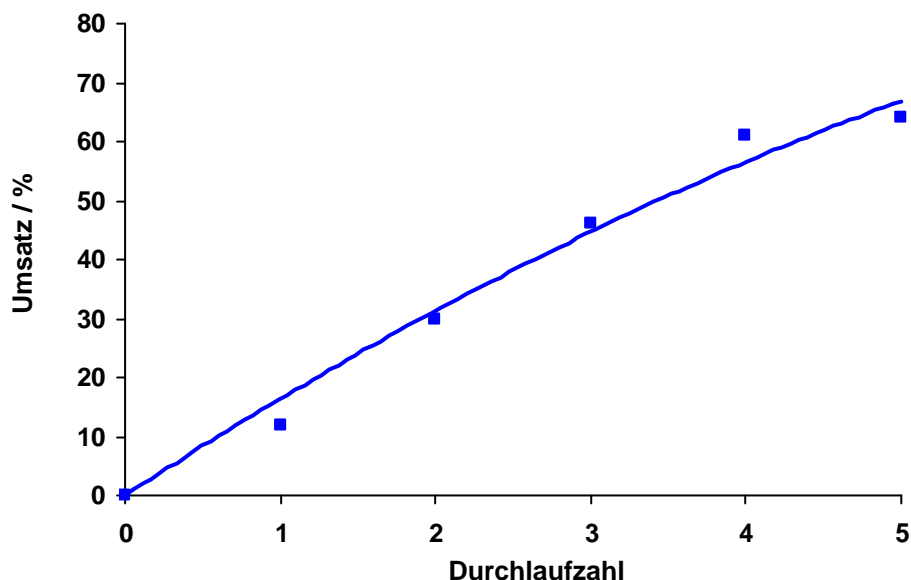


Diagramm 21: Abhängigkeit der Durchlaufzahl vom Umsatz der UV-initiierten Lösungspolymerisationen im SDR zur Herstellung eines Pfropfcopolymers mit stufenweiser Zugabe von Acrylsäure

Im Vergleich zu den Ergebnissen in Diagramm 20 zeigt sich in Diagramm 21 ein nahezu linearer Wachstumstrend bis zum vierten Durchlauf, wobei der Endumsatz bei knapp über 60 % liegt. Die Erhöhung des Umsatzes zwischen viertem und fünftem Durchlauf sank auf ca. 5 %. Das Copolymer hat nach dem fünften Durchlauf ein Molekulargewicht von ca. $38000 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ (M_w) und eine Polydispersität von 2,2. Im Vergleich zu dem Pfropfpolymer nach gleicher Durchlaufzahl im Diagramm 20 ist das Molekulargewicht hier niedriger und die Polydispersität größer.

Weitere Versuche wie z. B. mit stufenweiser Zugabe des Initiators sollen Gegenstand zukünftiger Arbeit sein.

Die oben vorgestellten Ergebnisse zeigen, dass sich das SDR-Verfahren für UV-initiierte Polymerisationen sowohl in Lösung als auch in Emulsion eignet.

Kapitel 6

Partikelherstellung im SDR

Im diesem Kapitel soll die Evaluierung der Partikelherstellung im SDR vorgestellt werden. Zwei Untersuchungssysteme, die Fällung von Bariumsulfat-Partikeln und die Herstellung von Nano-Silberpartikeln in einem Polyol wird im Folgenden vorgestellt.

6.1 Fällung von Bariumsulfat-Partikeln im SDR

Fällungen werden traditionell mittels *Batch*- oder Düsen-Verfahren durchgeführt.^[91] Zu den neu entwickelten Verfahren zählen z. B. der HiGee-Reaktor (vgl. Kapitel 2.2.5) oder der SDR (vgl. Kapitel 2.2.6). Hierzu sind mehrere Veröffentlichungen in den vergangenen Jahren publiziert worden.^[58,92,93]

Auch im Rahmen dieser Arbeit sollte das Potenzial des SDR in Hinblick auf Fällungen untersucht werden. Ein Vergleich zwischen verschiedenen Fällungsverfahren wurde wegen der Zeitbeschränkung nicht angestellt. Als Untersuchungssystem wurde die Fällung von Bariumsulfat verwendet (Schema 9).



Schema 9: Chemische Darstellung der Fällung von Bariumsulfat

Die Fällung von Bariumsulfat findet im Bereich von Millisekunden statt,^[91] weshalb sie sich gut für die Untersuchung im SDR aufgrund der kurzen Verweilzeit auf der rotierenden Scheibe eignen sollte.

Eine BaCl_2 -Lösung und eine Na_2SO_4 -Lösung wurden mittels zweier Zahnradpumpen getrennt auf die SDR-Scheibe dosiert. Der Dosierort der BaCl_2 -Lösung wurde in der Scheibenmitte fixiert, während der Dosierort der Na_2SO_4 -Lösung in der radialen Richtung mit verschiedener Entfernung vom Scheibenmittelpunkt variiert wurde. Der Aufbau der SDR-Anlage für die Fällung von BaSO_4 wird in Abb. 34 vorgestellt.

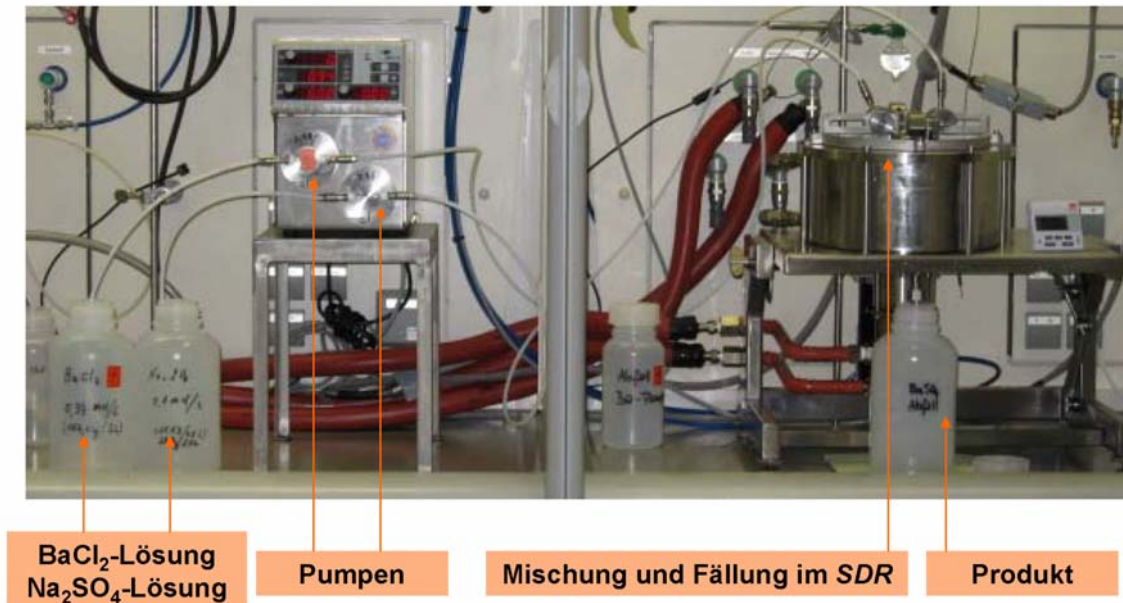


Abb. 34: Der Aufbau des SDR-Prozesses für die Fällung von BaSO_4

Für die Fällungsversuche wurde ein Metalldeckel mit Schaugläsern und separaten Düsenvorrichtungen entwickelt (Abb. 35).

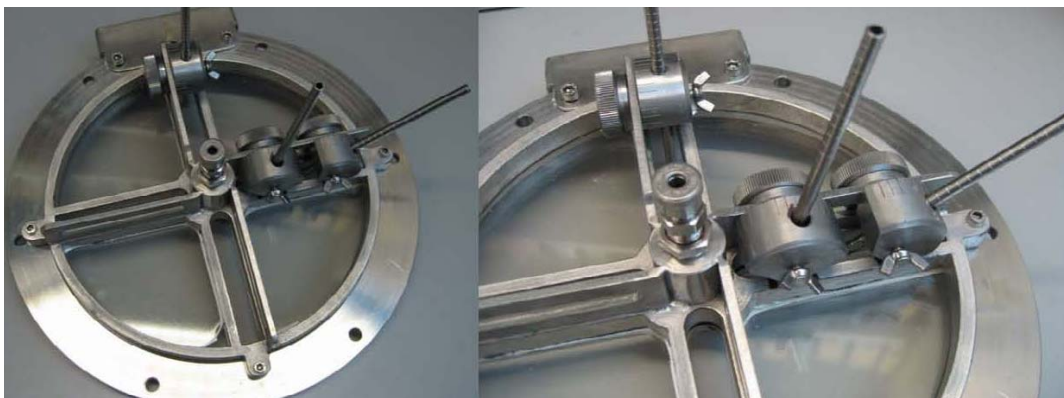


Abb. 35: SDR-Deckel für Fällungen von BaSO_4 mit Schaugläsern und Düseneinrichtungen

Durch das Schauglas kann der Fällungsvorgang auf der *SDR*-Scheibe beobachtet werden. Die Düseneinrichtungen ermöglichen die gleichzeitigen Dosierungen mehrerer Rohstoffe auf die *SDR*-Scheibe. Hierbei kann nicht nur die Entfernung zur Scheibenmitte variiert werden, sondern auch der Dosierwinkel zwischen der Dosierdüse und der Scheibe (bei Versuchen in dieser Arbeit war dieser immer 90°) als auch ein Anbringen von Dosierdüsen an unterschiedlichen Positionen ($\pm 90^\circ$ bzw. 180° zur ersten Düse).

Die BaCl_2 -Lösung wird zunächst als eine Vorlagelösung auf die Scheibe dosiert, so dass die ganze Scheibenoberfläche mit BaCl_2 -Lösung benetzt wurde. Anschließend wurde die Na_2SO_4 -Lösung zudosiert. Während des Mischvorgangs der beiden Lösungen bildete sich BaSO_4 . Die aus dem *SDR* austretende weiße Suspension wurde gesammelt.

Im Folgenden werden die Versuchsergebnisse vorgestellt und die Einflüsse verschiedener Versuchsparameter diskutiert.

6.1.1 Einfluss vom Dosierort der Na_2SO_4 -Lösung

Die *SDR*-Scheibe rotierte mit einer konstanten Scheibendrehzahl (2250 rpm). Die BaCl_2 -Lösung (0,33 mol/L) wurde in die Mitte der Scheibe dosiert. Der Dosierort der Na_2SO_4 -Lösung (0,33 mol/L) wurde in der radialen Entfernung von 3, 5 und 8 cm eingestellt. Dosiergeschwindigkeiten der beiden Lösungen wurden variiert. Die aus dem *SDR* austretenden Proben wurden mittels Lichtstreuung (Messung für die durchschnittliche Partikelgröße) analysiert. Die Ergebnisse sind in Diagramm 22 dargestellt.

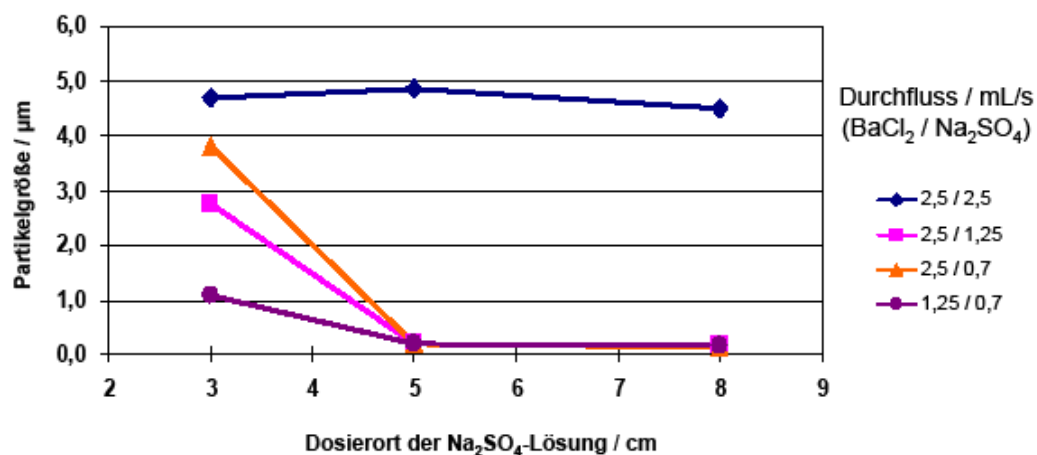


Diagramm 22: Partikelgröße der mittels SDR gefällten BaSO_4 bei konstanter Scheibendrehzahl

Während für das Durchflussverhältnis (BaCl_2 -/ Na_2SO_4 -Lösung) von 2,5/2,5 die größten Partikeln (Durchmesser von 4,5 bis 4,8 μm) unabhängig vom Dosierort der Na_2SO_4 -Lösung erhalten wurden, zeigen Experimente mit unterschiedlichen Durchflussverhältnissen (2,5/1,25, 2,5/0,7 und 1,25/0,7) eine starke, jedoch unsystematische Abhängigkeit der Partikelgröße von dem Dosierort der Na_2SO_4 -Lösung.

Wird der Durchfluss der Na_2SO_4 -Lösung auf 0,7 mL/s gesenkt und diese Lösung beim Dosierort von 3 cm zugegeben, sinkt die die Partikelgröße auf ca. 3,8 μm , beim Dosierort von 5 cm auf ca. 0,19 μm und beim Dosierort von 8 cm auf ca. 0,16 μm , was keinen wesentlichen Unterschied gegenüber der Dosierung bei 5 cm darstellt.

Erhöht man den Durchfluss der Na_2SO_4 -Lösung von 0,7 auf 1,25 mL/s, werden BaSO_4 -Partikel mit der Größe von ca. 2,8 μm beim Dosierort von 3 cm gefällt, während die Partikel beim Dosierort von 5 sowie 8 cm auf die Größe von ca. 0,19 μm sinken. Und ebenso wie beim vorher beschriebenen Versuch wird die Partikelgröße nicht mehr durch den Dosierort der Na_2SO_4 -Lösung und das Durchflussverhältnis der Komponenten beeinflusst.

Beim Durchflussverhältnis von 1,25/0,7 bestimmt offenbar nicht nur das Durchflussverhältnis der Komponenten sondern auch die absolute Konzentration der Reaktionspartner die Partikelgröße. So wurden bei einem Dosierort der Na_2SO_4 -Lösung von 3 cm Partikel mit einer Größe von 1 μm erhalten. Bei Dosierorten der Na_2SO_4 -Lösung von 5 und 8 cm wurde gegenüber den vorher beschriebenen Versuchen kein wesentlicher Unterschied festgestellt. Auch hier wurden jeweils Partikelgrößen von ca. 0,17 μm erhalten.

In diesem Dosierortbereich der Na_2SO_4 -Lösung zwischen 5 und 8 cm zeigt sich offenbar ein geringer Einfluss den Strömungsverhältnisse in dem Film (abnehmende Filmdicke und zunehmende Radialgeschwindigkeit) auf die Partikelgröße.

6.1.2 Einfluss der Scheibendrehzahl und des Molverhältnisses

Für genauere Untersuchungen des Einflusses der Scheibendrehzahl und des Molverhältnisses von Bariumchlorid zu Natriumsulfat auf die Partikelgröße wurden BaSO_4 -

Partikel bei einem konstanten Dosierort der Na_2SO_4 -Lösung von 5 cm gefällt. Die Scheibe rotierte bei drei verschiedenen Drehzahlen (830, 1650 und 2250 rpm). Die BaCl_2 -Lösung und die Na_2SO_4 -Lösung wurden mit verschiedenen Molverhältnissen auf die Scheibe dosiert, wobei deren Konzentrationen identisch waren, deren Dosiergeschwindigkeiten jedoch variiert wurden. Die Partikelgröße der gefällten BaSO_4 -Partikel wurde ebenfalls mittels Lichtstreuung gemessen. Die Ergebnisse sind in Diagramm 23 dargestellt.

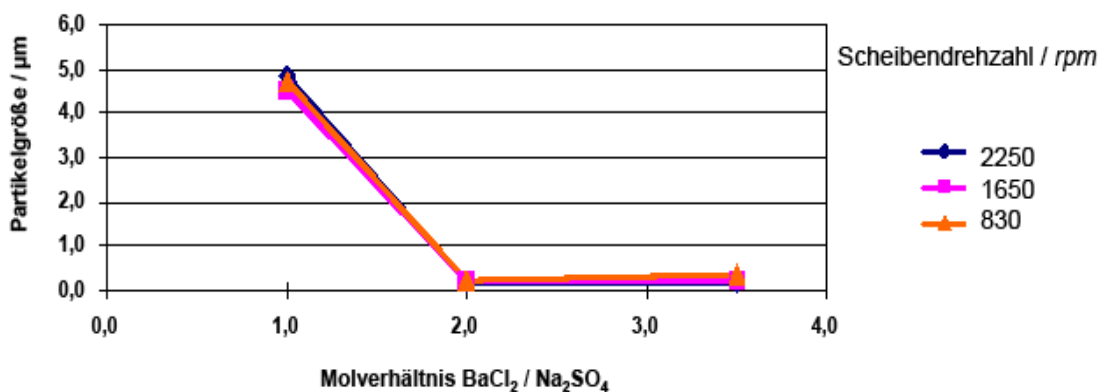


Diagramm 23: Partikelgröße der gefällten BaSO_4 -Partikel bei konstantem Dosierort, aber verschiedenen Scheibendrehzahlen und verschiedenen Molverhältnissen von $\text{BaCl}_2/\text{Na}_2\text{SO}_4$

Die Ergebnisse zeigen, dass die Scheibendrehzahl keinen Einfluss auf die Partikelgröße hat. Mit zunehmendem Molverhältnis von $\text{BaCl}_2/\text{Na}_2\text{SO}_4$ von eins bis zwei nahm die Partikelgröße deutlich ab. Mit weiter zunehmendem Molverhältnis von $\text{BaCl}_2/\text{Na}_2\text{SO}_4$ blieb die Partikelgröße fast konstant.

6.1.3 Einfluss der Probenalterung

Für diese Untersuchung wurde der Dosierort der Na_2SO_4 -Lösung auf 5 cm eingestellt und eine Scheibendrehzahl von 1650 rpm gewählt. Die BaCl_2 -Lösung (0,33 mol/L) und die Na_2SO_4 -Lösung (0,33 mol/L) wurden mit einem Molverhältnis von $\text{BaCl}_2/\text{Na}_2\text{SO}_4 = 1$ auf die Scheibe dosiert. Die vom SDR austretenden Suspensionen wurden nach einer Durchlaufzeit von 0,5 min, 10 min und 30 min gesammelt. Die Partikelgrößen der drei Proben wurden direkt nach dem Versuch, nach einem Tag, nach 35 Stunden und nach

sieben Tagen analysiert. Die Änderung der Partikelgröße wird in Diagramm 24 dargestellt. Die drei Proben, die nach verschiedenen Dosierungszeiten gesammelt wurden, haben nahezu gleiche Partikelgröße, was bedeutet, dass die Durchlaufzeit (hierbei 0,5 bis 30 min) keinen Einfluss auf die Partikelgröße hat. Die Eignung des SDR für die Fällung von Ba₂SO₄-Partikeln mit einer kontinuierlichen Betriebsweise wurde damit bewiesen.

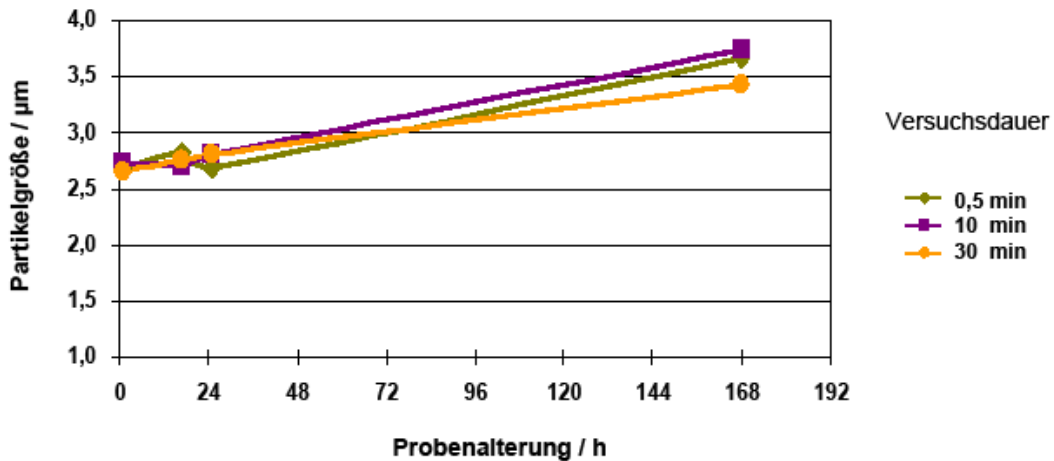


Diagramm 24: Partikelgröße nach unterschiedlicher Alterungszeit (ohne BaCl₂-Überschuss)

In Diagramm 24 kann bei der Änderung der Partikelgröße als Trend beobachtet werden, dass mit zunehmender Alterungszeit die Partikel wegen Agglomerationsvorgängen größer werden. Zum Vergleich wurde ein analoger Versuch mit einem BaCl₂-Überschuss von 3,57 durchgeführt, so dass die gefällten BaSO₄-Partikel kleiner werden (vgl. Diagramm 23). Das Analyseergebnis ist in Diagramm 25 dargestellt.

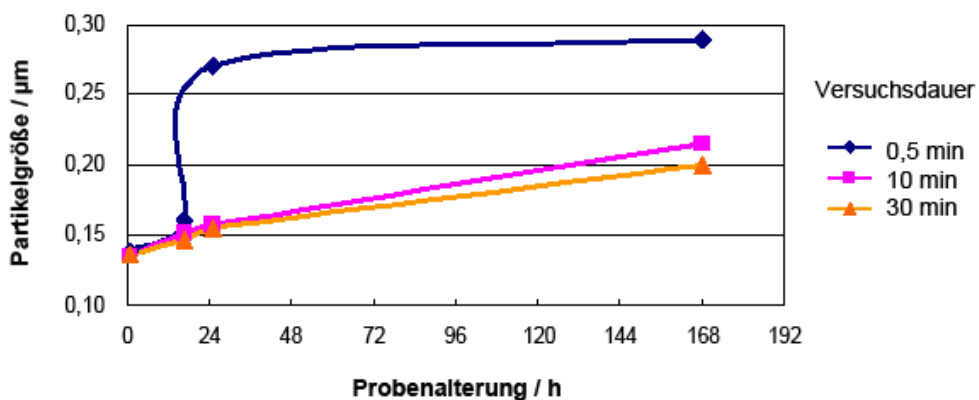


Diagramm 25: Partikelgröße nach verschiedener Alterungszeit (mit BaCl₂-Überschuss)

Die hier erhaltenen Partikeln sind deutlich kleiner als diejenigen, die ohne BaCl_2 -Überschuss erhalten wurden. Ebenso wie diese zeigen sie Alterungseffekte, was bedeutet, dass sie durch Agglomeration größer werden.^[91] Der nach ca. 24 Stunden beobachtete Alterungssprung einer Probe, die bereits nach 0,5 min Durchlaufzeit gezogen wurde, kann ohne weitere Untersuchungen noch nicht erklärt werden. Dies ist als ein Beleg dafür, dass die Partikelgröße unbedingt innerhalb einer bestimmten Zeit (< 24 h) zu bestimmen sind.

6.1.4 Morphologie der im SDR gefällten BaSO_4 -Partikeln

Beispielhaft zeigt Abb. 36 eine TEM-Aufnahme mit zwei Vergrößerungen (5000: 1 links und 100000:1 rechts) der mittels SDR gefällten BaSO_4 -Partikeln. Hierbei wurden folgende Versuchsparameter verwendet: BaCl_2 -Lösung (0,33 mol/L) mittig auf die Scheibe und mit einem Durchfluss von 2,5 mL/s; NaSO_4 -Lösung (0,33 mol/L) beim Dosierort vom 5 cm und mit einem Durchfluss von 2,5 mL/s; Scheibendrehzahl von 2250 rpm.

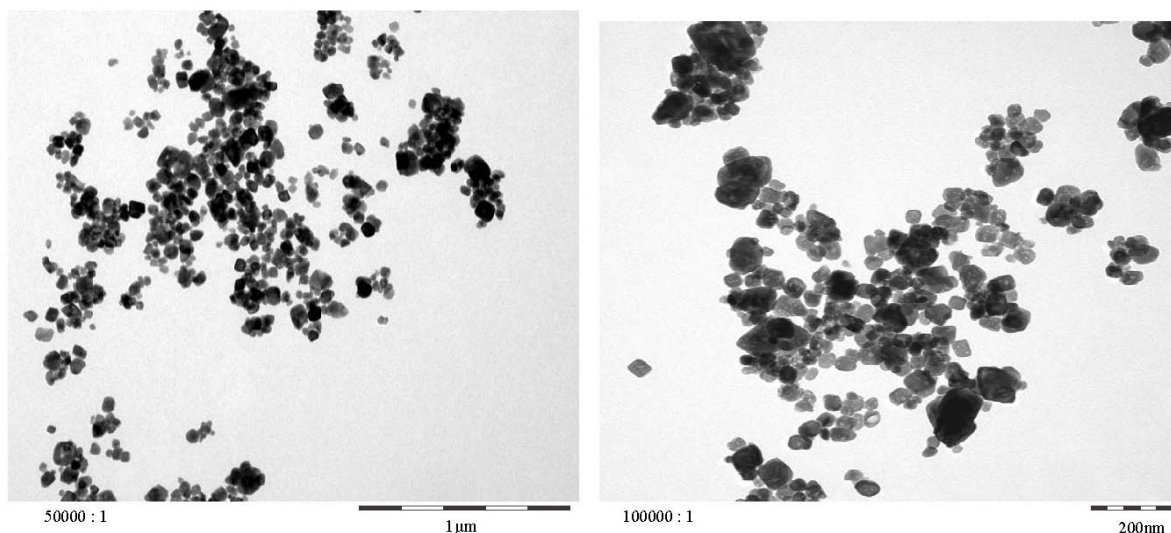


Abb. 36: TEM-Aufnahme der im SDR aufgefällten BaSO_4 -Partikel

Die TEM-Aufnahmen zeigen, dass die Partikelgrößen im Bereich unter 100 nm liegen. Gleichzeitig kann eine leichte Agglomerationsneigung beobachtet werden.

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass das kontinuierliche SDR-Verfahren für die Fällung von BaSO₄-Partikel geeignet ist. Leichte Anbackungen auf der SDR-Scheibe und –Wand wurden beobachtet, die aber mit Wasserspülungen leicht entfernt werden können. Für die Größe der ausgefällten Partikel spielt hierbei der Überschuss der BaCl₂-Lösung eine wichtige Rolle, während eine feste Aussage über den Einfluss anderer Versuchsparameter (z. B. wie Scheibendrehzahl, Durchfluss) auf die Partikelgröße nach diesen ersten Versuchen noch nicht getroffen werden konnte.

6.2 Herstellung von Nano-Silberpartikeln im SDR

Der Bedarf an engverteilten und regelmäßig-geformten Nano-Silberpartikeln in der Industrie hat stark zugenommen. Wichtigste Anwendungsgebiete sind z. B. leitfähige Tinten oder Dicht- und Klebstoffe für die Herstellungen verschiedener elektronischer Bauteile.^[94,95]

Feine und engverteilte Silberpartikel können durch Reduktion von Silberverbindungen in wässrigen oder organischen Medien hergestellt werden.^[96,97] Eine neu entwickelte Methode ist der sogenannte „Polyol-Prozess“, mit der feine, regelmäßigförmige Nanosilberpartikel in Ethylenglykol hergestellt wurden.^[98,99]

Im Rahmen dieser Arbeit wurde der Einsatz eines Polyols mit einem Molekulargewicht von 8000 als Reduktionsmedium für den Polyol-Prozess untersucht. Im Vergleich zu einem Polyol mit einem niedrigeren Molekulargewicht hat das hochmolekulare Polyol den Vorteil, anschließend direkt zur Polyurethanherstellung mit weiterer Formulierung zu Dicht- und Klebstoffen verwendet werden zu können. Solche Materialien können als Sanitärdichtstoffe oder Biozide direkt eingesetzt werden.

Für den Polyol-Prozess im SDR wurde die analoge Versuchsanlage zu Kapitel 4.5.1 verwendet. Silbernitrat wurde in Wasser (Gewichtsverhältnis 1:2) gelöst, mit dem Polyol

gemischt und anschließend mittig auf die SDR-Scheibe dosiert. Die aus dem SDR austretenden Proben wurden mittels UV-Vis-Spektroskopie analysiert. Das Ergebnis ist in Diagramm 26 dargestellt.

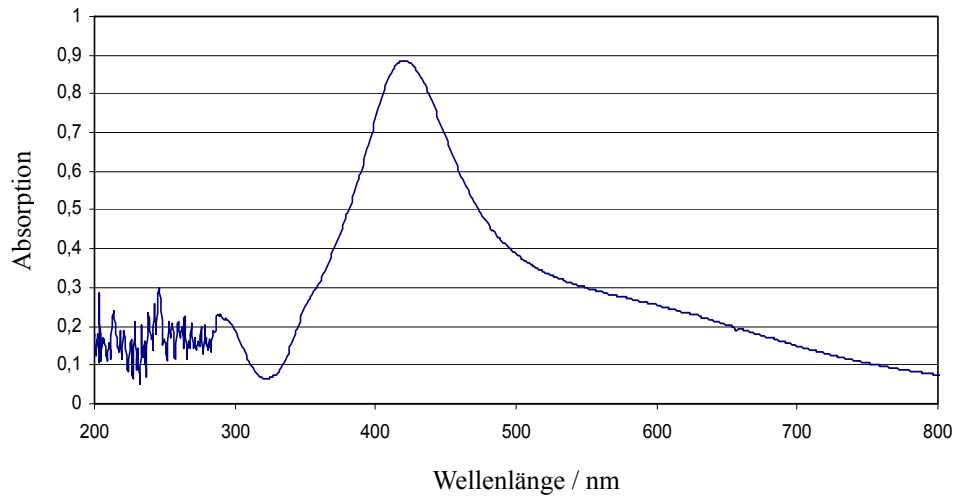


Diagramm 26: UV-Vis-Spektrum der silberverbindunghaltigen SDR-Probe

Das UV-Vis-Spektrum zeigt ein Absorptionssignal zwischen 400 und 500 nm, welches dem Absorptionssignal von metallischem Silber entspricht. Zur genaueren Analyse wurde die Lichtstreuung verwendet (Diagramm 27).

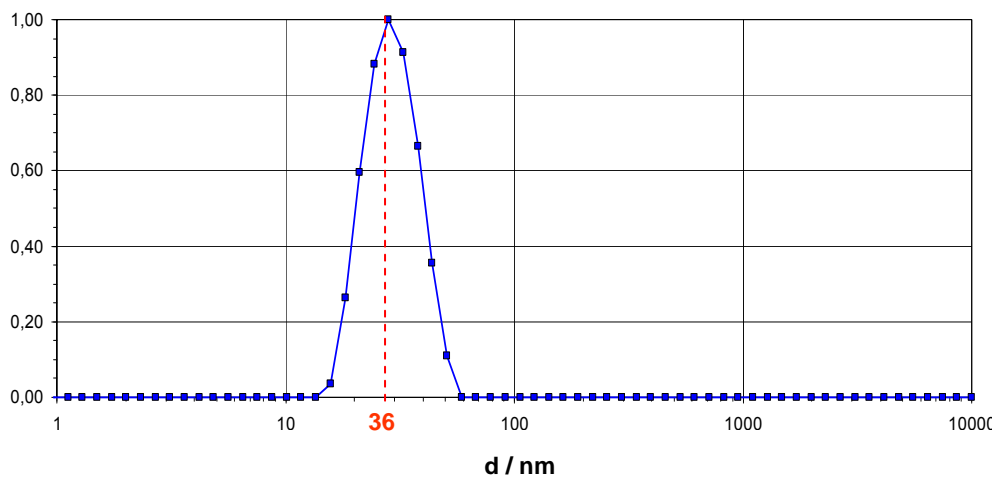


Diagramm 27: Partikelgrößenverteilung des metallischen Silbers in der SDR-Probe

Das Ergebnis zeigt eine enge Verteilung der Partikelgröße und einen durchschnittlichen Durchmesser von ca. 36 nm. Zur weiteren Charakterisierung dieser Silberpartikel wurde die SDR-Probe mittels TEM analysiert. Die TEM-Aufnahme ist in Abb. 37 dargestellt.

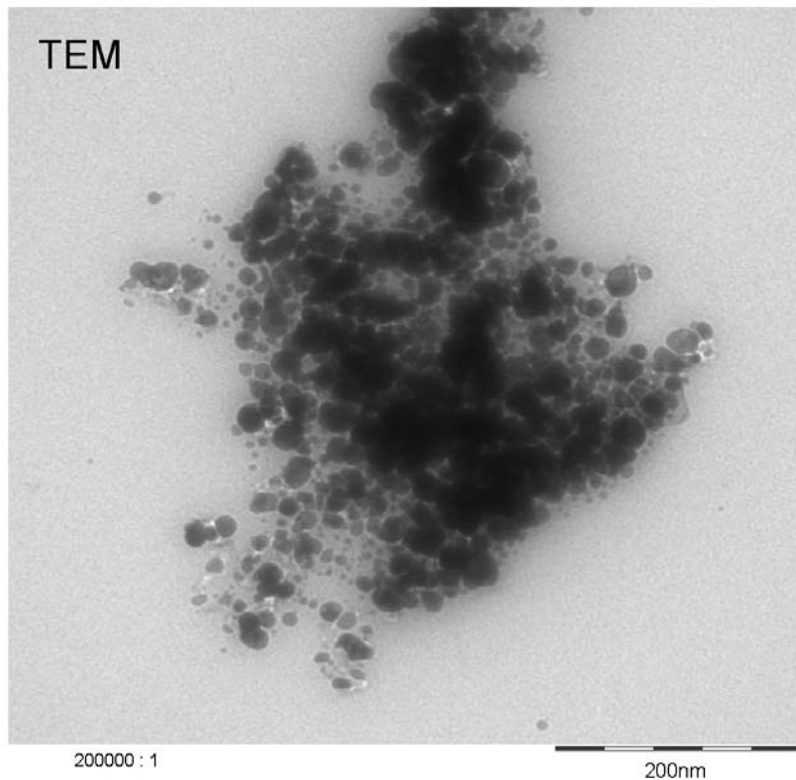


Abb. 28: TEM-Aufnahme der Nanosilberpartikel (SDR-Probe)

Abb. 37 zeigt runde Silberpartikel mit einem durchschnittlichen Durchmesser von unter 50 nm, welcher im Vergleich zu Nanosilberpartikeln, die nach dem klassischen Polyol-Prozess in niedermolekularen Polyolen hergestellt wurden (500 bis 1000 nm)^[98,99] kleiner ist. Zusätzlich wird eine leichte Agglomerationsneigung der Silberpartikel in Abb. 37 ersichtlich, welches in zukünftigen Arbeiten genauer untersucht werden soll.

Aus oben genannten Ergebnissen kann die Aussage getroffen werden, dass Nanosilberpartikel mit enger Partikelgrößeverteilung und runder Form in hochmolekularem Polyol mittels SDR hergestellt werden können.

Kapitel 7

Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen dieser Promotionsarbeit wurde die Möglichkeit evaluiert, den *Spinning Disk Reaktor* (*SDR*) als einen prozessintensivierenden, alternativen Reaktor für die Herstellungen von Polymeren und Partikeln zu verwenden.

Als Polymersystem wurde zunächst die Herstellung von PU-Präpolymeren untersucht. Hierzu wurden im *SDR* unterschiedliche Polyole bzw. Polyolmischungen mit verschiedenen Molekulargewichten mit sowohl aliphatischen als auch aromatischen Diisocyanaten umgesetzt. Bei diesen Umsetzungen konnte im kontinuierlichen Verfahren ein hoher Umsatz ($\geq 95\%$) erreicht werden, wobei jedoch die Geräteparameter Scheibentemperatur, Scheibendrehzahl und Dosierdurchfluss auf einzelne Eduktsysteme abgestimmt werden mussten. Zudem zeigte sich, dass je nach der Reaktivität des eingesetzten Diisocyanats und dem Molekulargewicht der verwendeten Polyole unterschiedliche Reaktionstemperaturen eingestellt werden mussten und meistens der Einsatz eines Katalysators nötig war, um die hohen Umsätze zu erreichen. Ein *Screening* der Katalysatoren führte zu dem Ergebnis, dass der traditionelle Einsatz von Zinn-Katalysatoren zu Herstellung von PU-Präpolymeren durch die Verwendung geeigneter Bismut-Verbindungen erfolgreich im *SDR*-Verfahren ersetzt werden kann.

Es zeigte sich zudem, dass sich der *SDR* dank seiner Funktionsweise auch für große Viskositätsbereiche eignet.

Als Erweiterung der PU-Präpolymer-Synthese konnte die kontinuierliche Herstellung der SPU-Präpolymere durch einen direkt sich anschließenden und ebenfalls kontinuierlichen *Endcapping*-Schritt realisiert werden. Bei diesem Verfahren wird das PU-Produkt nach dem Verlassen von dem *SDR* in einem Statischen Mischer mit verschiedenen

Aminosilanen als *Endcapper* umgesetzt.

Die hierbei erhaltenen PU- und SPU-Präpolymere wurden mit kommerziellen und Entwicklungsprodukten aus *Batch*-Prozessen verglichen und anschließend wurden die SPU-Präpolymere als Bindemittel in Dicht- und Klebstoffe formuliert. Ein Vergleich dieser formulierten Dicht- und Klebstoffe mit solchen, die Bindemittel aus dem *Batch*-Prozess enthielten, wurde ebenfalls durchgeführt.

Zusätzlich wurden die Berechnungen zum *SDR*-Prozess für die SPU-Herstellung im Hinblick auf Prozessparameter, z. B. Verweilzeit, Wärmeübertragung und Filmdicken angestellt, um anschließend eine theoretische Abschätzung eines *Scale-up* zu ermöglichen.

Als weiteres Polymerisationssystem wurde die UV-initiierte Lösungspolymerisation zur Herstellung eines Pfropfcopolymers aus Acrylsäure und Vinyloxypolyethylenglykol untersucht. In ersten Versuchen konnte gezeigt werden, dass der *SDR*-Prozess für UV-initiierte Polymerisation geeignet ist, da Umsätze von 74% erreicht werden konnten.

Die Eignung des *SDR* für die Herstellung von Partikeln wurde anhand zweier Testsysteme stichprobenartig gezeigt. Hierzu wurden zunächst die ersten Versuche zur Fällung von Bariumsulfat mittels *SDR* durchgeführt, was je nach Variation der Versuchsparameter zu Partikeln mit Durchmessern von 30 nm bis einige Millimeter führte.

Als zweites Testsystem wurden Untersuchungen zur Darstellung von fein verteilten Silberpartikeln ausgeführt. Es gelang hierbei mittels *SDR*, homogen verteilte Nano-Silberpartikeln mit einer durchschnittlichen Größe von 36 nm und einer engen Partikelgrößenverteilung in einem hochmolekularen Polyol herzustellen.

Ziel zukünftiger Arbeit wird die Evaluierung des *SDR*-Prozesses für die PU- und SPU-Herstellung in Hinblick auf *Scale-up* sein. Zusätzlich soll die kontinuierliche Produktionsweise über längere Zeiträume untersucht werden, um eine wirtschaftliche Alternative im Rahmen von *Prozess Intensification* zur Verfügung stellen zu können.

Durch Vorversuche zur UV-initiierten Polymerisation und zur Herstellung von Partikeln

im *SDR* sind die ersten Ergebnisse während dieser Arbeit geliefert worden. Um quantitative Aussagen über die allgemeine Befähigung des *SDR* für diese Bereiche zu erhalten, sind jedoch weitere Untersuchungen nötig. Dieses wird ebenfalls Ziel zukünftiger Arbeiten sein.

Kapitel 8

Experimenteller Teil

8.1 Geräte und Zubehör

8.1.1 Versuchsanlage

<i>Spinning Disk Reactor</i> (SDR)	Typ P202S Scheibendurchmesser: 20 cm <i>Triton, Newcastle, UK</i>									
Pumpen	<table border="0" style="width: 100%;"> <tr> <td></td> <td style="text-align: center;"><i>Micropump[®] G18</i></td> <td style="text-align: center;"><i>Liquiflo[®] 39F</i></td> </tr> <tr> <td>Durchfluss:</td> <td style="text-align: center;">0,14 bis 7,0 mL/s</td> <td style="text-align: center;">1,0 bis 7,0 mL/s</td> </tr> <tr> <td>Viskosität:</td> <td style="text-align: center;">0,2 bis 200 mPa·s</td> <td style="text-align: center;">100000 mPa·s</td> </tr> </table>		<i>Micropump[®] G18</i>	<i>Liquiflo[®] 39F</i>	Durchfluss:	0,14 bis 7,0 mL/s	1,0 bis 7,0 mL/s	Viskosität:	0,2 bis 200 mPa·s	100000 mPa·s
	<i>Micropump[®] G18</i>	<i>Liquiflo[®] 39F</i>								
Durchfluss:	0,14 bis 7,0 mL/s	1,0 bis 7,0 mL/s								
Viskosität:	0,2 bis 200 mPa·s	100000 mPa·s								
Temperierapparate	<table border="0" style="width: 100%;"> <tr> <td></td> <td style="text-align: center;"><i>Julabo[®] FP50-HE</i></td> <td style="text-align: center;"><i>Julabo[®] SE-6</i></td> </tr> <tr> <td>Arbeitstemperatur:</td> <td style="text-align: center;">-50 bis 200 °C</td> <td style="text-align: center;">20 bis 300 °C</td> </tr> <tr> <td>Temperierflüssigkeit:</td> <td style="text-align: center;"><i>Thermal H5S</i></td> <td style="text-align: center;"><i>Thermal H</i></td> </tr> </table>		<i>Julabo[®] FP50-HE</i>	<i>Julabo[®] SE-6</i>	Arbeitstemperatur:	-50 bis 200 °C	20 bis 300 °C	Temperierflüssigkeit:	<i>Thermal H5S</i>	<i>Thermal H</i>
	<i>Julabo[®] FP50-HE</i>	<i>Julabo[®] SE-6</i>								
Arbeitstemperatur:	-50 bis 200 °C	20 bis 300 °C								
Temperierflüssigkeit:	<i>Thermal H5S</i>	<i>Thermal H</i>								
UV-Lampe	<i>UV 400S</i> Leistung: 400 W Wellenlängenbereich: 280 – 400 nm <i>UV Light Technology, UK</i>									

8.1.2 Analysengeräte

Rotationsviskosimeter	<i>Visco Tester[®] 7R, Haake</i> Spindeln: R1 bis R7 Messbereich: 100 bis 200000 mPa·s Messtemperatur: ca. 22 °C
-----------------------	--

Titriergerät	<i>Dosimat[®] 725, Metrohm</i>
Gelpermeations- chromatographie (GPC)	Säulenofen: <i>Waters[®] 2695</i> UV-Detektor: <i>Waters[®] 2487</i> RI-Detektor: <i>Waters[®] 2410</i> Säulensätze: Vorsäule SDV 5 μ A 8 \times 50 mm, Trennsäule SDV 5 μ 10 ⁶ A 8 \times 300 mm, Trennsäule SDV 5 μ 1000 A 8 \times 300 mm, Trennsäule SDV 5 μ 100 A 8 \times 50 mm. Injektionsvolumen: 100 μ L Eluent: THF oder Acetonitril Flussgeschwindigkeit: 0,8 mL/min Kalibrierung: lineare Polypropylenglykolstandards (RI) lineare Polystyrolstandards (UV)
Gaschromatographie (GC)	Trennsäule: <i>OPTIMA[®] 1701</i> , 15m Temperaturen: Injektor: 125-160 °C Detektor: 250 °C Säule: 130-140 °C Trärgas: Helium Vordruck: 140 kPa Säurenströmung: ca. 6 mL/min Split: ca. 60 mL/min Brenngase: Wasserstoff: ca. 35 mL/min Luft: ca. 400 mL/min Injektion: ca. 1 μ L Interner Standard: Tetradecan
Lichtstreuung	<i>Mastersizer[®] 2000, Malvern</i> Dispergierphase: Wasser, Isopropanol Messbereich: 0,02 bis 2000 μ m
UV-Vis Spektrum	<i>Specord[®] 205, Analytik Jena</i> Lichtquelle: Halogenlampe und Deuteriumlampe Messbereich: 190 bis 1100 nm
Transmissions- elektronenmikroskopie (TEM)	<i>Philips[®] CM120</i> Untersuchungsmethode: <i>Field Emission Incorporation</i> Beschleunigungsspannung: 120 kV

8.2 Chemikalienliste

Polyole

Chemische Bezeichnung	Molekulargewicht
Polypropylenetherpolyol	2000
Polypropylenetherpolyol	3000
Polypropylenetherpolyol	4000
Polypropylenetherpolyol	6000
Polypropylenetherpolyol	8000
Polypropylenetherpolyol	12000

Diisocyanate

Chemische Bezeichnung	Molekulargewicht
Isophorondiisocyanat	222,29
Toluoldiisocyanat	174,16
Diphenylmethandiisocyanat	250,26

Katalysatoren

Chemische Bezeichnung	KT-Nr.	Hersteller
Bismuth(III)-trifluoromethansulfonat	8	<i>Aldrich</i>
Bismut(III)-acetat	9	<i>Aldrich</i>
Bismut(III)-octoat	3	<i>Aldrich</i>
Bismut(III)-neodecanoat	4	<i>Aldrich</i>
Dibutylzinndilaurat (DBTL)	1	<i>Merck</i>
Hafnium-di- <i>n</i> -butoxid(bis-2,4-pentanedionat)	6	<i>Aldrich</i>
1,4-Diazabicyclo[2,2,2]octan (DABCO)	7	<i>Aldrich</i>
Zirconiumtetrapropanolat	5	<i>DuPont</i>
Zirconium-2,4-pentandionat	2	<i>DuPont</i>

Endcapper und Stabilisatoren

Chemische Bezeichnung	Molekulargewicht
<i>N</i> -[3-(Trimethoxy)propyl]butylamin	221
(3-Aminopropyl)trimethoxysilan	179
Vinyltrimethoxysilan	235
<i>p</i> -Toluolsulfonylisocyanat	197

Monomere und Initiatoren

Markenname	Chemische Bezeichnung	Hersteller	Molekulargewicht
-	Acrylsäure	<i>Aldrich</i>	72,06
-	<i>n</i> -Butylacrylat	<i>BASF</i>	128,17
-	Vinyloxypolyethylenglykol	-	1100
-	Natriumdodecylsulfat	<i>Fluka</i>	288,38
<i>Lucirin</i> [®] <i>TPO</i>	Diphenyl(2,4,6-trimethylbenzoyl)-phosphinoxid	<i>BASF</i>	347,97
<i>Irgacure</i> [®] <i>500</i>	1-Hydroxycyclohexylphenylketon/ Benzophenon (50/50 %)	<i>Ciba</i>	-
<i>V-50</i>	2,2'-Azobis(2-amidinopropan)- Dihydrochlorid	<i>Wako</i>	271,19

Chemikalien für Fällungsversuche

Chemische Bezeichnung	Hersteller	Molekulargewicht
Bariumchlorid	<i>Aldrich</i>	244,28
Natriumsulfat	<i>Aldrich</i>	142,04
Silbernitrat	<i>Aldrich</i>	169,87

8.3 Allgemeine Versuchsvorschriften**8.3.1 Herstellung der Polyurethane mit dem SDR**

Die *SDR*-Wand wird mittels eines Kryostaten auf 0 °C temperiert. Die Scheibe wird mittels eines Thermostaten bis zur Reaktionstemperatur (100 bis 240 °C) aufgeheizt und bei dieser konstant gehalten. Die Rohstoffe (Diisocyanat, Polyol bzw. Polyolmischung mit bzw. ohne Katalysatoren) werden nach entsprechenden Rezepturen in einem Vorlagebehälter gemischt und durch den *SDR*-Deckel mittig auf die Scheibe dosiert. Der Durchfluss dieser Dosierung liegt zwischen 1 und 7 mL/s. Die rotierende *SDR*-Scheibe hat Geschwindigkeiten zwischen 200 und 2500 *rpm*. Die vom *SDR* austretenden Produkte (ca. 200 g) werden gesammelt. Nach dem Versuch werden alle Schläuche, Pumpen und der *SDR* zur Reinigung mit Polyol gespült.

8.3.2 Herstellung der silylierten Polyurethane mit dem SDR

Analog dem Verfahren in Kapitel 8.3.1 werden Polyurethan-Produkte hergestellt, die kontinuierlich weiter zu einem Statischen Mischer gefördert werden. Zu dem Statischen Mischer wird gleichzeitig eine Mischung von *Endcapper* und Stabilisatoren mit entsprechender Menge bei bestimmtem Dosierdurchfluss gepumpt. Die von dem Statischen Mischer austretenden Produkte (ca. 200 g) werden gesammelt. Nach dem Versuch werden alle Schläuche, Pumpen und der SDR zur Reinigung mit Polyol gespült.

8.3.3 UV-initiierte Emulsionspolymerisation mit dem SDR

Eine Emulsion aus *n*-Butylacrylat, Emulgator (SDS) und Initiator (Lucirin TPO) wird in einem Vorlagebehälter hergestellt und durch den SDR-Deckel mittig auf die Scheibe dosiert. Der Durchfluss dieser Dosierung liegt zwischen 1 und 7 mL/s. Die SDR-Scheibe dreht sich mit Geschwindigkeiten zwischen 200 und 800 rpm. Der sich auf der rotierenden Scheibe bildende dünne Film wird mit UV-Licht (Wellenlänge zwischen 280 und 400 nm) bestrahlt. Die vom SDR austretende Emulsion wird gesammelt. Nach dem Versuch werden alle Schläuche, Pumpen und der SDR zur Reinigung mit Ethanol gespült.

8.3.4 UV-initiierte Lösungspolymerisation mit dem SDR

Eine Monomerlösung aus Acrylsäure, Vinyloxybutylpolyethylenglykol, Wasser und einem Initiator (*Irgacure 500*) wird in einem Vorlagebehälter hergestellt und durch den SDR-Deckel mittig auf die Scheibe dosiert. Der Durchfluss dieser Dosierung liegt zwischen 1 und 7 mL/s. Die SDR-Scheibe rotiert mit Geschwindigkeiten zwischen 200 und 400 rpm. Der sich auf der rotierenden Scheibe bildende dünne Film wird mit UV-Licht (Wellenlänge zwischen 280 und 400 nm) bestrahlt. Die vom SDR austretende Lösung wird gesammelt. Dieser Vorgang wird mehrfach wiederholt und nach jedem Durchlauf wird eine Probe (ca. 100 g) zu Analytizwecken gesammelt. Nach dem Versuch werden alle Schläuche, Pumpen und der SDR zur Reinigung mit Wasser gespült.

8.3.5 Herstellung von Nano-Silberpartikeln im SDR

Silbernitrat wird in VE-Wasser gelöst und anschließend mit einem Polyol gemischt. Diese Mischung wird mit bestimmtem Durchfluss mittig auf die Scheibe dosiert. Die Scheibentemperatur wird zwischen 120 und 200 °C eingestellt. Die Scheibe rotiert mit Drehzahlen zwischen 200 und 1000 *rpm*. Nach dem Versuch werden alle Schläuche, Pumpen und der SDR zur Reinigung mit Polyol gespült.

8.3.6 Fällung von Ba₂SO₄-Partikeln im SDR

Eine BaCl₂-Lösung wird mittig auf die Scheibe mit bestimmtem Durchfluss zwischen 0,7 und 2,5 mL/s bei Raumtemperatur dosiert. Gleichzeitig wird eine Na₂SO₄-Lösung mit unterschiedlichen radialen Entfernungen vom Mittelpunkt (3, 5, 8 cm) auf die Scheibe mit entsprechendem Durchfluss ebenfalls bei Raumtemperatur dosiert. Die Scheibe rotiert mit Drehzahlen zwischen 200 und 2500 *rpm*. Die vom SDR austretenden Suspensionen (ca. 100 g) werden gesammelt.

8.4 Allgemeine Analytikvorschriften

8.4.1 Viskositätsmessung

Die Bestimmung der Viskositäten der Polyurethane bzw. der silylierten Polyurethane erfolgt mittels eines *Brookfield* Rotationsviskosimeters. Alle Proben werden bei Raumtemperatur (ca. 22 °C) gemessen. Während der Bestimmung sollte die Belastung der Spindel zwischen 10 und 90 % liegen.

8.4.2 Farbindikator-Titration

Der NCO-Gehalt der Polyurethan-Produkte wird mittels einer Farbindikator-Titration bestimmt. Eine genau abgewogene Menge der Probe wird in Toluol (ca. 30 mL) unter

Rühren gelöst. Zu dieser Lösung wird eine Di-*n*-butylaminlösung (0,2 mol/L in Toluol, 10 mL) dosiert. Danach wird diese Lösung mit Isopropanol (80 mL) verdünnt und mit Bromphenolblau-Indikator (0,05 Gew.-% in Propanol) versetzt. Diese Mischung wird mit Salzsäure (0,1 mol/L in H₂O) bis zum Farbumschlag titriert. Der NCO-Gehalt der Probe kann mit folgender Gleichung berechnet werden.

$$\text{NCO}(\%) = \frac{(V_{\text{Blind}} - V_{\text{Titration}})_{\text{HCl}} \cdot C_{\text{HCl}} \cdot M_{\text{W-NCO}}}{m_{\text{PU}} \cdot 1000} \cdot 100$$

mit

NCO (%)	Restgehalt der NCO-Gruppe in Gewichtprozent
V _{Blind}	Verbrauch der Salzsäurelösung bei der Titration ohne Probe
V _{Titration}	Verbrauch der Salzsäurelösung bei der Titration mit Probe
C _{HCl}	Konzentration der Salzsäurelösung
M _{W-NCO}	Molekulargewicht der NCO-Gruppe
m _{PU}	Gewicht der PU-Probe

Der Umsatz der Polyurethan-Herstellung wird mittels folgender Gleichung definiert:

$$\text{Umsatz}(\%) = \frac{\text{NCO}(\%)_{\text{Theorie-Anfang}} - \text{NCO}(\%)_{\text{Titration}}}{\text{NCO}(\%)_{\text{Theorie-Anfang}} - \text{NCO}(\%)_{\text{Theorie-Ende}}} \cdot 100$$

Mit

NCO(%) _{Titration}	titerierter Restgehalt der NCO-Gruppe nach der Reaktion
NCO(%) _{Theorie-Anfang}	theoretischer Restgehalt der NCO-Gruppe vor der Reaktion
NCO(%) _{Theorie-Ende}	theoretischer Restgehalt der NCO-Gruppe nach der Reaktion

Wenn

$$\frac{\text{NCO}(\%)_{\text{Titration}}}{\text{NCO}(\%)_{\text{Theorie-Ende}}} = 1,$$

wird der Umsatz gleich 100% angenommen und das bedeutet, dass die Reaktion zwischen Polyol und Diisocyanat vollständig abgelaufen ist und alle Monomere reagiert haben.

8.4.3 Partikelgrößenmessung

Die Partikelgröße der BaSO₄-Proben wird mittels Lichtstreuung (*Mastersizer*[®]2000) mit folgenden Messparametern: Rotlicht bei 633 nm: Brechungsindex 1,665 und Absorptionsindex 0,029; Blaulicht bei 466 nm: Brechungsindex 1,621 und Absorptionsindex 0,032 bestimmt werden.

Die aus der Fällung erhaltenen Suspensionen werden zunächst 5 min gerührt, dann in VE-Wasser aufgenommen und vermessen. Jede Probe wird dreifach gemessen.

Literaturverzeichnis

- [1] Agricola, G. *De Re Metallica Libri XII* J. Froben and N. Episopus; Basel: **1556**, S. 335.
- [2] Stankiewicz, A.; Moulijn, J. A. *Re-Engineering The Chemical Processing Plant*, Marcel Dekker, Inc.; New York, Basel: **2004**, S. 1-32.
- [3] Stankiewicz, A. *Process Intensification in Europe*; In *PI Workshop*; DECHEMA: **2006**.
- [4] Ramshaw, C. *The Chemical Engineer* **1983**, 13.
- [5] Stankiewicz, A.; Smits, H. A. *Selective Liquid Phase Hydrogenation of Styrene and 1-Octene Mixtures in a Monolithic Reactor*; In *1st International Conference on Process Intensification for the Chemical Industry*; Antwerp, Belgium: **1995**.
- [6] Bisschops, M. A. T.; van der Wielen, L. A. M. *Centrifugal adsorption technology for the removal of volatile organic compounds from water*; In *2nd International Conference on Process Intensification for the Chemical Industry*; Antwerp, Belgium: **1997**.
- [7] Thonon, B. *Design Method for Plate Evaporators and Condensers*; In *1st International Conference on Process Intensification for the Chemical Industry*; Antwerp, Belgium: **1995**.
- [8] Ehrfeld, W.; Hessel, V. *Microreactors*, Wiley-VCH Verlag GmbH; Weinheim: **2000**, S. 1-40.
- [9] Zheng, C.; Guo, K. *Industrial Practice of Highgravitec in Water Deaeration*; In *2nd International Conference on Process Intensification for the Chemical Industry*; Antwerp, Belgium: **1997**.
- [10] Tonkovich, A. L. Y.; Call, C. J. *AIChE Symp.* **1996**, 92, 119.
- [11] Quiram, D. J.; Jensen, K. F. *Integrated Microchemical Systems: Oppotunities for Process Design*; In *Foundations of Computer-Aided Process Design*; Breckenridge, Colorado: **2000**.

- [12] Siirola, J. J. *An Industrial Perspective on Process Synthesis*; In *Fundations of Computer-Aided Process Design*; Snowmass, Colorado: **1995**.
- [13] Meili, A. *Practical process intensification shown with the example of a hydrogen peroxide distillation system*; In *2nd International Conference on Process Intensification for the Chemical Industry*; Antwerp, Belgium: **1997**.
- [14] Trent, D.; Tirtowidjojo, D. *Commercial operation of a rotating packed bed and other applications of RPB technology*; In *4th International Conference on Process Intensification for the Chemical Industry*; Brugge, Belgium: **2001**.
- [15] Chisti, Y.; Moo-Young, M. *Trans. IChernE* **1996**, 74, 575.
- [16] Hamilton, G. E.; Morton, P. *Biotechnol. Bioeng.* **1999**, 64, 310.
- [17] Stewart, G. G. *Eur. Brew. Conv.* **2000**, 28, 94.
- [18] Laird, T. *Org. Process Res. Dev.* **2001**, 5.
- [19] Stankiewicz, A. *Sustainability, Catalysis and Process Intensification*; In *Aspect kick-off Symposium*; Ede, Netherland: **2003**.
- [20] Ramshaw, C. *Green Chem.* **1999**, 15.
- [21] Hendershot, D. C. *Chem. Eng. Prog.* **2000**, 96, 35.
- [22] Ramshaw, C. *The Desktop Fine Chemical Process*; In *TG Lustrum Congress 2000*; Delft: **2000**.
- [23] Stankiewicz, A.; Moulijn, J. A. *Chem. Eng. Prog.* **2000**, 96, 22.
- [24] BHR Group <http://www.bhrgroup.co.uk/pi/index.htm>; **2003**.
- [25] Keil, F. J. *Modeling of Process Intensification*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA; Weinheim: **2007**, S. 1-8.
- [26] Matros, Y. S.; Bunimovich, G. A. *Catal. Rev.-Sci. Eng.* **1996**, 38, 1.
- [27] Stadig, W. P. *Chem. Proc.* **1987**, 50, 27.
- [28] Cascaval, D.; Oniscu, C. *Biochem. Eng. J.* **2001**, 7, 171.
- [29] Safarik, D. J.; Eldridge, R. B. *Ind, Eng. Chern. Res.* **1998**, 37, 2571.

- [30] Dünnebier, G.; Fricke, J. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2000**, *39*, 2290.
- [31] Herbsthofer, R.; Bart, H. J. *Chem. Ing. Tech.* **2001**, *72*, 56.
- [32] Sirkar, K. K.; Shanbhag, P. V. *Ind. Ing. Chem. Res.* **1999**, *38*, 3715.
- [33] Ebrahimi-Moshkabad, M.; Winterbottom, J. M. *Catal. Today* **1999**, *48*, 347.
- [34] Mason, T. J. *Practical Sonochemistry: Power Ultrasound Uses and Applications*, 2nd ed.: **2002**, S. 140-146.
- [35] Weatherley, L. R. *Heat Recovery Systems & CHP* **1993**, *13*, 515.
- [36] Pohlmann, B.; Scharf, H. D. *Sol. Energy* **1997**, *61*, 159.
- [37] Peill, N. J.; Hoffmann, M. R. *J. Sol. Energy Eng.* **1997**, *119*, 229.
- [38] Sattler, C.; Müller, F. J. *J. Phys.* **1999**, *4*, 723.
- [39] Gabriel, C.; Gabriel, S. *Chem. Soc. Rev.* **1998**, *27*, 213.
- [40] Gedye, R. N.; Smith, F. E. *Can. J. Chem.* **1988**, *66*, 17.
- [41] Czernichowski, A.; Polaczek, J.; In *11th International Symposium on Plasma Chemistry*; Loughborough: **1993**.
- [42] Burlicaa, R.; Kirkpatrick, M. J. *J. Electrostatics* **2006**, *64*, 35.
- [43] Zwijnenburg, A.; Stankiewicz, A. *Chem. Eng. Prog.* **1998**, *94*, 39.
- [44] Silveston, P. L. *Composition Modulation in Catalytic Reactors*, Gordon & Breach Amsterdam: **1998**, S.1-47.
- [45] Boelhouwer, J. G.; Pieper, H. W. *Chem. Eng. Sci.* **2001**, *58*, 2605.
- [46] Han, C.; Stephanopoulos, G. *AIChE Symp. Ser.* **2000**, *96*, 148.
- [47] Johns, W. R. *Chem. Eng. Prog.* **2000**, *97*, 329.
- [48] JLS International <http://www.jlsintl.com/samhwa/samhwa.html>; **2007**.
- [49] Sulzer Chemtech <http://www.sulzerchemtech.com>; **2007**.

- [50] Kowabki, R. C. *Reactive Extrusion: Principles and Practice*; M. Xanthose ed.; Hanser: Munich, **1992**, S. 7-8.
- [51] Stringaro, J. P.; Collins, P. *Open Cross-flow-Channel Catalysts and Catalyst Supports*, Marcel Dekker; New York: **1998**, S. 393-416
- [52] Nagaoka International Corporation
<http://www.nagaokajapan.co.jp/eng/file/pdf/xpack.pdf>; **2000**.
- [53] Kapteijn, F.; Heizwolf, J. J. *CATTECH* **1999**, 3, 24.
- [54] Stankiewicz, A. *Chem. Eng. Sci.* **2001**, 56, 359.
- [55] Phillips, C. H. *Development of a novel compact chemical reactor heat exchanger*; In *BHR Group Conference Series*; London: **1999**.
- [56] Jäckel, K. P. *DECHEMA Monographs* **1995**, 132, 29.
- [57] Institut für Mikrotechnik Mainz http://www.imm-mainz.de/seiten/de/u_050113022521_1255.php; **2007**.
- [58] Chen, J.; Wang, Y. *Synthesis of nano-particles of CaCO₃ in a novel reactor*; In *2nd International Conference on Process Intensification for the Chemical Industry*; Antwerp, Belgium: **1997**.
- [59] Ramshaw, C. *The Chemical Engineer* **1985**, 416, 30.
- [60] Leppkes, R. *Polyurethane - Werkstoff mit vielen Gesichtern*, 5 ed., Verlag Moderne Industrie: **2003**, S.1-36.
- [61] Randall, D.; Lee, S. *The Polyurethanes Book*, John Wiley&Sons, Ltd.: **2002**, S. 1-126.
- [62] Janda, R. *Kunststoffverbundsysteme*, VCH Verlagsgesellschaft mbH; Weinheim: **1990**, S. 287.
- [63] Habenicht, G. *Kleben-erfolgreich und fehlerfrei*, 4th ed., Vieweg&Sohn Verlag; Wiesbaden: **2006**, S. 29-34.
- [64] Pröbster, M. *Moderne Industriedichtstoffe*, Vulkan-Verlag GmbH; Essen: **2006**, S. 60-83.

- [65] Lemmerz, R. *Silan-terminierte Polyurethane als Bindemittel für Klebstoffe im Baubereich*; In *2nd European Congress on Adhesives and Sealants Raw Materials 2001*.
- [66] Mack, H. *Silanvernetzende Polyurethane: Technologietrends*; In *2nd European Congress on Adhesives and Sealants Raw Materials 2001*.
- [67] Ku, P. L. *Adv. Polym. Technol.* **1988**, 8, 177.
- [68] Doyle, C. D. *Anal. Chem.* **1961**, 33, 77.
- [69] Atkins, P.; Beran, W., VCH Verlagsgesellschaft GmbH; Weinheim: **1998**, S.478-484.
- [70] Stankiewicz, A. *Process Intensification*; In *Innovative Technologies for Increased Profitability and Sustainable Manufacturing in Chemical Related Industries*; Delft: **2005**.
- [71] Jachuck, R. J. J. WO 2003008460 (Protensive Limited) **2003**; *Chem. Abstr.*: 2003:76823.
- [72] Myers, T. G.; Charpin, J. P. F. *Int. J. of Non-Lin. Mech.* **2001**, 36, 629.
- [73] Emslie, A. G. *J. Appl. Phys.* **1958**, 29, 858.
- [74] Aoune, A.; Ramshaw, C. *Int. J. Heat Mass Transfer* **1999**, 42, 2543.
- [75] Albright, L. F. *Encyclopedia of Chemical Processing and Design: Polymerisation*; Vol. 39, Marcel Dekker Inc; New York: **1992**, S. 281-318.
- [76] Beitz, W.; Grote, K.-H. *Taschenbuch für den Maschinenbau*, 20 ed., Springer-Verlag; Berlin, Heidelberg, New York: **2001**, S.36-57.
- [77] Blank, W. J.; He, Z. A. *Prog. Org. Coat.* **1999**, 35, 19.
- [78] Norm DIN EN 204 **2001**: Klassifizierungssystem von thermoplastische Holzklebstoffe für nichttragende Anwendungen.
- [79] Prüfvorschrift WaTT 91 **1999**: Ein Prüfverfahren für die Wärmebeständigkeit.
- [80] Norm DIN 53505 **2000**: Prüfung von Kautschuk und Elastomeren: Härteprüfung nach Shore A und Shore D.
- [81] Norm DIN 53504 **1994**: Prüfung von Kautschuk und Elastomeren: Bestimmung von Reißfestigkeit, Zugfestigkeit, Reißdehnung und Spannungswerten im Zugversuch.

- [82] Beek, W. J. *Transport Phenomena*, 2nd ed., Wiley-VCH Verlag GmbH; Weihheim: **2000**, S.200-224.
- [83] Burns, J. R.; Henderson, I. GB 2416316 (Protensive Limited) **2004**; *Chem. Abstr.*: 2004:69617.
- [84] Ram, A. *Fundamentals of Polymer Engineering*, Plenum Press; NewYork, London, Moscow: **1997**, S. 1-30.
- [85] Sun, S. F. *Physical Chemistry of Macromolecules*, 2nd ed., John Wiley&Sons, Inc.; Hoboken, New Jersey: **2004**, S. 19-24.
- [86] Baikerikar, K. K.; Scranton, A. B. *Polymer* **2000**, 42, 431.
- [87] Belfield, K. D.; Crivello, J. V. *Photoinitiated Polymerization*; Vol. 847, American Chemical Society; Washington, DC: **2003**.
- [88] Boodhoo, K. V. K.; Dunk, W. A. E.; Jassim, M. S. *J. Appl. Polymer Sci.* **2004**, 91, 2079.
- [89] Johnstone, J. C. *Process Intensification: Thin Film Spinning Disc Reactor for Controlled Continous Photo-Polymerisation of Acrylates*; In PhD Thesis; University of Newcastle upon Tyne, **2000**
- [90] Capek, I. *Macromol. Report.* **1996**, A33, 209.
- [91] Manth, T. *Zum Einfluss der Hydrodynamik in der Fällungskristallisation*; In PhD Thesis; Rheinisch-Westfälische Technische Hochschule Aachen, **1996**.
- [92] Anantachoke, N.; Makha, M. *J.Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 13847.
- [93] Jachuck, R. J. J.; Cook, S. GB 2377661 (Gravey Smith Nehrbass & Doody LLC) **2003**; *Chem. Abstr.*: 2003: 58845.
- [94] Larry, J. R.; Reosenberg, R. M.; Uhler, R. G. *Trans. Compom. Hybrids Manuf. Technol.* **1980**, CHMT-3, 211.
- [95] Fisher, G. *Ceram. Ind.* **1983**, 120, 80.
- [96] Hamada, S.; Kudo, Y.; Ichikawa, S. *Colloid Polym. Sci.* **1991**, 269, 187.
- [97] Fisher, G.; Heller, A.; Dube, G. *Mater. Res. Bull.* **1989**, 24, 1271.

- [98] Fievet, F.; Lagier, J. P.; Figlarz, M. *MRS Bull.* **1989**, 29.
- [99] Ducamp-Sanguesa, C.; Herrera-Urbina, R. *J. Solid State Chem.* **1992**, 100, 272.

Anhang

A.1 Tabellen zur Polyurethanherstellung

Zu Kapitel 4.5.1.1, Diagramm 1 und Diagramm 2

Tabelle A.1 1: Polyurethanherstellung ohne Katalysator im *SDR*-Prozess (Polyol 4000 mit IPDI, Durchfluss von 2 mL/s, Scheibentemperatur von 150 bis 240 °C, Drehzahl bei 500 rpm)

Scheibentemperatur / °C	Umsatz / %	Viskosität / mPa·s
150	1,0	1010
160	1,5	1010
170	3,1	1030
180	4,6	1080
190	5,2	1060
200	5,6	1090
210	5,6	1090
220	26,8	1040
230	25,4	1040
240	24,2	1030

Tabelle A.1 2: Polyurethanherstellung ohne Katalysator im *SDR*-Prozess (Polyol 4000 mit IPDI, Durchfluss von 2 mL/s, Scheibentemperatur von 150 bis 240 °C, Drehzahl bei 750 rpm)

Scheibentemperatur / °C	Umsatz / %	Viskosität / mPa·s
150	4,6	1000
160	3,0	1000
170	5,9	1000
180	4,6	990
190	8,2	990
200	11,1	1010
210	11,9	1040
220	13,1	1030
230	18,7	1040

Tabelle A.1 3: Polyurethanherstellung ohne Katalysator im *SDR*-Prozess (Polyol 4000 mit IPDI, Durchfluss von 2 mL/s, Scheibentemperatur von 150 bis 240 °C, Drehzahl bei 1000 rpm)

Scheibentemperatur / °C	Umsatz / %	Viskosität / mPa·s
150	7,0	1000
155	6,3	1020
160	5,5	1020
165	5,5	1020
170	8,5	1060
175	8,5	1030
180	10,4	1030
185	14,5	1040
190	18,4	1050
200	13,8	1030
210	13,3	1020
220	15,3	1030
230	18,8	1050
240	18,8	1060

A.2 Tabellen zur UV-initiierten Polymerisation

Zu Kapitel 5.3, Diagramm 17

Tabelle A.2 1: UV-initiierte Polymerisation von *n*-Butylacrylat im *SDR* (*n*-Butylacrylat (600 g), Wasser (900g), Emulgator (SDS, 3 g), Initiator (Lucirin TPO, 1,5 g), Drehzahl bei 500 rpm)

Durchfluss / mL/s	Umsatz / %
1	37,7
2	38,4
3	81,4
4	52,3
5	36,4

Zu Kapitel 5.4, Diagramm 20

Tabelle A.2 2: UV-initiierte Polymerisation des Pfropfcopolymers aus Vinyloxypolyethylenglykol, Acrylsäure und Initiator *Irgacure 500* (Durchfluss von 1 mL/s, Drehzahl bei 400 rpm)

Durchlaufzahl	Umsatz / %	Molekulargewicht / g/mol	Polydispersität
1	31	37959	-
2	66	59772	1,67
3	71	61968	1,70
4	73	64528	1,71
5	74	63452	1,80

Zu Kapitel 5.4, Diagramm 21

Tabelle A.2 3: UV-initiierte Polymerisation des Pfropfcopolymers aus Vinyloxypolyethylenglykol, Acrylsäure und Initiator *Irgacure 500* mit stufenweiser Zugabe von Acrylsäure (Durchfluss von 1 mL/s, Drehzahl bei 400 rpm)

Durchlaufzahl	Umsatz / %	Molekulargewicht / g/mol	Polydispersität
1	12	20000	2,24
2	30	20653	2,16
3	46	21570	2,14
4	61	22310	2,18
5	64	20917	2,19

A.3 Tabellen zur Partikelherstellung

Zu Kapitel 6.1.1, Diagramm 22

Tabelle A.3 1-A: Fällung von BaSO₄-Partikeln bei verschiedenen Dosierorten der Na₂SO₄-Lösung (c(BaCl₂) = 0,33 mol/L in Wasser, c(Na₂SO₄) = 0,33 mol/L in Wasser, Drehzahl bei 2500 rpm, Dosierort der Na₂SO₄-Lösung bei 3 cm Abstand)

Durchfluss / mL/s		mittlere Partikelgröße D [4,3] / μm
BaCl ₂ -Lösung	Na ₂ SO ₄ -Lösung	
2,50	2,50	4,692
2,50	1,25	2,740
2,50	0,70	3,799
1,25	0,70	1,068

Tabelle A.3 2-B: Fällung von BaSO₄-Partikeln bei verschiedenen Dosierorten der Na₂SO₄-Lösung (c(BaCl₂) = 0,33 mol/L in Wasser, c(Na₂SO₄) = 0,33 mol/L in Wasser, Drehzahl bei 2500 rpm, Dosierort der Na₂SO₄-Lösung bei 5 cm Abstand)

Durchfluss / mL/s		mittlere Partikelgröße D [4,3] / μm
BaCl ₂ -Lösung	Na ₂ SO ₄ -Lösung	
2,50	2,50	4,838
2,50	1,25	0,197
2,50	0,70	0,194
1,25	0,70	0,193

Tabelle A.3 3-C: Fällung von BaSO₄-Partikeln bei verschiedenen Dosierorten der Na₂SO₄-Lösung (c(BaCl₂) = 0,33 mol/L in Wasser, c(Na₂SO₄) = 0,33 mol/L in Wasser, Drehzahl bei 2500 rpm, Dosierort der Na₂SO₄-Lösung bei 8 cm Abstand)

Durchfluss / mL/s		mittlere Partikelgröße D [4,3] / μm
BaCl ₂ -Lösung	Na ₂ SO ₄ -Lösung	
2,50	2,50	4,498
2,50	1,25	0,179
2,50	0,70	0,146
1,25	0,70	0,158

Zu Kapitel 6.1.2, Diagramm 23

Tabelle A.3 2-A: Fällung von BaSO₄-Partikeln bei konstantem Dosierort der Na₂SO₄-Lösung (5 cm) (c(BaCl₂) = 0,33 mol/L in Wasser, c(Na₂SO₄) = 0,33 mol/L in Wasser, Drehzahl bei 830 rpm)

Durchfluss / mL/s		mittlere Partikelgröße D [4,3] / μm
BaCl ₂ -Lösung	Na ₂ SO ₄ -Lösung	
2,50	2,50	4,732
2,50	1,25	0,237
2,50	0,70	0,333

Tabelle A.3 2-B: Fällung von BaSO₄-Partikeln bei konstantem Dosierort der Na₂SO₄-Lösung (5 cm) (c(BaCl₂) = 0,33 mol/L in Wasser, c(Na₂SO₄) = 0,33 mol/L in Wasser, Drehzahl bei 1650 rpm)

Durchfluss / mL/s		mittlere Partikelgröße D [4,3] / μm
BaCl ₂ -Lösung	Na ₂ SO ₄ -Lösung	
2,50	2,50	4,486
2,50	1,25	0,200
2,50	0,70	0,215

Tabelle A.3 2-C: Fällung von BaSO₄-Partikeln bei konstantem Dosierort der Na₂SO₄-Lösung (5 cm) (c(BaCl₂) = 0,33 mol/L in Wasser, c(Na₂SO₄) = 0,33 mol/L in Wasser, Drehzahl bei 2250 rpm)

Durchfluss / mL/s		mittlere Partikelgröße D [4,3] / μm
BaCl ₂ -Lösung	Na ₂ SO ₄ -Lösung	
2,50	2,50	4,838
2,50	1,25	0,197
2,50	0,70	0,194

Zu Kapitel 6.1.3, Diagramm 24

Tabelle A.3 3-A: Änderung der Partikelgröße nach verschiedenen Probenalterungszeiten bei Fällungen von BaSO₄ ohne BaCl₂-Überschuss ($c(\text{BaCl}_2) = 0,33 \text{ mol/L}$ in Wasser, $c(\text{Na}_2\text{SO}_4) = 0,33 \text{ mol/L}$ in Wasser, Dosierorten der Na₂SO₄-Lösung bei 5 cm, Drehzahl bei 1650 rpm, Durchlaufzeit von 0,5 min)

	Probenalterungszeit / h			
	1	17	25	168
mittlere Partikelgröße D [4,3] / μm	2,684	2,836	2,689	3,681

Tabelle A.3 3-B: Änderung der Partikelgröße nach verschiedenen Probenalterungszeiten bei Fällungen von BaSO₄ ohne BaCl₂-Überschuss ($c(\text{BaCl}_2) = 0,33 \text{ mol/L}$ in Wasser, $c(\text{Na}_2\text{SO}_4) = 0,33 \text{ mol/L}$ in Wasser, Dosierorten der Na₂SO₄-Lösung bei 5 cm, Drehzahl bei 1650 rpm, Durchlaufzeit von 10 min)

	Probenalterungszeit / h			
	1	17	25	168
mittlere Partikelgröße D [4,3] / μm	2,741	2,705	2,812	3,748

Tabelle A.3 3-C: Änderung der Partikelgröße nach verschiedenen Probenalterungszeiten bei Fällungen von BaSO₄ ohne BaCl₂-Überschuss ($c(\text{BaCl}_2) = 0,33 \text{ mol/L}$ in Wasser, $c(\text{Na}_2\text{SO}_4) = 0,33 \text{ mol/L}$ in Wasser, Dosierorten der Na₂SO₄-Lösung bei 5 cm, Drehzahl bei 1650 rpm, Durchlaufzeit von 30 min)

	Probenalterungszeit / h			
	1	17	25	168
mittlere Partikelgröße D [4,3] / μm	2,654	2,767	2,802	3,424

Zu Kapitel 6.1.3, Diagramm 25

Tabelle A.3 4-A: Änderung der Partikelgröße nach verschiedenen Probenalterungszeiten bei Fällungen von BaSO₄ mit BaCl₂-Überschuss (3,57) ($c(\text{BaCl}_2) = 0,33 \text{ mol/L}$ in Wasser, $c(\text{Na}_2\text{SO}_4) = 0,33 \text{ mol/L}$ in Wasser, Dosierorten der Na₂SO₄-Lösung bei 5 cm, Drehzahl bei 1650 rpm, Durchlaufzeit von 0,5 min)

	Probenalterungszeit / h			
	1	17	25	168
Mittlere Partikelgröße D [4,3] / μm	0,139	0,161	0,270	0,289

Tabelle A.3 4-B: Änderung der Partikelgröße nach verschiedenen Probenalterungszeiten bei Fällungen von BaSO₄ mit BaCl₂-Überschuss (3,57) ($c(\text{BaCl}_2) = 0,33 \text{ mol/L}$ in Wasser, $c(\text{Na}_2\text{SO}_4) = 0,33 \text{ mol/L}$ in Wasser, Dosierorten der Na₂SO₄-Lösung bei 5 cm, Drehzahl bei 1650 rpm, Durchlaufzeit von 10 min)

	Probenalterungszeit / h			
	1	17	25	168
Mittlere Partikelgröße D [4,3] / μm	0,135	0,152	0,158	0,215

Tabelle A.3 4-C: Änderung der Partikelgröße nach verschiedenen Probenalterungszeiten bei Fällungen von BaSO₄ mit BaCl₂-Überschuss (3,57) ($c(\text{BaCl}_2) = 0,33 \text{ mol/L}$ in Wasser, $c(\text{Na}_2\text{SO}_4) = 0,33 \text{ mol/L}$ in Wasser, Dosierorten der Na₂SO₄-Lösung bei 5 cm, Drehzahl bei 1650 rpm, Durchlaufzeit von 30 min)

	Probenalterungszeit / h			
	1	17	25	168
Mittlere Partikelgröße D [4,3] / μm	0,137	0,147	0,155	0,200