



Gefördert durch:



Bundesministerium
für Wirtschaft
und Klimaschutz

aufgrund eines Beschlusses
des Deutschen Bundestages

ENPRO – „KoPPonA 2.0“

Kontinuierliche Polymerisation in modularen, intelligenten, gegen Belagsbildung resistenten Reaktoren

Teilvorhaben: Verfahrensentwicklung und betriebliche Umsetzung für die Lösungspolymerisation

Als Teil der Initiative

Energieeffizienz und Prozessbeschleunigung in der chemischen Industrie – ENPRO 2.0

Abschlussbericht der Projektpartner

BASF SE, CeMOS, Rheinisch-Westfälische Technische Hochschule Aachen, Universität Stuttgart, Universität Paderborn

Förderkennzeichen:	03EN2004A, F, K, L, J
Federführende Stelle:	BASF SE Carl-Bosch Straße 38 67063 Ludwigshafen am Rhein
Verantwortlicher Projektleiter:	Prof. Klaus-Dieter Hungenberg
Projektleiter Teilvorhaben:	Oliver Höppchen
Berichtszeitraum:	01.10.2019 - 31.03.2023
Fälligkeitsdatum:	30.09.2023
Einreichungsdatum:	31.07.2023

Die Verantwortung für den Inhalt dieser Veröffentlichung liegt beim Autor

INHALT

1	Kurze Darstellung des KoPPonA 2.0 Verbundprojekts	3
1.1	Kurze Darstellung der Aufgabenstellung	3
1.2	Kurze Darstellung zu den Voraussetzungen des Vorhabens.....	3
1.3	Kurze Darstellung zur Planung und Ablauf des Vorhabens	6
1.4	Kurze Darstellung zum wissenschaftlich-technischen Stand	15
1.5	Kurze Darstellung zur Zusammenarbeit der Partner	20
2	Eingehende Darstellung	21
2.1	Eingehende Darstellung des Ergebnisses.....	21
2.2	Eingehende Darstellung des voraussichtlichen Nutzens	39
2.3	Eingehende Darstellung der Veröffentlichung der Ergebnisse	41
	Berichtsblatt und Document Control Sheet.....	46

1 Kurze Darstellung des KoPPonA 2.0 Verbundprojekts

1.1 Kurze Darstellung der Aufgabenstellung

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

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

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

1.2 Kurze Darstellung zu den Voraussetzungen des Vorhabens

Grundlage des KoPPonA 2.0 Verbundprojektes war das Vorgängerprojekt KoPPonA 1.0. Ziel des Vorgängerprojektes der ENPRO-I Initiative war die Entwicklung eines Konzepts zur energieeffizienten, beschleunigten und in einem Entwicklungsschritt kombinierten gleichzeitigen Produkt- und Verfahrensentwicklung zur Herstellung von Polymerspezialitäten. Im Gegensatz zur bisherigen Verfahrensweise erfolgte die Produktentwicklung bereits in skalierfähigen, kontinuierlich betriebenen Apparaten. Hierzu wurde ein kontinuierliches Polymerisationsverfahren

für wässrige Lösungspolymerisate unter Nutzung skalierbarer Mischer-Wärmetauscher entwickelt, wobei die Entwicklung auch die Produktaufarbeitung umfasste. Dies wurde anhand von zwei verschiedenen Produktbeispielen aus dem Bereich der wässrigen Lösungspolymerisate gezeigt. Im Rahmen des ENPRO-Gesamtprojektes wäre damit der Grundstein gelegt, für eine Konversion der batch-to-conti-Produktion bei gleichzeitiger Beschleunigung der Entwicklung (time-to-market) durch eine kombinierte Produkt- und Prozessentwicklung für Lösungspolymerisate. Inwieweit sich dies auch auf andere Polymerisationsarten, abweichend von Lösungspolymerisationen, übertragen lässt, sollte im Rahmen dieses Folgeprojekts KoPPonA 2.0 untersucht werden.

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

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

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

Als assoziierter Partner war die Schweizer Firma „Fluitec mixing and reaction solution AG“ an dem KoPPonA 2.0 Verbundprojekt beteiligt. Eine direkte Förderung deren Aktivitäten war nicht vorgesehen. Der Beitrag von Fluitec durch eigene Arbeiten im Rahmen des Projekts wurde nach Firmenangaben auf ca. 0,5 Mio. Schweizer Franken taxiert. Fluitec entwickelte im Rahmen der Beteiligung Strömungseinbauten, deren Fertigung und Lieferung über Unteraufträge abgewickelt wurde. Eine vollständige Übersicht über alle Projektpartner ist in Kapitel 1.5 dargestellt.

Um einen Eindruck der möglichen Energieersparnisse bei den untersuchten Stoffsystemen zu bekommen, wurden Beispielrechnungen an repräsentativen Modellanlagen durchgeführt. Die Covestro steuerte als Stoffsystem eine katalytische Oligomerisation von Isocyanaten bei, die auf einen kontinuierlichen Prozess umgestellt werden sollte. Dabei handelt es sich um die

Trimerisierung von Hexamethyldiisocyanat (HDI). Dieses Produkt ist Teil einer Produktgruppe, die wichtige Ausgangsstoffe für Lacke und Klebstoffe beinhaltet.

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

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

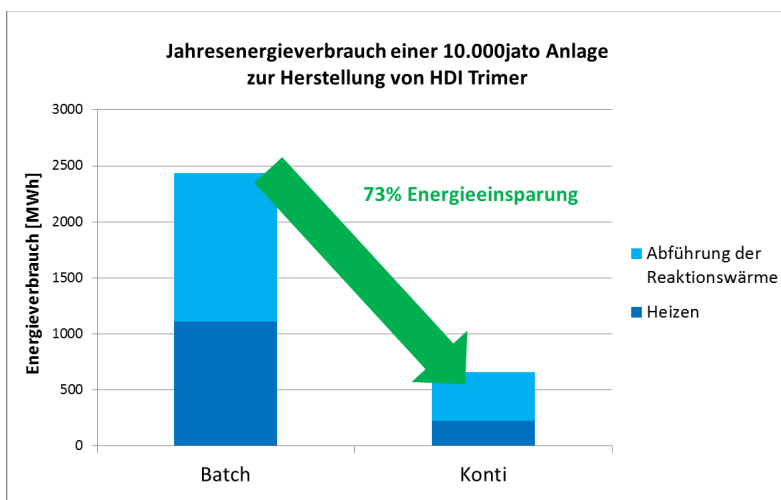


Abb. 1: Energie-Einsparpotential bei einer Umstellung von batch auf conti für eine 10.000 jato Anlage zur Darstellung eines Lack-Vorprodukts.

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

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

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

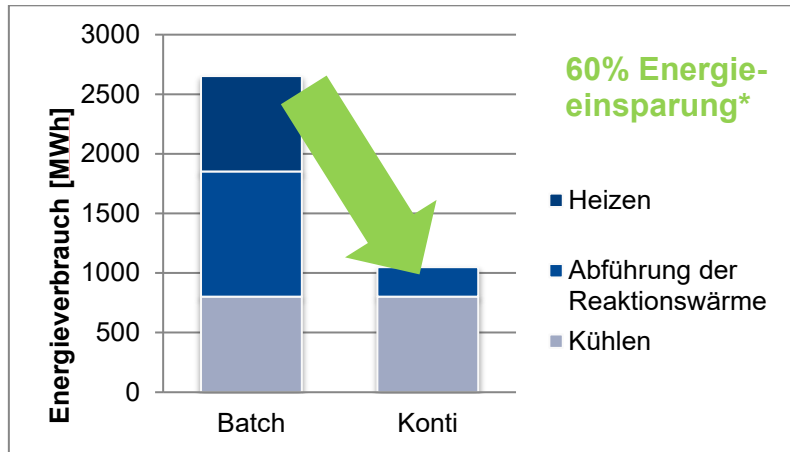


Abb. 2: Jahres-Energieverbrauch zum Heizen und Kühlen einer 10.000 jato Anlage zur Herstellung von Polyacrylsäure

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

1.3 Kurze Darstellung zur Planung und Ablauf des Vorhabens

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

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

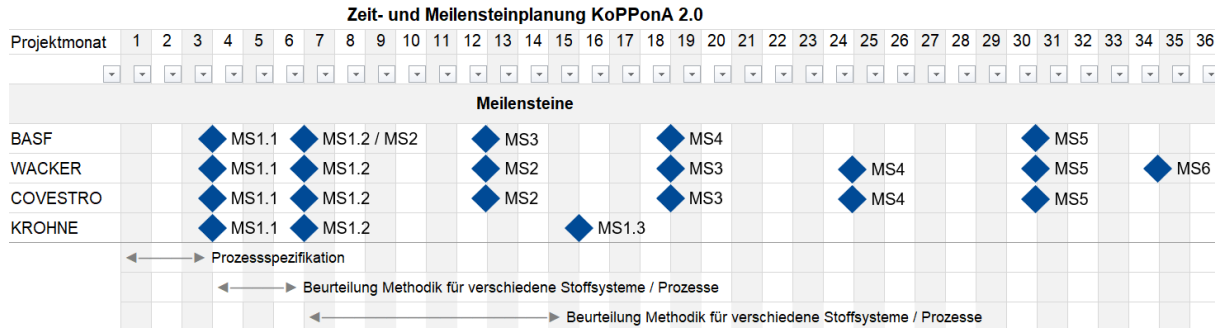


Abb. 3: Zeitpunkte zum Erreichen der Meilensteine für die Projektpartner BASF, WACKER, COVESTRO und KROHNE.

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

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



Abb. 4: Zeitplanung aller Arbeitspakete KoPPonA 2.0

1.3.1 Meilensteine BASF

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

Tab. 1: Beschreibung der Meilensteine unter Beteiligung der BASF

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

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

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

Reaktionen zeigten nur geringen Einfluss auf die Umsatz-Zeit-Verläufe und die Molmassenentwicklung. Auch die Verwendung weiterer Nebenreaktionen, sowie der Anpassung der kinetischen Parameter konnte die Radikalübertragung auf das Monomer nicht ersetzen.

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

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

1.3.2 Meilensteine Covestro

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

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

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

4	Entwicklung & Einbau optimierter Apparateeinbauten im Labor auf Basis der Modellierungs-ergebnisse.	24
5	Entscheidung für den Umbau der Pilotanlage in Leverkusen und die einsetzbare Messtechnik.	30

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

Die Arbeiten zur Validierung der Kinetik in MS3 konnten innerhalb der Projektlaufzeit abgeschlossen werden, etwas später als ursprünglich geplant. In Bezug auf den zweiten Punkt von MS 3, der Bewertung von unterschiedlichen Messprinzipien, wurde im Projekt die Vereinbarung getroffen, dass nach abgeschlossener Charakterisierung der jeweiligen Stoffsysteme, zunächst Tandems bestehend aus Sensorhersteller und Industriepartner gebildet werden, beginnend mit der Kombination der besten Erfolgsaussichten. Daher arbeitete die Covestro Deutschland AG zunächst mit KROHNE und RUB-EST zusammen, die zusammen den ultraschall-basierten Sensortyp entwickelten. In Kooperation mit Ehrfeld Mirkotechnik wurde die Verwendung eines Sensors zum Foulingmonitoring, der eigentlich zur Dichte- und Viskositätsbestimmung vermarktet wird, geprüft. Eine Eignung war nicht gegeben. Das Testen der beiden weiteren Sensortypen wurde auf später verschoben und sollte erfolgen, wenn eindeutige Ergebnisse beim jeweiligen Bezugspartner vorlagen.

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

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

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

1.3.3 Meilensteine Wacker

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

- (1) Ausreagiertes „totes“ Polymer
- (2) Ausreagiertes „totes“ Polymer + Initiator
- (3) Ausreagiertes „totes“ Polymer + Monomer + Initiator (Intervall III)

(4) Vollreaktives System mit Monomer + Initiator (Intervall I-III)

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

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

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

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

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

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

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

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

Im Rahmen der Entscheidungsfindung für einen Umbau der Pilotanlage für den Demonstrationbetrieb nach MS 5 unter Berücksichtigung geeigneter Messtechnik wurde unter Berücksichtigung aller experimenteller Ergebnisse in der Contiplant Versuchsanlage (Wacker) und der sehr kurzen Laufzeit von Polymerisationen entschieden, nicht in eine weiterführende Pilotierungsphase zu gehen. Der Anlagenbetrieb unter vollreaktiven Bedingungen konnte unter breit evaluierten Prozessparametern nicht unter stationären Bedingungen durchgeführt werden. Das reaktionsbedingte Fouling führte zu einer kontinuierlichen Verschiebung von Temperaturprofilen entlang der Reaktorlänge und fluktuierenden Reaktionsumsätzen. Nach Anlagenlaufzeiten von max. 3 h bis zu einer kritischen Volumenabnahme durch Beläge konnte keine Demonstrationsphase erreicht werden. Stattdessen wurden weitere Untersuchungen zur tiefergehenden Beurteilung von Körperschallmesstechnik als nichtinvasive Methode zur Belagsdetektion durchgeführt.

Der Meilenstein 6 wurde trotz der ausgesetzten Demonstrationsphase fristgerecht erreicht, eine chemische Reinigungsstrategie wurde entwickelt und auch erfolgreich auf den Laborprozess angewendet. Das Vorgehen wird gleichzeitig zur Quantifizierung von integralen Polymerbelägen genutzt und dient als Grundlage, Signale aus Messsystemen, z.B. Körperschall, mit dem Belagszustand des Reaktors zu korrelieren. Zwar konnte die Reinigung von belegten

Reaktorelementen erfolgreich demonstriert werden, allerdings liegt die Reinigungszeit in der Größenordnung der maximal realisierbaren Anlagenlaufzeit unter Polymerisationsbedingungen, was einem wirtschaftlich sinnvollen Betrieb der Anlage entgegensteht.

1.3.4 Meilensteine Krohne

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

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

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

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

Für den Meilenstein MS1.1 wurde unter Führung von KROHNE für die Stoffsysteme von BASF, COVESTRO und WACKER jeweils ein Lastenheft inklusive der jeweiligen Prozessbeschreibung unter Aufführung der bekannten und für die zu verwendenden Messverfahren relevanten physikalischen Eigenschaften erstellt und allen Projektbeteiligten zur Verfügung gestellt. Für den Meilenstein MS1.2 wurde unter Führung von KROHNE ein Dokument mit grundlegender Beschreibung der Sensor-Konzepte für alle im Projekt angedachten Messprinzipien erarbeitet und an alle Projektbeteiligten verteilt. Ein erster Prototyp des Sensors der ultraschall-basierten Messtechnik wurden im Projektmonat 10 in der Versuchsanlage bei COVESTRO installiert und in mehreren Versuchen bis zum Projektmonat 13 evaluiert.

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

1.4 Kurze Darstellung zum wissenschaftlich-technischen Stand

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

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

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

Beschichtungen

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

Zur Vermeidung einer Belegung von Oberflächen werden vielfach Beschichtungen bzw. Oberflächenmodifikationen als Lösungsansatz diskutiert, so zum Beispiel die Erzeugung superhydrophober Oberflächen, die sich durch extreme Kontaktwinkel (Wasser) auszeichnen.^{1,2}

Neben strukturierten Oberflächen sind im Zusammenhang mit der Bildung von Biofilmen von Bakterien auf Stahl, Aluminium oder auch Silicium-Oberflächen auch chemische Modifizierungsansätze durch Grafting-Reaktion bekannt.³

Zu den Oberflächenmodifikationen gehören auch Ansätze wie *Ion Implanted Surfaces* zur Absenkung der Oberflächenenergie, *Diamond-like Carbon* (DLC)⁴ Beschichtungen, die Erzeugung von SiO_x Oberflächen oder perfluorierte Beschichtungen als hydrophobe Antihafbeschichtung.^{4,5}

Besondere Relevanz hat die Bildung von Belägen und deren Vermeidung in der Schifffahrt⁶, bei Ultra- und Nanofiltrationsverfahren aber auch der Umkehrosmose in Bezug auf Foulingprozesse an Membranen^{7–11}. Darüber hinaus ist die Belagsbildung in Wärmetauschern ein signifikantes Problem mit industrieller Relevanz.¹² Der Belag führt zu einer Verschlechterung des Wärmeübergangs und bewirkt, dass Wärmetauscher überdimensioniert sein müssen.^{13–15}

Modelle zur Entstehung der Belagsbildung

In der Forschung zur Belagsbildung stehen für einzelne Gebiete Modelle zur Beschreibung der Belagsbildung zur Verfügung.¹⁶ Hauptgebiete sind die Biobelagsbildung (zum Beispiel an Schiffsrümpfen) sowie die Belagsbildung bei der Ultra- und Nanofiltration. Ein allgemeines Modell gibt es nicht. Während für spezielle Probleme adäquate Modelle vorliegen, sind insbesondere die Belagsbildung in Reaktoren und bei Emulsionen / Suspensionen nur wenig erforscht. Inhalt dieses Kapitels ist ein Überblick über vorhandene Modelle der Belagsbildung in einzelnen Teilbereichen.

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

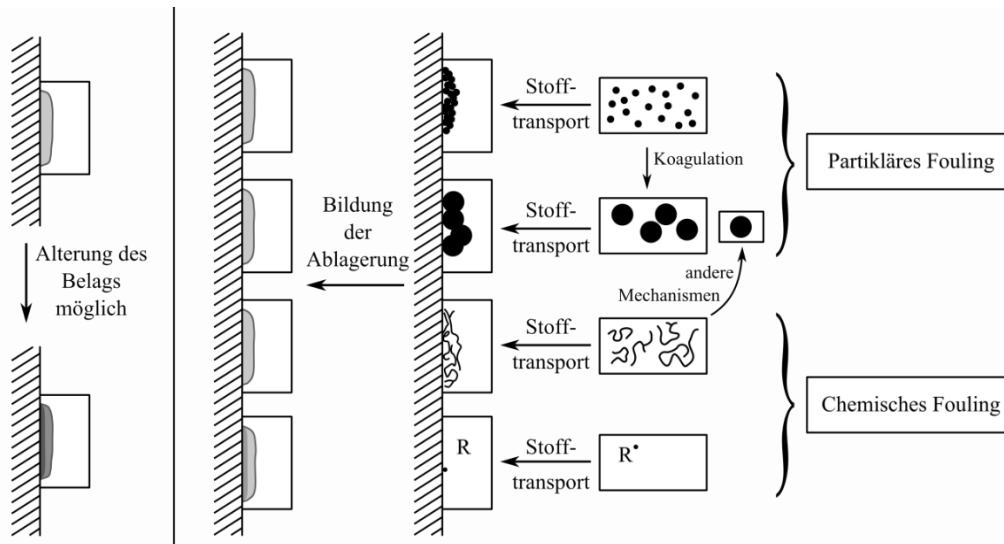


Abb. 5: Ein Schema zur Entstehung von Polymerbelägen.¹⁷

Allgemeine Modelle

Beim Transport von Rohöl in Pipelines liegt ein Temperaturgefälle zur Außenwand und ein relativ hohes Oberflächen-Volumen-Verhältnis vor. Die Belagsbildung wird auf thermische Ursachen zurückgeführt.¹⁸ In Abb. 6 wird ein Modell zur Ablagerung von Wachsen beim Transport von Rohöl dargestellt. Das heiß geförderte Rohöl enthält unter Druck gelöste Wachse, die bei Förderung in Pipelines unter Wasser (4°C) an der kühlen Pipelinewand ausfallen können. Dabei stellt die molekulare Diffusion den dominanten Prozess für den Transport von Wachsen in radiale Richtung zur Pipelinewand da. Triebkraft ist die lokal geringere Konzentration der Wachse, die in der Nähe der Wand ausfallen. Besonders an diesem Mechanismus ist, dass der Belag nur von einer Fraktion des Produktes erzeugt wird.

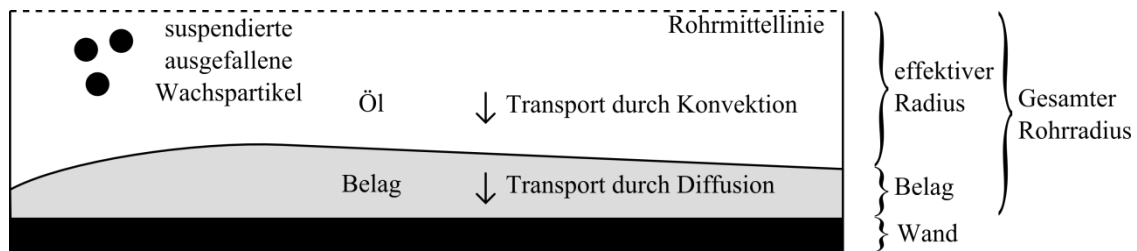


Abb. 6: Modell zum Mechanismus der Belagsbildung durch Ablagerung von Wachsen in Öl-Pipelines.¹⁸

Anders als beim bloßen temperaturabhängigen Ausfallen des belagsbildenden Materials, wird die Belagsbildung aus dem Blickwinkel der freien Oberflächenenergie betrachtet.¹⁹ Das Modell ist in Abb. 7 gezeigt.

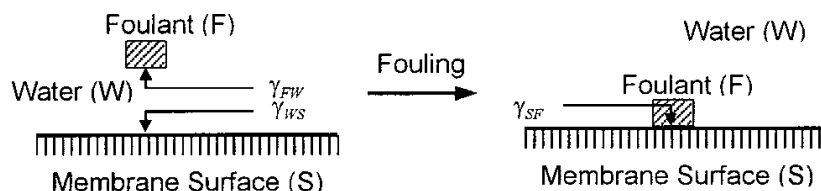


Abb. 7: Fouling im Sinne einer Verringerung der freien Oberflächenenergie.¹⁹

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

Bei der Belagsbildung von Proteinen in der Verarbeitung von Milch wird die Belagsbildung aus kinetischer Sicht betrachtet.²⁰ Milch wird zur Pasteurisierung in Wärmetauschern erhitzt. Dabei tritt Belagsbildung auf. Hierfür werden Reaktionen und Stofftransport in die thermische Grenzschicht des Wärmetauschers verantwortlich gemacht.

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

Bezüglich der zeitlichen Entwicklung des Foulingwiderstandes in Wärmetauschern lassen sich drei Fälle unterscheiden. Der Fall konstanter Foulinggeschwindigkeit, der Fall mit stetig absinkender Geschwindigkeit und ein asymptotischer Verlauf, wobei allen Fällen eine zeitlich variable Induktionsphase vorausgeht.¹⁶

Ein allgemeines Modell zur Beschreibung der Induktionszeit wurde auf Basis experimenteller Daten für die Belagsbildung von Rohöl und Molke erstellt.²¹ Das Modell basiert auf einem Adsorptionsmodell, wobei die Geschwindigkeit der Bedeckungsgradänderung wiederum vom Bedeckungsgrad abhängig ist. Es wird dabei angenommen, dass belagsbildende Substanzen auf der Oberfläche einen Keim für die Belagsbildung darstellen.

Ökonomische Betrachtungen der Belagsbildung zielen nicht darauf ab, die zugrundeliegenden Mechanismen der Entstehung zu verstehen, sondern Modelle für die Bildungsgeschwindigkeit zu erstellen, wie ein Beispiel zur Belagsbildung von Rohöl in Wärmetauschern zeigt.²² Das

empirische Modell dient lediglich dazu, die Geschwindigkeit der Belagsbildung berechnet und wirtschaftlich optimale Zeitintervalle für Reinigungen anzusetzen.

Thermophorese

Es wird angenommen, dass Temperaturgradienten einen wesentlichen Einfluss auf das Foulingverhalten kolloidaler Systeme haben. Die Bewegung von Partikeln in einem Temperaturgradienten ist als Thermophorese bekannt. Der Effekt tritt nicht ausschließlich in partikulären Systemen sondern auch Polymerlösungen auf.²³ Die Stärke und Richtung des thermophoretischen Effekts wird über den Soret Koeffizienten ausgedrückt, welcher das Verhältnis des thermischen und Fick'schen Diffusionskoeffizienten darstellt.

Stabilität von Emulsionen

Die Emulsions- und Suspensionspolymerisation sind industriell von großer Bedeutung. Die Belagsbildung ist dabei maßgeblich von der kolloidalen Stabilität der Emulsionen bzw. Dispersionen abhängig.^{24–26} Modellhafte Beschreibungen von Dispersionsstabilitäten und Aggregatbildungen unter hoher Scherbeanspruchung sind in Arbeiten von Kroupa zu finden.^{27,28} Experimentelle Ansätze zur Untersuchung von Einflussfaktoren auf die zeitliche Entwicklung von Belägen und Belagsmassen sind mit speziellen Messaufbauten und einer zeitlichen Beschreibung über den Foulingwiderstand⁴ etabliert. Untersuchungen zum Einfluss der Oberflächenrauheit²⁹ von Membranen auf die Belagsbildung in kolloidalen Systemen zeigen, dass die Oberfläche Täler aufweist, in denen die Wechselwirkungsenergie nach DLVO niedrig ist und dort bevorzugt Partikel anlagern. Mathematische Modelle für konzentrierte Dispersionen z. B. an Membranen basieren auf Größen, wie dem kolloidalen osmotischen Druck^{30,31} oder Kombinationen aus DLVO-Theorie und JKR-Modellen (Johnson, Kendall, Roberts im Bereich hoher Scherraten^{27,28}. Einige Konzepte definieren kritische Belagsbildungsbedingungen (CFC, critical fouling conditions) unterhalb dieser die Belagsbildung an der Grenzschicht reversibel ist. Oberhalb der CFC allerdings ist die Belagsbildung auf der Oberfläche irreversibel.³¹ Die Art des Belages wird in Abhängigkeit von der Kolloidstabilität und der Konzentration als Phasendiagramm betrachtet.¹³ Auch gelöstem Gas wird eine Rolle bei der Aggregation zugeschrieben.³²

Literatur

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

10. Ning, R.Y.; Y., R. Chemistry in the Operation and Maintenance of Reverse Osmosis Systems; IntechOpen: [sine loco], **2012**.
11. Wilbert, M.C. Enhancement of membrane fouling resistance through surface modification; U.S. Dept. of the Interior, Bureau of Reclamation; [Available through the National Technical Information Service]: Denver, Colo., [Springfield, Va.], **1997**.
12. Vendel, M.; Rasmuson, Å.C. *AIChE J.* **1997**, *43*.
13. Bohnet, M. *Chem. Eng. Technol.* **1987**, *10*, 113–125.
14. Fahiminia, F. Initial fouling rate and delay time studies of aqueous calcium sulphate sealing under sensible heating conditions; University of British Columbia: Ottawa, **2007**.
15. Jennings, D.W.; Shaikh, A. *Energy Fuels* **2007**, *21*, 176–184.
16. Awad, M.M. Fouling of Heat Transfer Surfaces, **2016**.
17. Bernstein, C. Methoden zur Untersuchung der Belagsbildung in chemischen Reaktoren: Hamburg, **2017**.
18. Huang, Z.; Lee, H.S.; Senra, M.; Scott Fogler, H. *AIChE J.* **2011**, *57*.
19. Choo, K.-H.; Lee, C.-H. *Journal of colloid and interface science* **2000**, *226*, 367–370.
20. Georgiadis, M.C.; Rotstein, G.E.; Macchietto, S. *AIChE J.* **1998**, *44*, 959–971.
21. Yang, M.; Young, A.; Niyetkaliyev, A.; Crittenden, B. *International Journal of Thermal Sciences* **2012**, *51*, 175–183.
22. Ishiyama, E.M.; Paterson, W.R.; Wilson, D.I. *Energy Fuels* **2009**, *23*, 1323–1337.
23. Burelbach, J.; Zupkauskas, M.; Lamboll, R.; Lan, Y.; Eiser, E. *The Journal of chemical physics* **2017**, *147*, 94906.
24. Jönsson, A.-S.; Jönsson, B. *Separation Science and Technology* **1996**, *31*, 2611–2620.
25. Kallio, T. Interfacial interactions and fouling in paper machines; Helsinki University of Technology: Espoo, **2007**.
26. Urrutia, J.; Peña, A.; Asua, J.M. *Macro Reaction Engineering* **2017**, *11*, 1600043.
27. Kroupa, M.; Vonka, M.; Kosek, J. *Langmuir : the ACS journal of surfaces and colloids* **2014**, *30*, 2693–2702.
28. Kroupa, M.; Vonka, M.; Soos, M.; Kosek, J. *Langmuir : the ACS journal of surfaces and colloids* **2015**, *31*, 7727–7737.
29. Hoek, E.M.V.; Bhattacharjee, S.; Elimelech, M. *Langmuir : the ACS journal of surfaces and colloids* **2003**, *19*, 4836–4847.
30. Bacchin, P.; Aimar, P.; Sanchez, V. *AIChE J.* **1995**, *41*, 368–376.
31. Bacchin, P.; Aimar, P. *Desalination* **2005**, *175*.
32. Karaman, M.E.; Ninham, B.W.; Pashley, R.M. *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 15503–15507.

1.5 Kurze Darstellung zur Zusammenarbeit der Partner

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



Querschnittsfunktionen:

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

Materialwissenschaft: (UPB)

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

Apparatetechnik: EHRFELD, FLUITEC*

*Einbindung FLUITEC als Assoziierter Partner

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

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

2 Eingehende Darstellung

2.1 Eingehende Darstellung des Ergebnisses

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

AP 1.1 Methodenscreening und Sensorentwicklung im Labormaßstab zur Verfolgung des Prozessgeschehens auf der Oberfläche zur (Früh)Erkennung einer Belagsbildung

BASF:

Für die Entwicklung der Messtechnik zur Verfolgung der produktseitigen Belagsbildung wurde von den Messtechnik-Partnern ein Anforderungskatalog mit den Basisforderungen an die zu entwickelnde Messtechnik entwickelt und an die Chemiepartner übermittelt. Für das Stoffsystem der radikalischen Lösungspolymerisation von N-Vinylpyrrolidon (NVP) und Acrylsäure (AA) wurde festgestellt, dass sich optische Messmethoden zur Verfolgung von Belagsbildung am besten eignen sollen. Die Entwicklung der UV/VIS-Spektroskopie von CEMOS wurde daher primär verfolgt. Die Ultraschallmessung von KROHNE wurde aufgrund von Probemessungen als weniger erfolgreich eingestuft. Als weitere Messtechnik sollte die Körperschallmessung von UNIER untersucht werden.

CEMOS entwickelte daher eine Stabsonde zur UV/VIS-Messung, bestehend aus Glasfasern als Lichtleiter, welche in eine 1/16 Zoll Kapillare eingeklebt sind. Konstruktionsbedingt kann von einem geringen Risiko für einen Betrieb bis zu einem maximal zulässigen Betriebsdruck von 60 bar ausgegangen werden. Die Sonde kann an beliebiger Stelle im Reaktor der Fluitec ContiPlant® CSE-X/8G Ø 12,3 mm × 500 mm verbaut werden, indem ein Mischelement mit einer dünnwandigen Hülse ausgetauscht wird und somit eine Messzelle bildet. Da die Glasfasern nicht für eine zu hohe Lichtintensität verwendet werden können, wurden zwei CPM (Counting Photo Module) verwendet, welche empfindlicher auf das Licht der verwendeten Wellenlänge reagieren sollen. Da sowohl das Monomer als auch der verwendete Initiator in einer Wellenlänge unter 300 nm aktiv sind, stellte sich die Wahl der einzusetzenden Filter als entscheidend heraus. In einem ersten Ansatz wurde daher für den UV-Bereich ein 210 nm Kurzpassfilter eingesetzt. Allerdings zeigte sich, dass der Initiator noch immer die Messung beeinflusste und es zu Extinktionen von ≥ 2 , bzw. einer Transmission von $< 1\%$ kam. D.h., dass die Lichtleistung für eine zuverlässige Messung zu gering ist. Neue Messungen von CEMOS legen nahe, dass Kurzpassfilter von ca. 270 bis 290 nm besser geeignet sein sollen. Dies konnte allerdings aufgrund der kurzen verbleibenden Projektlaufzeit nicht mehr bei BASF getestet werden.

Die Körperschallmessung wurde durch UNIER an der ContiPlant der Fa. Fluitec am Laboraufbau der BASF getestet. Es wurden insgesamt 3 Beschleunigungssensoren verbaut, welche auf die Flansche der Reaktormodule geklebt wurden. Eine Messreihe mit verschiedenen Betriebsbedingungen zeigte allerdings keinen Einfluss des Foulings auf die gemessenen Frequenzen, sodass diese Messtechnik für die radikalische Lösungspolymerisation von Acrylsäure als nicht geeignet eingeordnet wurde.

Als alternative und indirekte Methode der Fouling-Erkennung wurde zudem ein Temperaturmesssystem der Fa. Fluitec verwendet, welches die orts aufgelöste Messung der Reaktortemperatur ermöglichte. Hierzu wurden zwei 50 cm lange 10-fach Temperatursensoren

verbaut, welche das Temperaturprofil im Reaktor messen und über die Exothermie der Reaktion die Lokalisierung eines Hotspots ermöglichen. Verschiebt sich dieser Hotspot im Verlauf der Reaktion ist der Betrieb der Anlage nicht stationär und deutet auf eine Belagsbildung hin.

CEMOS:

Mit dem Stoffsystem von BASF und UNIS wurden Untersuchungen mit UV-, NIR-, MIR- und Raman Messtechnik durchgeführt. Die UV-Spektroskopie zeigte sich am vielversprechendsten, da dort die spektralen Unterschiede zwischen Edukt und Produkt am deutlichsten differenzierbar sind. In den Spektren wurden die charakteristischen Banden ausgewählt, die das Messsystem erfassen soll. Das Messsystem besteht aus einer UV-Deuteriumlampe, der Stabsonde, die in den Reaktor integriert wird, den Einzelphotonenzählern für zwei Spektralbereiche und der Steuerungselektronik. Die UV-Lampe ist über ein Glasfaserbündel mit der Sonde verbunden und strahlt das Licht in den Messraum ein. Das Licht trifft auf das gegenüberliegende Mischelement bzw. das darauf angelagerte Fouling und wird zurückgestreut. Die Rückstreuung trifft wieder auf die Sonde und weitere Glasfasern leiten das Licht zu den zwei CPMs, die mit optischen Filtern für definierte Wellenlängenbereiche ausgestattet sind. Bei den CPMs werden zwei Wellenlängenspezifische Module verwendet, die für den jeweiligen Bereich eine erhöhte Effizienz aufweisen.

UNIS:

Durch den bereits beschriebenen Anforderungskatalog wurde festgestellt, dass sich optische Messmethoden von Cemos am besten für die Belagsdetektion eignen. Cemos hat daher eine Messsonde entwickelt, welche im Halbschalenreaktor durch die Mischelemente positioniert werden konnte. Durch diese Bauweise ist es möglich, eine beliebige Position im Reaktor zu wählen. Über die Projektlaufzeit wurde festgestellt, dass sich eine Positionierung der Sonde gegen die Strömungsrichtung am besten eignet. Die Sondenspitze wird auf die planare Oberfläche des gegenüberliegenden Mischers gerichtet. Da die Glasfasern nicht für eine zu hohe Lichtintensität verwendet werden können, wurden zwei CPM (Counting Photo Module) verwendet, welche empfindlicher auf das Licht der verwendeten Wellenlänge reagieren sollen. Die gewählten Filter wurden bei 310 nm, da sich bei dieser Wellenlänge Unterschiede bei unterschiedlichen Polymer- sowie Monomerkonzentrationen ergeben, und 450 nm als Referenz gewählt.

Die Körperschallmessung wurde nicht bei der Universität Stuttgart getestet, da am BASF-Stoffsystem der Acrylsäure keine Änderungen gemessen wurden.

An der UNIS wurde die von Krohne und der RUB entworfene „Foulingzelle“ zur Messung der Belagsbildung via Ultraschall getestet. Leider war das für Covestro entworfene Design für die Lösungspolymerisation nicht verwertbar. Die Messzelle, welche eine zylinderförmige Volumeneinheit mit 6 mm großen Zu- und Abläufen darstellte, wurde auf die Reaktionstemperatur temperiert, um möglich realistische Versuchsbedingungen zu schaffen. Leider hat sich gerade an den Zu- und Abflüssen Belag gebildet und nicht in der großen zylinderförmigen Volumeneinheit, wo anschließend der Ultraschallsensor platziert werden sollte. Aufgrund dessen wurde diese Messmethode nicht weiterverfolgt.

An der UNIS wurde zusätzlich eine weitere Messmethode zur Belagsbildung entwickelt. Mittels Verweilzeitmessungen durch Leitfähigkeitsmessungen eines Salztracers konnten unterschiedliche Stadien eines Wandschichtaufbaus detektiert werden. Hierzu wurde eine 1M Salzlösung in einem HPLC-Schaltventil zu bestimmten Zeitpunkten dosiert. Am Ende des Reaktors konnte diese Salzlösung mittels Leitfähigkeitszelle detektiert werden. Die Änderungen der Verteilung

über der Versuchszeit ergaben Änderungen im Schichtaufbau beispielsweise in einem Kapillarreaktor.

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

BASF:

Zur Erprobung unterschiedlicher Messtechniken und Sensoren zur zeitlichen Verfolgung der Belagsbildung bei der radikalischen Lösungspolymerisation wurde zu Projektbeginn eine kontinuierliche Laboranlage mit sechs Reaktorelementen aus dem ContiPlant® Reaktorsystem der Firma Fluitec aufgebaut. Diese konnte für die UV/VIS-Spektroskopie, die Körperschallmessungen und die Temperaturmesssysteme verwendet werden. Die Implementierung der Messsysteme wurde bereits in AP 1.1 beschrieben.

CEMOS:

Es wurden mehrere Messsysteme konstruiert, die bei den Projektpartnern im Halbschalenreaktor getestet wurden. Der einzige Unterschied der Messsysteme liegt in den optischen Filtern, die auf die zu untersuchenden Edukte und Produkte des jeweiligen Projektpartners abgestimmt sind. Die Stabsonde wird über eine Klemmverschraubung in die Reaktoren eingeführt und durch die Nutzung von Mischelementen mit zentraler Bohrung, bis zu einer beliebigen Tiefe in den Reaktor geschoben. Die Messreihen und Optimierung der Sondenposition sind dann von den entsprechenden Projektpartnern durchgeführt worden.

UNIS:

Zur Erprobung der unterschiedlichen Messtechniken wurde der von der Firma Fluitec entwickelte ContiPlant Halbschalenreaktor verwendet. Dieser Reaktor ist hierfür besonders gut geeignet, da durch Trennen der beiden Halbschalen eine exakte Positionierung der Stabsonde von Cemos, sowie ein visueller Eindruck vor und nach dem Betrieb möglich ist. Weiter ist mit diesem Reaktorsystem eine Einbringung der Messtechnik durch standardisierte Anschlüsse ohne Probleme möglich. Die Implementierung der Stabsonde wurde bereits in AP 1.1 beschrieben. Vier weitere ContiPlant Reaktoren können genutzt werden, um die Verweilzeit und damit den Umsatz zu erhöhen.

Die eigens entwickelte Verweilzeitmesstechnik wurde vor allem für den Kapillarreaktor, welcher ein Rohr mit einem Innendurchmesser von 1.76 mm und einem Außendurchmesser von 1/8" darstellt, verwendet. Der Reaktor wurde in einem Thermoölbad temperiert. Eine zuvor geschaltete Injektionsmöglichkeit durch ein HPLC-Schaltventil und eine Leitfähigkeitsmesszelle am Ende des Reaktors ergeben die Verweilzeitmesstechnik.

Für die Bestimmung der Reaktionskinetik wurde ein Rührkesselreaktor als CSTR verwendet. Die Reaktorkonzepte wurden von einem modularen Dosierungskonzept ergänzt.

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

BASF:

Wie bereits in AP 1.1 beschrieben, wurde die Ultraschallmesstechnik für das Stoffsystem der wässrigen Lösungspolymerisation von den Projektpartnern KROHNE und RUB-EST als wenig geeignet bewertet und daher nicht in der Versuchsanlage getestet.

Die Körperschallmessung wurde mittels einer Versuchsreihe unter verschiedenen Betriebsbedingungen getestet. Jedoch konnte bei keinem Versuch die Fouling-Bildung und das

gemessene Signal in Verbindung gebracht werden, da sich die Messsignale sehr konstant verhalten haben. Auch diese Messtechnik wurde daher nach der Versuchsreihe nicht weiter untersucht.

Die UV/VIS-Spektroskopie wurde bereits zu Beginn des Projektes als vielversprechendste Messtechnik eingeordnet und wurde daher primär verfolgt. Aufgrund der in AP 1.1 erwähnten Problematik, dass sich die Absorptionsbereiche des Initiators und der Acrylsäure überschneiden und eine hohe Extinktion vorlag, konnten bis zum Projektende keine zuverlässigen Messungen zur Belagsbildung durchgeführt werden. Ziel war es, mittels einer Konzentrationsmessung den Monomergehalt zu bestimmen und durch eine Verschiebung des Umsatzes infolge der Volumenverringerung den Foulingvolumenanteil inline messen zu können. Es konnte jedoch gezeigt werden, dass eine Konzentrationsmessung der Acrylsäure ohne das Vorhandesein von Initiator (d.h. ohne ablaufende Polyreaktion) prinzipiell möglich ist.

CEMOS:

Für die Stoffsysteme von BASF und UNIS ist unter kontrollierten Bedingungen mit definierten Konzentrationsansätzen gezeigt worden, dass eine Korrelation zwischen Konzentrationsanstieg des Edukts bzw. Produkts und Anstieg der Extinktion besteht. Es konnte auch gezeigt werden, dass der Einfluss der Produkte dominierend ist und das Gesamtsignal somit zur Produktnachverfolgung geeignet ist. Auch wurde ein Zusammenhang mit dem Reaktionsumsatz am Messpunkt hergestellt. Durch den dominierenden Produkteinfluss gibt es eine Korrelation zwischen dem Abfall der gemessenen Extinktion und dem Abfall des Umsatzes.

UNIS:

Wie bereits in AP 1.1 genannt, wurden Körperschall sowie Ultraschall für die Lösungspolymerisation von NVP ausgeschlossen.

Die UV/VIS Spektroskopiemesstechnik wurde neben der Stabsondentechnik auch mit einer von Ehrfeld zur Verfügung gestellten Messzelle getestet. Leider gab es keine Möglichkeit diese Messzelle zu temperieren. Ein Test dieser Messzelle war daher leider erfolglos. Die Stabsonde von Cemos hingegen wurde nach positiven Screenings ausgiebig getestet. Ziel war es, mittels einer Konzentrationsmessung den Monomergehalt bzw. den Umsatz zu bestimmen. Eine Verschiebung des Umsatzes ist infolge der Volumenverringerung aufgrund von Fouling zu erwarten. Gleichzeitig gilt es ein Schichtdickenwachstum auf der Sondenspitze bzw. auf der gegenüberliegenden planaren Fläche zu messen. Es konnte gezeigt werden, dass beide Phänomene während der Lösungspolymerisation von NVP stattfinden und welche Signale welchem System zu zuordnen sind.

Die Verweilzeituntersuchungen stellen zur Spektroskopiemesstechnik eine komplementäre Messmethode dar. Durch die Untersuchung mittels Leitfähigkeit lässt sich integral eine Aussage über den Zustand des Reaktors treffen. Mit zunehmender Betriebsdauer des Reaktors bricht der Tracer zu einem früheren Zeitpunkt durch den Reaktor und das Signal bekommt ein längeres Tailing. Dies geschieht, da sich mit fortschreitender Betriebsdauer eine viskose Wandschicht aufbaut und der Großteil des Tracers aufgrund des verengten Querschnitts früher durchbricht. Ein Teil des Tracers diffundiert jedoch in diese Wandschicht, wodurch ein Tailing in der Verweilzeitverteilung entsteht. Diese Wandschicht kann nach einer intensiven Wasserspülung nicht mehr rückstandsfrei entfernt werden. Eine niedrigere Monomerkonzentration zeigt dabei, dass es deutlich später zu einem Aufbau einer Wandschicht kommt. Eine

niedrigere Initiatorkonzentration zeigt sogar, dass neben der späteren Ausbildung der Wandschicht auch eine makroskopische Regeneration der Wandschicht durch Wasserspülung möglich ist bzw. diese nicht volumenverändernd ist.

AP 1.4 Übertragung erfolgreicher Messmethoden auf die anderen Stoffsysteme

BASF:

Sowohl BASF als auch UNIS haben die UV/VIS-Spektroskopie verwendet, für die anderen Stoffsysteme wurde die Verwendung im Einzelfall geprüft. Allerdings wurden dort andere Messtechniken bevorzugt. Die von BASF verwendete Temperaturmessungen mit zwei 50 cm langen, 10-fach PT100 Temperatursensoren ist prinzipiell auch auf die radikalische Lösungspolymerisation von N-Vinylpyrrolidon der UNIS oder andere Stoffsysteme mit exothermen Reaktionen übertragbar.

CEMOS:

Die Stabsonde von CeMOS wurde auch bei TUBS und ITMC-UH getestet. Bei der TUBS zeigten die Messergebnisse eine Korrelation zwischen der Änderung der Extinktion und der experimentell bestimmten Schichthöhe der Belagsschicht. Die Messtechnik wurde für die Anwendung im Produktionsmaßstab allerdings als ungeeignet identifiziert, da sie nur lokale Informationen in einem Messfenster von wenigen Quadratmillimetern liefern und dies für die TUBS nicht ausreichend ist.

Die Testmessungen bei ITMC-UH ergaben, dass die starke Änderung des Massenanteils an Polymer im System während der Reaktion weitaus signifikantere Effekte als das Auftreten von Belägen im Mischelement verursachen. Dadurch konnte keine Korrelation zwischen der Extinktion und der Belagsschicht ermittelt werden.

UNIS:

Bei BASF und UNIS wurden alle zur Verfügung stehenden Messmethoden getestet. Leider wurde nur die CEMOS entwickelte Stabsonde für tauglich erachtet. Die optische Messtechnik wurde daher auch an den anderen Stoffsystemen teilweise erfolgreich getestet.

AP 1.5 Test robuster In-Prozess-fähiger Messmethoden zur modellgestützten Prozessführung

BASF:

Aus den in AP 1.1 und AP 1.3 genannten Gründen konnten die Arbeiten zur quantitativen Messung von Belagsbildungsvorgängen bei der radikalischen Lösungspolymerisation von Polyacrylsäure nicht so weit entwickelt werden, dass eine modellgestützte Prozessführung aufgesetzt werden konnte.

CEMOS:

Die Messmethode wurde in den Reaktoren getestet und den Sicherheitsansprüchen angepasst. Es wurde auch sichergestellt, dass die Sonde robust gegenüber Reinigungsverfahren und eventuellem Ein- und Ausbau aus dem Reaktor ist.

Der zeitliche Verlauf der spektroskopischen Messungen im Reaktor liefert reproduzierbare Messreihen, die eine Differenzierung von Konzentrationen erlauben.

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

AP 2.1 Belagsbildungsversuche mit integrierter Messtechnik an einem Strömungskanal / Messzelle

BASF:

Das quantitative Monitoring von Belagsbildungsvorgängen mittels verschiedener Messtechniken wurde bei BASF am Laborreaktor durchgeführt, welches im nächsten AP behandelt wird.

UNIS:

Die UNIS führte die Belagsbildungsversuche nicht in einem Strömungskanal sondern in einem Laborreaktor bzw. Halbschalenreaktor der Firma Fluitec durch.

AP 2.2 Belagsbildungsversuche mit integrierter Messtechnik im Laborreaktor

BASF:

Für die Untersuchung von Belagsbildung wurden bei BASF verschiedene Versuche zur radikalischen Lösungspolymerisation von Acrylsäure in der ContiPlant® der Fa. Fluitec durchgeführt. Mittels nachträglicher Analyse der dabei genommenen Proben konnte die Fouling-Neigung der Versuche bestimmt werden. So zeigt ein Umsatzrückgang an den Messstellen im Reaktor, dass es zu Fouling gekommen sein muss, da ein verringertes Reaktionsvolumen vorliegt und dadurch die Verweilzeit beeinflusst wird.

Eine Messung der Belagsbildung mittels UV/VIS-Spektroskopie war (wie in AP 1 bereits beschrieben) nicht erfolgreich. Anpassungen, wie die Verwendung von CPM und die Wahl alternativer Filter, konnten die Anwendbarkeit nicht verbessern. Zudem wurde die Einbaulage der Messsonde untersucht. Es zeigte sich, dass die Sonde in Strömungsrichtung eingebaut sein muss, da diese im Gegenstrom i. d. R. bereits beim Anfahren des Versuchs mit Ablagerungen belegt wird und keine Messsignale mehr erhalten werden können. Auch ein anschließendes Spülen der Anlage hilft nicht immer, sodass die Sonde ausgebaut und manuell gereinigt werden musste. Bei der Einbaulage in Strömungsrichtung tritt dieses Problem sehr viel seltener auf.

Die Körperschallmessung konnte, wie in AP 1 gezeigt, keine Unterscheidung der Versuche in Belagsbildend oder Belagsfrei oder gar eine Quantifizierung vornehmen.

Für die Verwendung der axialen Temperaturmesssonden der Fa. Fluitec und aufgrund einer besseren Prozessstabilität wurde auf eine konstante Manteltemperatur umgestellt. Die Einrichtung und Verwendung des Temperaturmesssystems stellte sich im Vergleich zu anderen Messsystemen als einfacher dar. Anhand der Stationarität der Temperaturprofile konnte noch während der laufenden Versuche eine Einteilung vorgenommen werden, ob und wie sehr sich Beläge bilden.

Grundsätzlich war es im Projekt jedoch nicht möglich mit den erprobten und weiterentwickelten Messmethoden für die radikalische Lösungspolymerisation von Acrylsäure eine Quantifizierung der Belagsbildung vorzunehmen. Allerdings wurde bspw. mit dem Temperaturmesssystem eine Methode verwendet, welche auch in Zukunft bei der Produkt- und Verfahrensentwicklung zum Einsatz kommen kann. So arbeitet Fluitec an einem kontinuierlichen Reaktionskalorimeter mit dieser Messtechnik.

CEMOS:

Es wurden Messungen im Halbschalenreaktor durchgeführt die durchgehend das Extinktions-signal bei auftretendem Fouling messen. In den ersten drei Stunden der Reaktion kann ein

Anstieg der Extinktion beobachtet werden, was laut AP1.3 auf die Erhöhung der Produktkonzentration bzw. Auftreten von Fouling zurückzuführen ist. Das Öffnen des Reaktors bestätigt, dass sich Fouling auf der Sondenspitze bildet, während die Mischelemente noch kein signifikantes Fouling aufweisen. Beim Öffnen des Reaktors nach 5,5 h ist zu sehen, dass sich die Mischelemente mit Fouling belegt haben und sich so das Innenvolumen des Reaktors verringert. Dies führt dazu, dass sich das Umsatzprofil des Reaktors verschiebt und am Ort der Stabsonde der Umsatz abfällt, was durch einen Rückgang der Extinktion zu erkennen ist.

In Mehreren Messreihen bei unterschiedlichen Startkonzentrationen des Edukts bzw. Initiators können die Zusammenhänge reproduzierbar bestätigt werden. Bei einem Vergleich mit herkömmlichen Druckmessungen lässt sich der Vorteil der Spektroskopie verdeutlichen. Während der Druck des Systems sich erst mit Belagsbildung an den Mischelementen und einer damit einhergehenden Innenvolumenänderung des Reaktors ändert, kann die Spektroskopie bereits geringe Foulingsvorgänge ab Start der Reaktion messen. Dies bedeutet, dass Änderungen am Stoffsystem erfassbar sind, bevor es zu einer signifikanten Änderung des Umsatzes kommt. Die Spektroskopie stellt damit eine effektive Form der Früherkennung von Fouling dar, die über die Definition von Grenzwerten dazu angewendet werden kann, den Reaktor unter stabilen Reaktionsbedingungen zu betreiben und frühzeitige Reinigungsprozesse einzuleiten, bevor es zu einer Änderung der Produktqualität durch Umsatzänderung kommt.

UNIS:

Versuche zur Spektroskopiemesstechnik wurden im Halbschalenreaktor durchgeführt. Durch die Voruntersuchungen der Spektroskopiemesstechnik konnte gezeigt werden, dass ein sinkender Umsatz eine Erniedrigung des Extinktionssignals bedeutet, wohingegen eine Erhöhung der Extinktion mit einem Schichtdickenwachstum gleichbedeutend ist. Versuche mit Reaktion zeigen, dass sich nach 3 h Reaktionszeit eine Foulingschicht auf der Sondenspitze zu sehen ist. Die Mischerelemente sind jedoch noch visuell belagsfrei und der Umsatz über diese Reaktionszeit ist konstant. Über diese Reaktionszeit konnte daher ein Anstieg des Extinktionssignals beobachtet werden. Nach 8 h Reaktionszeit bei Standardbedingungen und anschließendem Öffnen des Reaktors sind alle Mischelemente mit Belagsbildung belegt, wie in Abb. 9 zu sehen ist.



Abb. 9: Statisches Mischelement nach 8 h Betriebsdauer bei Standardbedingungen.

Die Belagsbildung im Inneren der statischen Mischelemente führt zu einer Verringerung des freien Volumens im Reaktor und dadurch auch zu einer Verringerung der mittleren Verweilzeit. Die Verringerung der mittleren Verweilzeit hat damit einen Umsatzrückgang zur Folge.

Diese Untersuchungen wurden auch bei unterschiedlichen Initiator- und Monomerfeedkonzentrationen gemacht. Hinzuzufügen ist allerdings, dass bei einem reduzierten Monomer- sowie Initiatorgehalt eine Belagsbildung deutlich später bzw. gar nicht im betrachteten Betriebszeitraum aufgetreten ist. Im Vergleich zu Druckmessungen ist die Spektroskopiemesstechnik eine optische Messmethode, die es erlaubt, frühzeitig lokal über ein Schichtdickenwachstum

bzw. über eine Umsatzänderung zu informieren. Die Ergebnisse wurden gemeinsam mit Cemos in einem Fachjournal publiziert.¹

AP 2.3 Standardisierte quantitative Charakterisierung des Mischverhaltens für die Initialvermischung eingesetzter Mikromischer

BASF:

Um eine ideale Vorvermischung der Eduktströme zu gewährleisten und somit ausschließen zu können, dass eine unzureichende Durchmischung von Monomer, Initiator und Lösungsmittel eine Belagsbildung begünstigen, wurden CFD-Berechnungen für die eingesetzten LH2®-Mischer der Fa. Ehrfeld durchgeführt. Diese ergaben, dass die Edukte bereits unmittelbar nach dem Mischer als ideal durchmischt angesehen werden können.

UNIS:

Eine Untersuchung der Vortemperierung und Vorvermischung war an der UNIS nicht vorgesehen, wurde aber aufgrund der guten Ergebnisse mit der Stabsondenmesstechnik und der reproduzierbaren experimentellen Ergebnisse gewünscht. An der UNIS wurden LH2-Mischer mit unterschiedlichen Mischplatten und Kaskadenmischer der Firma Ehrfeld getestet. Den Referenzfall dazu liefert ein HPLC T-Mischer. Bewertet wurde die Vorvermischung durch optische Messtechnik, Drucksignal, gravimetrische Bestimmung der Gelmenge und die optische/visuelle Beurteilung. Die visuelle Beurteilung der Mischelemente ergab kein eindeutiges Bild über den Einfluss unterschiedlicher Vormischung auf die Belagsbildung. Die gravimetrische Bestimmung sowie die optische Messmethode als auch das Drucksignal ergab, dass der LH2 Mischer mit unterschiedlichen Mischplatten deutlich weniger Belagsbildung bzw. deutlich später als der Kaskaden sowie der T-Mischer verursacht. Eine schnellere Mischzeit wirkt sich somit positiv auf das Foulingverhalten in einem Halbschalenreaktor aus. Die Vortemperierung hat einen geringen Einfluss auf die Belagsbildung. Der Reaktor kann jedoch in einem höheren Umsatzbereich betrieben werden, was einen Vorteil bedeuten kann.

AP 3 Modellhafte Beschreibung von Belagsbildungsvorgängen

AP 3.2 Weiterentwicklung der Reaktionskinetik und der Struktur der Polymerkette

BASF:

Die reaktionskinetische Beschreibung der radikalischen Acrylsäurepolymerisation in wässriger Lösung basierte zunächst auf dem Modell von Wittenberg et al.² Durch quantenchemische Berechnungen der BASF wurde allerdings gezeigt, dass der Reaktionsschritt des Transfers zum Monomer sehr viel unwahrscheinlicher ist als im Modell von Wittenberg et al. angegeben. Es wurden daraufhin alternative Nebenreaktionen aus der Literatur untersucht, um diesen Reaktionsschritt zu ersetzen. So zum Beispiel die Reaktion mit dem Stabilisator MeHQ oder der inhärent in der Acrylsäure vorkommenden Diacrylsäure. Das Modell wurde in verschiedenen Arbeiten weiter untersucht und weiterentwickelt. Als Basis dienten praktisch durchgeführte (Semi-)Batch-Experimente, sodass reale Daten für eine Parameterschätzung über das Simu-

¹ Spoor, E., Welzel, S., Nieken, U. & Rädle, M. (2023). UV/VIS-Spectroscopic Inline Measurement for the Detection of Fouling Processes during the Polymerization of N-Vinylpyrrolidone. *Reactions*, 4010011.

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

lationstool Predici® zur Verfügung standen. Dadurch konnten schwer zu ermittelnde Geschwindigkeitskoeffizienten von Nebenreaktionen ermittelt und angepasst werden. Ermittelte und für die Parameterschätzung in Predici verwendete Größen waren der Umsatz, die Molmasse und die Anzahl der Verzweigungen und Doppelbindungen (d.h. Makromonomere) als Hinweis auf die Struktur der Polymerketten. Ziel war es, nicht nur den Fortschritt der Reaktion simulieren zu können, sondern mit dem Modell auch eine Aussage über Struktur und Charakteristik des gebildeten Polymers zu erhalten.

Das finale Modell konnte schließlich genauere Angaben zu Umsatz, M_w und der Struktur der Polymerketten machen, sodass dieses für zukünftige Simulationen und der Planung von Experimenten verwendet werden kann. Es bietet sich jedoch an, den Anwendungsbereich des Modells weiter zu überprüfen bzw. zu erweitern, da das Modell hauptsächlich für einen Temperaturbereich von ca. 90 °C entworfen wurde.

UNIS:

Der Reaktionsmechanismus der NVP-Polymerisation wurde bereits in KoPPonA 1.0 entwickelt.¹ Das kinetische Modell wurde anschließend um die für die Gelbildung relevanten Nebenreaktionen erweitert. Dazu wurden bei BASF DFT-Rechnungen durchgeführt, die nahelegen, dass Transferreaktionen zum Monomer Polymerketten mit terminalen Doppelbindungen (TDB) erzeugen, die wiederum in wachsende Ketten eingebaut werden und zur Vernetzung oder Verzweigung führen können. Die Polymerpopulation wird somit durch drei Eigenschaftskorrelaten charakterisiert: die Kettenlänge n , die Anzahl der TDB i und die Anzahl der Verzweigungen k . Kommerziell erhältliche Galerkin-FEM-Löser, wie der in Predici® implementierte, sind in der Regel in der Lage, Probleme mit einer diskreten Eigenschaftsdimension zu lösen. Um Systeme mit mehrdimensionalen Eigenschaftsverteilung zu simulieren, muss das Problem deshalb in eine Reihe von eindimensionalen Problemen transformiert werden. Der einfachste Weg ist, nach einer Eigenschaft zu lösen, z.B. der Kettenlänge, und für die anderen diskreten Eigenschaften unterschiedliche Populationen - sogenannte Klassen - zu definieren. Ein anderer Ansatz kann mithilfe sogenannter Pseudoverteilungen verwendet werden. Diese Pseudoverteilungen sind als Momente aller diskreten Eigenschaftskorrelaten bis auf eine definiert - in der Regel die Kettenlänge. Das Resultat ist eine Modellfamilie mit Hilfe derer mikrostrukturelle Eigenschaftsverteilungen wie die Kettenlängen-, TDB- oder Verzweigungs-Verteilung sowie die zeitlichen Verläufe von Molekulargewichtsmittelwerten, mittleren Verzweigungsdichten etc. effizient berechnet werden können.^{2,3} Mithilfe der Modelle ist es möglich eine dynamische Aussage über die Anzahl der Verzweigungen in Abhängigkeit der Kettenlänge über unterschiedliche Prozessbedingungen wie Monomer-, Initiatorkonzentration oder Verweilzeit zu treffen. Die Modelle konnten anschließend erfolgreich in einem CSTR-Reaktor

¹ Deglmann, P., Hellmund, M., Hungenberg, K. D., Nieken, U., Schwede, C., & Zander, C. (2019).

Side Reactions in Aqueous Phase Polymerization of N-Vinyl-Pyrrolidone as Possible Source for Fouling. *Macromolecular Reaction Engineering*, 13(5), 1900021.

² Zander, C., Hungenberg, K. D., Schall, T., Schwede, C., & Nieken, U. (2020). Modeling Strategies for the Propagation of Terminal Double Bonds During the Polymerization of N-Vinylpyrrolidone and Experimental Validation. *Macromolecular Reaction Engineering*, 2000009.

³ Welzel, S., Zander, C., Hungenberg, K. D & Nieken, U. (2022). Modeling of the Branching Point Distribution During the Polymerization of N -Vinylpyrrolidone. *Macromolecular Reaction Engineering*, 2200005.

durch den Monomerumsatz, das massenmittlere Molekulargewicht, die Molekulargewichtsverteilung und die Verzweigungsverteilung validiert werden.¹ Die Modellierung der NVP-Polymerisation wird damit seitens der UNIS als abgeschlossen betrachtet.

AP 3.3 Mechanismus und Modelbildung zu den Initialstadien und Adhäsion der Belagsbildung

UNIS:

Beim Projektpartner UNIS werden mesoskopische Simulationen von Polymerlösungen in wandnahen Grenzschichten durchgeführt, um das Wechselspiel von Adhäsion und Hydrodynamik zu untersuchen. Damit soll das mechanistische Verständnis der Belagsbildung unterstützt werden. Die verwendete Methode ist die Smoothed Dissipative Particle Dynamics (SDPD) Methode, die Fluide im mesoskopischen Bereich zwischen Nano- und Mikrometern beschreiben kann und somit auf den relevanten Zeit- und Längenskalen anwendbar ist. Dabei wird das Fluidsystem mithilfe von Lagrange'schen Partikeln diskretisiert, die sich mit dem Strömungsfeld bewegen und mit benachbarten Teilchen durch paarweise Kräfte wechselwirken. Die im Diskretisierungsprozess verwendete Methode ist die Smoothed Particle Hydrodynamics (SPH) Methode. Wichtig ist für Modelle, die auf mesoskopischen Zeit- und Längenskalen anwendbar sind, die Möglichkeit, thermische Fluktuationen entsprechend des Fluktuations-Dissipations-Theorems zu integrieren. Polymere können mit einem sogenannten Bead-Spring-Modell integriert werden. SDPD-Partikel, die als Bead einer Polymerkette ausgewählt werden, werden durch Federkräfte verbunden. Mithilfe dieser Simulationsmethode können Polymermigrationen in unterschiedlichen Strömungen wie Poiseuille- oder Couette-Strömung untersucht werden. Des Weiteren kann der Einfluss geometrischer Störfaktoren auf die Migration von Polymeren in verschiedenen Strömungsprofilen untersucht werden.

Besonders die Ober- bzw. Grenzflächenthematik inkl. Adsorptions- und Desorptionskinetik der Polymerketten wurde bislang wenig betrachtet. An der UNIS konnten die grundlegenden Mechanismen des Fouling-Prozesses an Grenzflächen betrachtet werden. Es konnte festgestellt werden, dass die Vorgänge an der Oberfläche in extrem unterschiedlichen Zeitskalen stattfinden. Aufgrund der hohen Verweilzeit langer Ketten an der Oberfläche, sind Nebenreaktionen bzw. Vernetzungsreaktionen als Folgereaktion zu vermuten. Diese Oberflächenreaktion sorgt für sehr stark verzweigte und vernetzte Polymere, die wiederum stark anhaften. Des Weiteren wurde festgestellt, dass das Umpumpen einer unreaktiven Kollidon30-Lösung durch einen Kapillarreaktor eine Wandschicht erzeugt, welche jedoch nach einem Spülvorgang keine volumenvermindernde Wirkung im Gegensatz zu einer radikalischen Polymerisation zeigt.

UPB:

An der UPB wurde die Adsorption von Polyacrylsäure (PAA) auf technisch relevanten Fe-Cr Legierungsoberflächen sowie vergleichend dazu auf SiO_x-terminierten Oberflächen untersucht. Hierzu wurde eine in-situ FTIR-ATR Flusszelle in Betrieb genommen und die Adsorptionskinetik sowie die konzentrationsabhängige Anlagerung der Makromoleküle untersucht. Vergleichend dazu wurde Einzelmolekülspektroskopie durchgeführt und die Ergebnisse durch Schichtdickenmessungen mittels Ellipsometrie verifiziert. Dabei hat sich gezeigt, dass PAA sowohl auf der Fe-Cr Legierungsoberfläche, als auch auf der SiO_x-Oberfläche einen nanometerskaligen, konzentrationsunabhängig chemisorbierten Film mit Defektstellen ausbildet. Die

¹ Welzel, S., Burmeister, J., Höppchen, O. & Nieken, U. (2023). Validation of an Extended Kinetic Model of Free-Radical N -Vinylpyrrolidone Polymerization. *Macromolecular Reaction Engineering*, 2200075.

Anbindung an die Fe-Cr Legierungsoberfläche erfolgt dabei über spezifische Koordinationsbindungen zwischen funktionellen Gruppen des Polymers und Metallionen der Oberfläche. Im Gegensatz dazu bildet sich auf einer mit PAA vorbelegten Oberfläche eine konzentrationsabhängige, physisorbierte Polymerschicht aus. Die Ergebnisse wurden in einem Adsorptionsmodell zusammengefasst¹ und die die ermittelten Desorptionskräfte für weiterführende Berechnungen an UNIS übergeben.

Im Rahmen des AP3.3 wurde somit ein umfangreiches Verständnis der ablaufenden Prozesse an der Grenzfläche der oxidbelegten Legierung und der wässrigen Polymerlösung erhalten. Die Ergebnisse können für die Entwicklung geeigneter Beschichtungen genutzt werden.

AP 3.4 Skalenübergreifende Modellierung von Fluiddynamik und Belagsbildungsvorgängen durch Kombination von CFD, Reaktionskinetik und anderen Modellierungstechniken

BASF:

Es wurde ein automatischer Simulationsworkflow in OpenFOAM® implementiert, welcher es erlaubt, Simulationsberechnungen für beliebige Simulationssysteme mit überschaubarem Aufwand durchzuführen. Der Workflow kann zur Vorhersage von Belagsbildungsphänomenen und zur Auslegung von Polymerisationsreaktoren eingesetzt werden.

Hierzu werden CAD-Geometrien der verwendeten Apparate (z.B. Rührkessel und statische Mischer) verwendet, um ein Berechnungsgitter zu erzeugen. Anschließend wird die Polymerisationsreaktion mittels Predici® entwickelt, welche mittels einer Schnittstelle mit OpenFOAM® verknüpft werden kann. Hierbei werden auch Effekte wie die Mikrovermischung beachtet und es können noch weitere physikalische Modelle hinzugefügt werden.

Der Workflow wurde anhand des Beispiels der Acrylsäurepolymerisation in einem idealen Pfropfenströmungsreaktor getestet. Durch diese Untersuchung kann das Ergebnis einfach mit alternativen Simulationstools wie Predici® verglichen werden. Es zeigte sich eine große Übereinstimmung zwischen den Simulationswerkzeugen, welche annähernd identische Ergebnisse liefern

UNIS:

An der UNIS werden CFD-Simulationen in verschiedenen Reaktorausschnitten und repräsentativen Geometrien durchgeführt, um das Zusammenspiel zwischen Hydrodynamik, diffusivem Stofftransport und Reaktionskinetik am Beispiel der Polymerisation von NVP in Lösung zu untersuchen. Die Umsetzung erfolgt mit dem Open-Source Softwarepaket Openfoam® unter Einbindung der in AP 3.2 weiterentwickelten Reaktionskinetik mittels der Momentenmethode und einem Stofftransportmodell, dass den diffusiven Transport von statistischen Momenten beschreiben kann.

Eine Polymerverteilung wird normalerweise durch ihre Momente beschrieben. Um den Transport in einem Polymersystem zu berechnen, wird daher eine Formulierung für den Transport von Momenten der Verteilung benötigt. Eine Formulierung ist nur möglich, wenn sich die Momente schließen oder wenn es eine geeignete Schließungsbedingung gibt. Daher wurden zwei

¹ Neßlinger, V., G.-Orive A., Meinderink D.& Grundmeier, G. (2022). Combined in-situ attenuated total reflection-Fourier transform infrared spectroscopy and single molecule force studies of poly(acrylic acid) at electrolyte/oxide interfaces at acidic pH, Journal of Colloids and Interface Science, 615, 563-576.

verschiedene Vereinfachungen der Stefan-Maxwell-Diffusion abgeleitet, die die Transportgleichung von polymeren Spezies in einen geschlossenen Satz von Momentengleichungen umwandeln. Das Modell "No Polymer Friction" kann verwendet werden, wenn eine stark verdünnte Polymerlösung vorhanden ist und somit die Reibung zwischen den Polymermolekülen vernachlässigt werden kann. Im Gegensatz dazu kann bei hohen Polymerkonzentrationen das Modell "Infinite Polymer Friction" verwendet werden, da bei hohen Konzentrationen die Reibung zwischen den Polymeren extrem hoch ist, so dass sie praktisch nicht gegeneinander, sondern nur mit dem Lösungsmittel diffundieren. Aus diesem Grund "erstarrt" das System, sobald das Lösungsmittel im Gleichgewicht ist. Die Modelle wurden bereits erfolgreich publiziert.¹

Weiter konnte erfolgreich ein Viskositätsmodell abhängig vom Molekulargewicht und des Polymergehalts entwickelt werden.² Mit diesem CFD-Modell kann beispielsweise ein Kapillarreaktor simuliert werden und den Aufbau einer viskosen Wandschicht nachvollzogen werden. Anschließend wurde das entwickelte Modell mittels experimentellen Verweilzeitmessungen erfolgreich für unterschiedliche Initiator- und Monomerkonzentrationen validiert werden.¹

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

AP 4.1: Voraussage von Belagsbildungsvorgängen in Abhängigkeit von eingesetztem Monomer, Kinetik, Fluiddynamik und apparatespezifischen Faktoren als Funktion der Zeit

BASF:

Im Arbeitspaket 4.1 werden in den im AP 3.4 dargestellten Workflow reaktionskinetische Modelle für die Polymerisation von Acrylsäure und N-Vinylpyrrolidon eingebunden. In einem zweiten Schritt werden mit Hilfe der Dimensionsanalyse dimensionslose Größen abgeleitet, die das Auftreten von Belagsbildung beeinflussen.

Anhand dieser dimensionslosen Größen werden in einem dritten Schritt Prozessbedingungen ausgewählt, für die mit dem Simulationsworkflow vorhergesagt wird, ob Belagsbildung auftritt oder nicht. Die Prozessbedingungen mit und ohne Belagsbildung werden dann in ein Diagramm eingetragen, dessen Koordinaten den dimensionslosen Größen entsprechen. Damit lässt sich ein Bereich mit stabilen von einem Bereich mit instabilen Prozessbedingungen eindeutig unterscheiden.

RWTH:

In diesem Arbeitspaket wurde von Seiten der RWTH ein Modell mit stagnierenden Phasen entwickelt, welches die Belagsbildung beschreiben soll. Das Modell soll als Prozessmodell dienen und demnach dimensionsreduziert modelliert werden, um kurze Rechenzeiten zu ermöglichen. Dennoch muss die axiale Dimension auf jeden Fall betrachtet werden und das Fouling wird in radialer Richtung angenommen. In die stagnierende Phase kann das Reaktionsgemisch diffundieren und durch einen erhöhten Polymeranteil in der stagnierenden Phase

¹ Welzel, S., Säckel, W. & Nieken, U. (2022). Modeling of Diffusive Transport of Polymers Moments Using Limiting Cases of the Maxwell–Stefan Model. *Macromolecular Reaction Engineering*, 2200045.

² Welzel, S., Zander, C. & Nieken, U. (2023). Wall Layer Formation in Continuously Operated Tubular Reactors for Free-Radical Polymerizations. *Chemie Ingenieur Technik*, 2200195.

auch an Volumen wachsen. Dem gegenüber steht die Erosion durch Scherkräfte. Polymer wird auch aus der stagnierenden Phase abgelagert. Alles zusammen wurde für verschiedene Zuführbedingungen simuliert. Die Parameter des Modells wurden aus einem Datensatz für eine Reaktionsbedingung gefittet. Anschließend wurden die Messwerte des Umsatzes für andere Reaktionsbedingungen verglichen und eine gute Übereinstimmung konnte festgestellt werden.

UNIS:

Im Arbeitspaket 4.1 wird das eigens entwickelte und experimentell validierte CFD-Modell verwendet, um Voraussagen über die Belagsbildung in Abhängigkeit von Prozessbedingungen und Geometrie als Funktion der Zeit zu treffen. Hierzu wurden unterschiedliche Lastfälle in einem Kapillarreaktor simuliert. Dabei wurden Monomerkonzentrationen zwischen 5-20 wt.-% und Initiatorkonzentrationen zwischen 0.002-0.02 wt.-% verwendet. Ab einem bestimmten Zeitpunkt kommt es bei hohen Initiator- und Monomerkonzentrationen zu einem Anstieg des maximalen Polymergewichtsanteils. Des Weiteren steigt durch die hohen Verweilzeiten in Wandnähe der Verzweigungsgrad und damit das Molekulargewicht. Die Folge ist eine sehr hochviskose Wandschicht, die bis zur Gelbildung aufwächst. Bei einer sehr niedrigen Initiatorkonzentration von 0.002 wt.-% kam es zu keinem Schichtaufbau und keiner Gelbildung. Diese Übereinstimmungen konnten auch mit experimentellen Befunden verifiziert werden. Des Weiteren konnten Strömungssimulationen mit einer Geometrie durchgeführt werden, welche die Umströmung von Hindernissen wie beispielsweise Mischerelemente darstellen. Interessant zu beobachten sind hier die „Totzonenbereiche“, das sind Bereiche, in die Polymere und Monomere diffundieren können, aber die konvektive Strömung nahezu null ist. Das bedeutet, dass die Verweilzeit der diffundierten Polymere und Monomere hier nahe unendlich ist. Daher liegt hier ein deutlich erhöhter Polymergewichtsanteil im Vergleich zur restlichen Geometrie vor. Auch vor Querschnittsverengungen findet sich ein solcher Bereich niedriger Strömungsgeschwindigkeit, damit hoher Verweilzeit und somit hohem Polymergewichtsanteil. Die Größe der Totzonen haben einen großen Einfluss auf die Zusammensetzung und damit auf die Bildung von Fouling-Ablagerungen. Konzentrationsgradienten zwischen dieser Zone und der Hauptphase nehmen mit der Größe der Totzone aufgrund des begrenzten Massentransports senkrecht zu den Stromlinien des baryzentrischen Geschwindigkeitsfeldes zu. Diese Bereiche sind besonders kritisch für die Prozessführung und damit konstruktiv zu minimieren.

AP 5 Prävention der Belagsbildungsvorgänge durch physikalische / chemische Maßnahmen

AP 5.1 Modellbasierte Optimierung von Reaktor- und Mischergeometrien zur Reduzierung / Vermeidung von Belägen

BASF:

Im Rahmen des Projektes wurden umfangreiche Studien zur Optimierung der Fluitec CSE/X Reaktorgeometrie im Hinblick auf die Reduzierung von Belagsbildung durchgeführt. Dazu wurde die ursprüngliche Geometrie des Mischers parametrisiert und weitere Geometrieparameter zur Darstellung von Aussparung und zur Definition eines Spaltes zwischen dem eigentlichen Statischen Mischerelement und der Reaktorwand eingeführt. Zur Optimierung der Geometrie wurde ein Workflow auf Basis der Methode der Bayesschen Optimierung entwickelt. Als Maß für das Auftreten der Belagsbildung wurde die Breite der Verweilzeitverteilung ermittelt, da diese in CFD-Studien eine Korrelation mit der Neigung zur Belagsbildung zeigte. Die letztendliche Optimierung wurde in einem iterativen Workflow durchgeführt.

Die ermittelte Mischergeometrie wurde sowohl BASF-intern mittels 3D-Druck gefertigt als auch über das klassische Verfahren bei der Fa. Fluitec gefertigt. Neben dem Maß für das Spaltmaß weist auch die Art und Anzahl der Stege zur Fixierung der statische Mischer einen großen Einfluss auf die Belagsbildung auf.

RWTH:

Arbeitspaket 5.1 hatte das Ziel, die Geometrien der im Projekt verwendeten Initialmischer und Reaktoren strömungsmechanisch zu untersuchen und wenn möglich zu optimieren, um eine Reduktion oder im Idealfall Verhinderung von Belagsbildung zu erreichen. Dies erforderte zunächst eine genaue Analyse des Apparat- und Prozessverhaltens unter Verwendung der unmodifizierten Geometrien, um das nötige Prozessverständnis zu gewinnen. Zu diesem Zweck wurden der vom Projektpartner Ehrfeld Mikrotechnik hergestellte LH2-Multilaminationsmischer, sowie der Miprowa Lab Reaktor, hinsichtlich ihrer Fluidodynamik und Mischgüte untersucht und charakterisiert. Das Mittel der Wahl hierfür war die numerische Strömungssimulation, da diese es ermöglicht, die inneren Abläufe der Apparate zu betrachten, die durch experimentelle Untersuchungen nicht oder nur stark eingeschränkt zugänglich sind. Eingesetzt wurde die auf Finiten Elementen basierte Software COMSOL Multiphysics, da diese sich eignet, verschiedene physikalische Vorgänge wie Strömung und Vermischung zu koppeln.

Bei der Untersuchung des LH2-Mischers zeigte sich, dass der Mischprozess sich nur in einem kleinen Teil der Gesamtgeometrie abspielte und diese daher zugeschnitten werden konnte, um das Modell zu verkleinern. Das reduzierte Modell wurde dann weiteren Studien unterzogen, wobei der Fokus auf der Identifikation von Symmetrien und Periodizitäten lag, welche sich ausnutzen ließen, um das Modell ohne Verlust an Aussagekraft möglichst weit zu vereinfachen und nachfolgende Simulationen zu beschleunigen. Damit sich etwaige Geometriemodifikationen auch praktisch mit vertretbarem Aufwand umsetzen lassen, dürfen diese fertigungstechnisch nicht zu komplex sein. Vor diesem Hintergrund wurde die Mischblende als bestes Ziel für eine Geometriemodifikation identifiziert. Verschiedene Spaltformen mit sich verengendem und erweiterndem Querschnitt wurden untersucht. Es zeigten sich zwar lokale Auswirkungen auf die Strömungsfelder kurz hinter der Mischblende, diese hatten jedoch kaum Einfluss auf die Vermischung insgesamt. Einen wesentlich größeren Einfluss hatte stattdessen die Massenflussrate. Unterhalt einer bestimmten Flussrate ergab sich ein laminares Strömungsfeld, in dem die verschiedenen Spezies sich kaum vermischten, bei Überschreiten dieser kritischen Flussrate war diese Trennung aber nicht mehr gegeben.

Für den Miprowa Lab Reaktor wurden neuartige Mischelemente hinsichtlich ihrer Auswirkung auf Totzonen, Druckverlust und Vermischung untersucht. Zwei verschiedene Varianten von gewellten Mischelementen zeigten eine ähnliche Performance wie die bisherigen Elemente mit geraden Stegen. Zusätzlich wurde geprüft, wie sich bei gleichbleibender Kanalbreite der Wechsel von drei Lagen an Mischelementen zu zwei breiteren Lagen auswirkt. Hier zeigten sich eine langsamere Vermischung, aber auch eine deutliche Reduktion des Druckverlusts, sodass diese Konfiguration je nach Anwendungsfall interessant sein könnte.

Zusätzlich zu diesen Schwerpunkten wurde in Kooperation mit den Projektpartnern eine CFD-Benchmark Studie durchgeführt. Hierfür wurde der Ehrfeld Kaskadenmischer 15 mit den verschiedenen CFD-Softwarepaketen der einzelnen Partner simuliert und der Druckverlust sowie die Mischgüte verglichen, um sicherzustellen, dass alle Softwarepakete hinreichend genaue Ergebnisse liefern. Dies konnte gezeigt werden.

UNIS:

Die Modellgestützte Optimierung von Reaktor- und Mischergeometrien für die Lösungspolymerisation übernahm in diesem Arbeitspaket die BASF. An der UNIS konnten jedoch unterschiedliche Mischergeometrien von Fluitec getestet werden. Das Ergebnis ist, dass der CSE-XD6 Mischer im Vergleich zum CSE-X4 und -X8 Mischer die beste Verweilzeitverteilung hatte. Weiter wurden von der BASF 3D-gedruckte Mischerelemente mit eingedruckten Heizkanälen getestet. Dieses Fertigungsverfahren ermöglicht es, dass keine Cold-/Hotspots durch äußere Temperierung auftritt. Unterschiedliche Oberflächenbehandlungen (Gleitschleifen, Strömungsschleifen, MMP-Verfahren, Plasmapolieren) konnte getestet werden mit dem Ergebnis, dass eine plasmapolierte Oberfläche die beste Behandlungsmethode nach einem 3D-Metall-druck bzgl. Foulingeigenschaften aufweist. Außerdem konnte experimentell unterschiedliche Strömungshindernisse wie bei einem statischen Mischer mittels Verweilzeitversuche getestet werden. Eine erhöhte Fluidgeschwindigkeit ist dabei vorteilhaft für das Umströmen von Hindernissen. Dieser Effekt kann durch die zeitliche Limitierung des diffusiven Stofftransports in die Totzonen erklärt werden. Bei höheren Fluidströmen gelangen durch die erhöhte Geschwindigkeit weniger Volumenelemente in die Totzonen. Somit verbleiben die Volumenelemente länger in den Bereichen, werden aber auch mit geringerer Wahrscheinlichkeit in eine solche eingespült. Die Größe des Hindernisses spielt wie auch durch die Simulationen bestimmt eine entscheidende Rolle. Große Strömungshindernisse verschlechtern somit das Verweilzeitverhalten und ein erhöhter Anteil an Fluidelementen verbleibt länger in der Teststrecke. Neben der Größe der Hindernisse ist auch der vertikale Abstand ausschlaggebend für die Bildung von Totzonen. Für geringere Abstände zwischen den Strömungshindernissen ist dabei ein stärker ausgeprägtes Tailing der Verweilzeitverteilung zu beobachten.

Die Erkenntnisse, die in dieser Untersuchung gewonnen werden konnten, können auf konventionelle statische Mischer übertragen werden, um eine Optimierung dieser Geometrien einzuleiten.

AP 5.2 Entwicklung optimierter modifizierter Oberflächen für prozessberührte Reaktorkomponenten und Fertigung oberflächenmodifizierter Testbauteile für die Evaluierung im Prozess

UPB:

Im Rahmen des AP5.2 wurden an der UPB verschiedenste niederenergetische Nanobeschichtungen auf industrie- sowie prozessrelevante Oberflächen aufgebracht sowie umfangreich mittels zahlreicher spektroskopischer und mikroskopischer Methoden charakterisiert. Die niederenergetischen ultradünnen Beschichtungen, bestehend aus einem perfluorierten Organosilan (CVD-Prozess) sowie einer Kombinationsschicht aus dem perfluorierten Organosilan und inertem ZrO_x (Sol-Gel Prozess), zeigten verminderte Belgasbildung gegenüber dem Referenzzustand während des kontinuierlichen Polymerisationsprozesses von N-Vinylpyrrolidon bei UNIS.¹ Eine nachfolgende Optimierung der Filme hinsichtlich vollständiger Oberflächenbelegung war erfolgreich und führte im Fall des perfluorierten Organosilans zu einem verringerten

¹ Neßlinger, V., Welzel, S., Rieker, F., Meinderink, D., Nieken, U. & Grundmeier G. (2022). Thin Organic-Inorganic Anti-Fouling Hybrid-Films for Microreactor Components. *Macromolecular Reaction Engineering*, 2200043.

Druckanstieg während des kontinuierlichen NVP-Polymerisationsprozesses, was mit verminderter Belagsbildung korreliert wird. Das gewählte Vorgehen der Schichtoptimierung ermöglicht dabei zusätzlich eine Regeneration bereits modifizierter Oberflächen.

Weiterhin wurde der Einfluss einer industrierelevanten Beizbehandlung auf die Oberflächenkomposition von Edelstahl mittels Röntgenphotoelektronenspektroskopie untersucht. Neben der Anreicherung metallischer Komponenten wie Eisen, zeigte sich die Ausbildung einer Chromoxidpassivschicht bei gleichzeitiger Auflösung der Nickel- und Eisenoxide. Durch den nachträglichen Kontakt mit einer Polyacrylsäurelösung bei saurem pH-Wert konnte die Dynamik der Grenzfläche sowie die Ausbildung einer kinetisch kontrollierten Grenzflächenzusammensetzung demonstriert werden.

AP 5.3 Entwicklung und Fertigung von hydrodynamischen Apparatekomponenten

BASF:

Die in AP 5.1 optimierte Mischergeometrie wurde zum einen BASF-intern mittels Metall-3D-Druck gefertigt, um die Fertigung von hochindividualisierten Bauteilen mit geringen fertigungstechnischen Restriktionen zu testen. Die Oberflächengüte der gedruckten Bauteile war nicht zufriedenstellend, sodass verschiedene Nachbehandlungsmethoden (z.B. Glasperlenstrahlen, Plasmapolieren) getestet wurden. Die Rauheit der Oberfläche war jedoch bereits rein optisch als ungenügend beurteilt worden, sodass diese gedruckten Mischelemente nicht getestet wurden. Zum Einsatz kamen daher nur optimierte Mischelemente der Fa. Fluitec, welche sich durch eine äußerst geringe Oberflächenrauheit auszeichneten.

AP 5.4 Evaluierung von Oberflächenmodifikationen und hydrodynamisch optimierten Apparatekomponenten hinsichtlich Belagsvermeidung

BASF:

Während der Projektlaufzeit wurden zwei verschiedene Mischer mit einer Oberflächenbeschichtung untersucht. Zum einen war dies eine hydrophobe Beschichtung bestehend aus Perfluorooctyltriethoxysilan/Zirkoniumoxid (FOTS/ZrOx) der Universität Paderborn, welche zur Reduzierung/Vermeidung von Polymerbelägen führen sollte. Dies wurde nach ersten Untersuchungen der UNIS durch Versuche am NVP bestätigt. Zum anderen wurde eine kohlenstoffbasierte DLC-Beschichtung (Diamond-like-Carbon) der Fa. Fluitec verwendet. Von beiden Oberflächenmodifikationen wurden jeweils genügend statische Mischelemente bezogen, sodass ein komplettes der insgesamt sechs Fluitec Contiplant-Module mit ihnen bestückt werden konnte.

Als weitere Möglichkeit zur Reduzierung von Polymerfouling standen BASF geometrisch optimierte Mischer zur Verfügung. Auch von diesen wurden durch die Fa. Fluitec genügend statische Mischelemente gefertigt, dass ein Reaktormodul damit gefüllt werden konnte. Versuche diese Strukturen mittels Metall-3D-Druck zu fertigen schlugen fehl, da die dabei hergestellten Mischelemente selbst nach Nachbehandlungen eine zu raue Oberfläche aufwiesen.

Nachdem die Oberflächenbeschichtungen und optimierten Mischergeometrien getestet wurden, wurde festgestellt, dass alle beschriebenen Modifikationen einen messbaren Einfluss auf den Betrieb der Anlage hatten. Der Druckverlust fiel über die gesamte Laufzeit der Versuche deutlich geringer aus. Weitere Analysen ergaben jedoch, dass sich die Umsätze und die Produkteigenschaften dennoch nicht stationär verhielten und sogar im nahezu gleichen Maße zurückgingen wie bei den ursprünglichen, unmodifizierten statischen Mixern. Dies deutet daraufhin, dass es weiterhin zu Fouling kommen muss, da der Umsatz an einem Punkt im Reak-

tor mit dem zur Verfügung stehenden Reaktionsvolumen korreliert. Insgesamt konnten die erprobten Modifikationen daher keine Verbesserung zeigen, welche eine kontinuierliche Polymerisation von Acrylsäure verbessern würden.

UNIS:

Die Arbeiten im Arbeitspaket 5 begannen an der Universität früher als geplant, da das Thema der Evaluierung von Oberflächenmodifikationen hinsichtlich der Belagsvermeidung unserer Meinung nach, eine sehr bedeutende Rolle einnimmt. Der Universität Stuttgart wurden verschiedene hydrophobe Beschichtungen von den Projektpartnern Fluitec mixing + reaction solutions AG und von der Universität Paderborn, welche auf verschiedene statische Mischerelemente, Wänden vom Halbschalenreaktor und als Innenbeschichtung im Kapillarreaktor aufgebracht wurden, zur Verfügung gestellt.

Im Halbschalenreaktor wurden 2 kohlenstoff-basierte Beschichtungen (C1 und C2/DLC) von Fluitec, welche elektrolytisch bzw. über eine „plasma-assisted chemical vapor deposition“ aufgebracht wurde, eine Si-O-C Beschichtung von Fluitec, eine über „chemical vapor deposition“ aufgetragene FOTS Beschichtung der UPB, eine ZrOx/FOTS Hybridbeschichtung der UPB und eine 2-fach FOTS Beschichtung der UPB auf statischen Mischelementen getestet. Ein unbeschichteter Edelstahlmischer lieferte hierfür die Referenz. In einer Voruntersuchung wurden die beschichteten Mischer über eine Betriebszeit von 8h getestet. Über diese Betriebszeit verhält sich die FOTS, die ZrOx/FOTS und die C1 (DLC) Beschichtung besonders gut gegen Fouling. Über diese Betriebszeit entsteht durch Edelstahlmischer in einem Halbschalenreaktor ein Druckanstieg, wohingegen die FOTS bzw. ZrOx/FOTS Beschichtung keinen Druckanstieg zeigt. In einer gemeinsamen Publikation mit der UPB konnten die Ergebnisse zu den Beschichtungen der UPB veröffentlicht werden.¹ In einem Langzeittest (<26h) performte die 2fach FOTS Beschichtung und die C1 Beschichtung hinsichtlich des Druckanstiegs besonders gut. Mit diesen Beschichtungen ist es möglich die Betriebsdauer eines solchen Reaktors zu steigern und die Foulingmenge und somit den Druckverlust zu reduzieren. Nach anschließender Reinigung und Einfärbung von PVP-Rückständen durch ein Iodbad zeigt sich, dass die Reinigung von beschichteten/hydrophoben Oberflächen deutlich besser gelingt als bei einer Edelstahloberfläche.

Des Weiteren wurde ein beschichteter Halbschalenreaktor getestet. Die Innenwände des Reaktors wurden mit der Hybridbeschichtung ZrOx/FOTS versehen. Dabei wurde festgestellt, dass sowohl ein beschichteter Mischer (DLC) als auch ein unbeschichteter Edelstahlmischer deutlich weniger Fouling zeigt als bei einem unbeschichteten Halbschalenreaktor.

Wie bereits in AP5.2 von der UPB erwähnt, konnte die Hybridbeschichtung ZrOx/FOTS erfolgreich auf die Innenwände eines Kapillarreaktors ($d_I = 1.76\text{mm}$) aufgebracht werden. Dieser Reaktor konnte anschließend hinsichtlich des Verweilzeitverhaltens und des Druckverhaltens über eine Betriebszeit von 72h getestet und mit einem unbeschichteten Edelstahlkapillarreaktor verglichen werden. Die Verweilzeitverteilung ist ähnlich zum unbeschichteten Reaktor bis ca. 24 h Betriebszeit, d.h. dass sich auch in diesem Reaktor eine viskose Wandschicht aufbaut. Jedoch löst sich diese Wandschicht nach einiger Zeit wohingegen im Edelstahlreaktor diese Wandschicht zu gelieren beginnt. Dieses Verhalten wird durch das Drucksignal bestätigt. Bei dem Edelstahlmischer tritt zeitweise ein 200facher Druckverlust (40 bar) im Vergleich zum

¹ Nesslinger, V., Welzel, S., Rieker, F., Meinderink, D., Nieken, U. & Grundmeier D. (2022). Thin Organic-Inorganic Anti-Fouling Hybrid-Films for Microreactor Components. *Macromolecular Reaction Engineering*, 2200043.

Anfangszustand auf, wonach der Reaktor nach 48 h Betriebszeit abgeschaltet werden musste. Im Vergleich dazu zeigt der beschichtete Reaktor lediglich ein 25facher Druckverlust (5 bar) zum Anfangszustand.

Zusammenfassend kann mit diesem Arbeitspaket gesagt werden, dass Beschichtungen ein sehr wertvolles Mittel sind, um Fouling für die Lösungspolymerisation sehr stark zu minimieren und damit die Betriebszeit erheblich zu erhöhen.

AP 5.5 Entwicklung und Evaluierung von prozesstechnischen Maßnahmen zur Belagsvermeidung sowie von Maßnahmen zur Belagsbeseitigung

BASF:

Bei der Polymerisation von Acrylsäure ist in der Regel das Spülen des Reaktors mit Wasser ausreichend, um die Beläge zu entfernen. Zur Erleichterung der Reinigung kann ggf. ein tensidhaltiges Reinigungsmittel verwendet werden. Die Verwendung von Pumpen mit pulsierender Fahrweise kann ebenfalls helfen. Bei einem Ausfall der Anlage, bei der das Reaktionsmedium im Reaktor vollständig durchreagieren kann, ist eine Demontage der Reaktormodule notwendig. Wird eine inline Messtechnik mit einer Messsonde im Reaktionsraum verwendet, muss diese ebenfalls (ggf. manuell) gereinigt werden.

RWTH:

Für eine kontinuierliche Produktion ist oft der Gleichgewichtszustand der Anlage erwünscht. Dennoch treten im Betrieb verschiedene Störungen und auch Wechsel der Sollwerte auf. Störungen können beispielsweise Verunreinigungen der Zufuhrströme durch Inhibitoren oder Schwankungen der Kühlung darstellen. Sollwertänderungen treten durch einen Wechsel des Betriebspunktes, z.B. durch eine andere Produktqualität auf. Dafür wurde ein kontinuierlicher Reaktor mit detaillierter Kinetik und der Wärmeübergang modelliert. Die Modellierung betrachtet die axiale Dimension und vernachlässigt die Änderungen in radialer und azimuthaler Richtung, da angenommen wird, dass durch die Mischelemente eine gute Durchmischung herrscht. Darüber hinaus muss das Modell schnell simulierbar sein, damit es im modellprädiktiven Regler verwendet werden kann. Unterschiedliche Störfälle wurde betrachtet, unter anderem eine Reduktion des Wärmeübergangs, z.B. durch Fouling. Der modellprädiktive Regler konnte die Störung teilweise ausregeln.

Des Weiteren wurde von Seiten der RWTH wurde in diesem Arbeitspaket ein optimaler Reaktorentwurf mittels elementarer Prozessfunktionen durchgeführt. Bei diesem Reaktorentwurfskonzept wird zunächst nur von der Reaktionskinetik ausgegangen. In dieser hierarchischen Methode wird zunächst der Idealfall von beliebigen Zufuhrströmen und Energieflüssen betrachtet. In darauffolgenden Ebenen werden die Annahmen näher an die Realisierbarkeit geführt und damit Wärmeübergänge und der kontinuierliche Zulauf auf diskrete Punkte reduziert. Damit konnte für das Stoffsystem NVP die Verweilzeit für den optimalen Fall im Vergleich zum Basisfall um 30 % reduziert werden. Als optimales Konzept wurde identifiziert, dass drei Zuführungen den besten Kompromiss zwischen reduzierter Verweilzeit und apparatetechnischer Komplexität darstellt.

UNIS:

Bei der radikalischen Polymerisation von N-Vinylpyrrolidon in kontinuierlich betriebenen Reaktoren bildet sich ein stark adhäsives Polymergel auf den Oberflächen der Mischelemente bzw. auf den Reaktoroberflächen aus. Sollte eine Belagsvermeidung durch prozesstechnische Maßnahmen oder durch Beschichtungen nicht möglich sein, stellt eine geeignete Reinigungsstrategie eine mögliche Lösung für das Problem dar. Als ein geeignetes Reinigungsmittel für

Gel- bzw. Foulingablagerungen der NVP-Polymerisation stellte sich Natriumhypochlorit (NaClO) heraus. Aufgrund dessen wurden definierte Gelmengen in einer NaClO-Lösung zer-
setzt. Dies funktioniert besonders gut bei einer erhöhten Temperatur und einer erhöhten Kon-
zentration der Lösung. Sogar einzelne statische Mischer mit Gelverunreinigungen konnte mit
der Reinigungslösung in einem Becherglas komplett gereinigt werden. Eine anschließende
Säurebehandlung, um evtl. entstehende Metalloxid Spuren zu entfernen, ist teilweise notwen-
dig. Eine Iodbehandlung zeigte anschließend keine PVP Rückstände auf der Oberfläche.

AP 6 Test in industriell relevanter Umgebung bei den industriellen Anwendern

BASF:

Eine Demonstration des BASF-Stoffsystems der radikalischen Lösungspolymerisation (Acryl-
säure oder N-Vinylpyrrolidon) im Technikumsmaßstab wurde nicht durchgeführt. Hauptgrund
war, dass die zu entwickelnde Messtechnik zu dem Zeitpunkt der Entscheidung noch nicht
weit genug entwickelt war, um eine zuverlässige Erkennung oder gar Quantifizierung von Fou-
ling zu ermöglichen. Zudem war es auch nicht möglich, im Voraus belagsbildende und belags-
freie Betriebsweisen zu identifizieren und die Betriebsgrenzen gezielt anzufahren.

Es wurde daher nicht für sinnvoll erachtet, in einem solchen Stadium einen Scale-Up vom
Labor in das Technikum durchzuführen. Der Fokus lag daher weiterhin auf den Versuchen
eine funktionierende Messtechnik und geeignete Maßnahmen zur Belagsvermeidung/-redu-
zierung zu ermitteln.

2.2 Eingehende Darstellung des voraussichtlichen Nutzens

BASF:

Im KoPPonA 2.0 Projekt konnte die prinzipielle Durchführbarkeit der kontinuierlichen radikali-
schen Lösungspolymerisation in einem kontinuierlich betriebenen Reaktor gezeigt werden. Die
Umsetzung des Konzepts in einen größeren industriellen Maßstab gilt aber als unwahrschein-
lich, da die Messtechnik zur Erfassung der Foulingbeläge unzuverlässig ist und die Gegen-
maßnahmen nur begrenzten Erfolg zeigten. Wahrscheinlicher als die Umstellung eines konti-
nuierlichen auf einen (semi-)batch Betrieb ist daher die Umsetzung einzelner Projektergeb-
nisse. So werden wahrscheinlich die weiterentwickelten Methoden von gekoppelter Strö-
mungs- und Polymerreaktionsvorgängen weiterverwendet als auch die Methoden zum Design
von strömungsoptimierten Mischerstrukturen. Auch die Verwendung des weiterentwickelten
kinetischen Modells zur Acrylsäurepolymerisation gilt in geeigneten Projekten als wahrschein-
lich. Neben den Anwendungen in der Forschung ist die Umsetzung von Projektergebnisse in
den Betrieben immer abhängig von den jeweiligen Anlagenbetreibern. Denkbar ist hier z.B.
die Anwendung von Oberflächenbeschichtungen, um der Bildung von Polmyerfouling entge-
genzuwirken. Dies ist aber eine individuelle Entscheidung, da die Wirksamkeit und Beständig-
keit von der jeweiligen Reaktion und Prozessbedingungen abhängen und daher im Einzelfall
immer untersucht werden muss.

CEMOS:

Aus dem Projekt und den hierin entwickelten Technologien und Erkenntnissen sind mehrere
neue Projektideen entstand, die z.B. bereits zu genehmigten Projekten geführt haben, teils zu
beantragten Projekten und teils in Vorbereitung sind.

Genehmigte Projekte:

- **TransforMA** – Technologie- und Wissenstransfer für die aktive Gestaltung von Transformationsprozessen. Mit dem Projekt positionieren sich die Hochschule Mannheim und die Universität Mannheim gemeinsam als regionales Kompetenzzentrum für die Gestaltung von Transformationsprozessen.
Hochschule Mannheim (Koordinierende Hochschule)
Universität Mannheim
Projektsumme 15 Mio €
- AiF-ZIM-Projekt: Multispektrales Imaging, KK5082418SW1, Projektsumme 1,3 Mio €
- AiF-ZIM-Projekt: Raman-Prozessüberwachung bei Mikroemulsionen, KK5082413JO1, Projektsumme 1,3 Mio €
- AiF-ZIM-Projekt: Biofilmerkennung pathogener Keime; KK5082421BA2, Projektsumme 1,1 Mio €
- "FH-Impuls 2016 I: Entwicklung eines Systems zur intelligenten und effizienten Prozess- und Anlagensteuerung industrieller Prozesse mittels KI-gestützter Auswertelgorithmen (M2AindFoodData).", Zuwendungssumme 210 000.- €

Beantragte Projekte:

- Optiflex, bei PTJ, Projektsumme 8 Mio €, 4 Hochschulpartner, 9 Industriepartner

RWTH:

Die Kopplung von Strömungssimulation und Geometrieoptimierung hat gezeigt, dass es noch Forschungsbedarf für dessen effiziente Nutzung gibt. Aus dieser Forschungsfrage wurde der DFG-Antrag „Optimal Millireactor Design via CFD and Nitsche's Coupling“ zusammen mit Prof. Marek Behr der RWTH Aachen University mit einem Projektvolumen von 500 000 € entwickelt und eingereicht. Die Methode der elementaren Prozessfunktionen wird innerhalb der Aachener Verfahrenstechnik weiterverfolgt und das Wissen der Anwendung geteilt. Die Ergebnisse der Strömungssimulationen bezüglich Mischgüte und Druckverlust für Initialmischer als auch Mischelemente wurden vom Projektpartner Ehrfeld genutzt.

UNIS:

Durch das KoPPonA2.0 Projekt konnte die Durchführbarkeit von Lösungspolymerisationen in einem kontinuierlichen Betrieb am Beispiel der N-Vinylpyrrolidon Polymerisation prinzipiell gezeigt werden. Die Arbeiten an der Universität Stuttgart haben gezeigt, dass das Foulingproblem nach derzeitigem Wissensstand nur reduziert und nicht komplett beseitigt werden kann. Die Methodik zur Erstellung eines validierten Kinetikmodells lässt sich auf weitere Lösungspolymerisationen übertragen. Die Kinetikmodelle wurden außerdem an die BASF übergeben. Ein Transportmodell für statistische Momente von Polymerverteilungen konnte ausgearbeitet werden und ist anwendbar auf jegliche Art von Polymeren. Die anschließende Kopplung von Kinetik, Transport der Polymere und CFD kann sehr gut die Bildung einer hochviskosen Wand-schicht vorhersagen. Prinzipielle Messmethoden zur frühzeitigen Detektion von Fouling sind nun vorhanden und müssen verbessert werden. Vor allem die Verweilzeitmessung zur integralen Foulingdetektion scheint als zusätzliche Überwachung zum Druckverlust sehr wirksam. Das Foulingverhalten kann durch geeignete Beschichtungen reduziert, aber nicht komplett verhindert werden. Je hydrophober die Oberfläche ist, desto besser gelingt eine Reduzierung. Diese Ergebnisse und Erfahrungen konnten in zahlreichen Publikationen und Konferenzbeiträgen veröffentlicht werden und sind somit übertragbar auf weitere Stoffsysteme.

Bislang fehlt allerdings das mechanistische Verständnis über die Prozesse an Oberflächen in den Reaktoren. Lediglich das Foulingverhalten von beschichteten Bauteilen (Mischer, Kapillarreaktor und Oberfläche des Halbschalenreaktors) konnte untersucht werden. Aus diesem Grund ist gemeinsam mit dem Projektpartner von der Universität Paderborn ein DFG-Antrag zur „Entwicklung eines dynamischen Grenzschichtmodells zur Voraussage der Belagsbildung bei Lösungspolymerisationen“ mit der Projektsumme von 630 000€ eingereicht worden. Hierbei sollen Messwerte der Oberflächenkräfte als Eingangsgrößen für ein dynamisches Adsorptionsmodell dienen. Eine anschließende Kopplung zum bereits bestehenden Modell zur Voraussage der Belagsbildung ist erwünscht.

UPB:

An der UPB wurde die Adsorption von PAA an der Metalloxid/flüssig Grenzfläche unter kombinatorischer Anwendung von in-situ FTIR-ATR Spektroskopie, Ellipsometrie sowie Einzelmolekülspektroskopie untersucht und auf den Ergebnissen aufbauend ein Adsorptionsmodell entworfen. Die experimentelle Bestimmung der maximalen Desorptionsenergien dienten Projektpartnern zudem als Grundlage für Simulationsstudien zur makromolekularen PAA-Adsorption. Durch Kenntnis der genauen Vorgänge an der fest/flüssig Grenzfläche können gezielt Konzepte zur Vermeidung von polymerem Fouling aufgezeigt, funktionale Beschichtungen zielgerichtet entwickelt und so modifizierte Bauteile im Prozess eingesetzt werden.

Weiterhin wurde der Einfluss von einer in der Industrie für Edelstahlkomponenten eingesetzten Säurebehandlung auf die Oberflächenzusammensetzung untersucht und die Ausbildung einer kinetisch kontrollierten Grenzschichtbildung aufgezeigt, welche sich unabhängig von der Vorbehandlung durch Kontakt mit einer angesäuerten Polymerlösung ausbildet. Der möglicherweise stattfindende Metallionentransfer an der Phasengrenze der Legierung könnte die Belagsbildung in Reaktoren beschleunigen.

Auf den Analysen aufbauend wurden seitens der UPB verschiedene niederenergetische Beschichtungen mit nanometerskaligen Schichtdicken und z.T. substratglättenden Eigenschaften entwickelt und charakterisiert. Modellsysteme sowie Mischelemente wurden entsprechend modifiziert und diese dann während des Polymerisationsprozesses von NVP von UNIS eingesetzt. Die Beschichtungen führten nachweislich zu einer verminderten Belagsbildung während der Polymerisation von NVP gegenüber Edelstahl, die grenzflächenchemisch erklärbar ist. Die entwickelten Ansätze führen damit zur Einsparung von Ressourcen bei der Reinigung der Reaktoren und ermöglicht eine energieeffizientere Prozessführung.

Zudem wurde die Beschichtungsstabilität durch wissensbasierte Optimierung der Zusammensetzung und Dicke erhöht und es wurden Konzepte zur Mehrfachbeschichtung von Mischerelementen entwickelt.

2.3 Eingehende Darstellung der Veröffentlichung der Ergebnisse

BASF:

2019

- 1) Deglmann, P., Hellmund, M., Hungenberg, K. D. Nieken, U., Schwede, C., Zander, C. (2019). Side Reactions in Aqueous Phase Polymerization of *N*-Vinyl-Pyrrolidone as Possible Source for Fouling. *Macromolecular Reaction Engineering*, 13(5)

2020

- 2) Zander, C., Hungenberg, K. D., Schall, T., Schwede, C., & Nieken, U. (2020). Modeling Strategies for the Propagation of Terminal Double Bonds During the Polymerization of

N-Vinylpyrrolidone and Experimental Validation. Macromolecular Reaction Engineering, 14(3)

2021

- 3) Hungenberg, K. D., Schwede, C., Wulkow, M., Wulkow, N. (2021). Determination of reactivity ratios for acrylic acid and its dimer from classical parameter estimation and Bayesian approach. Canadian Society for Chemical Engineering, 100(4)

2022

- 4) Welzel, S., Burmeister, J., Höppchen, O., Nieken, U. (2023). Validation of an Extended Kinetic Model of Free-Radical N -Vinylpyrrolidone Polymerization. Macromolecular Reaction Engineering, 17(2)

CEMOS:

2020

- 1) I. Medina, T. Teumer, J. Strischakov, T. Hufnagel, M. Rädle, A. Hohlen, S. Scholl, C. Schwede, T. Melchin; Entwicklung optischer Sensoren zur Detektion der Belagsbildung durch Reaktionsfouling; Poster auf Jahrestreffen der ProcessNet-Fachgemeinschaft "Prozess-, Apparate- und Anlagentechnik"

2021

- 2) Medina, T. Teumer, J. Strischakov, T. Mai, S. Schorz, T. Ziegler, W. Abou-Merhi, S. Scholl, M. Rädle; Entwicklung und Anwendung einer ATR-Messsonde zur Detektion verschiedener Arten von Belagbildungsvorgängen; Poster auf ProcessNet Jahrestagung Wärme- und Stoffübertragung
- 3) T. Teumer, I. Medina, J. Strischakov, S. Schorz, P. Kumari, M. Rädle, A. Hohlen, S. Scholl, C. Schwede, T. Melchin, S. Welzel, K. Hungenberg; Development and application of optical sensors and measurement device for the detection of deposits during reaction fouling; Poster und Vortrag auf ECCE/ECAB 2021
- 4) I. Medina, T. Teumer, J. Strischakov, S. Schorz, M. Rädle, A. Hohlen, S. Scholl, C. Schwede, T. Melchin, S. Welzel, K. Hungenberg; Development and application of optical sensors for the detection of deposition mechanisms during reaction fouling; Poster und Vortrag auf IChemE 2021

2023

- 5) E. Spoor, S. Welzel, U. Nieken, M. Rädle; UV/VIS-Spectroscopic Inline Measurement for the Detection of Fouling Processes during the Polymerization of N-Vinylpyrrolidone, MDPI-Reactions 2023

RWTH:

2019

- 1) Begall, M., Schweidtmann, A. M., Mhamdi, A., Mitsos, A.; Geometrieoptimierung eines kontinuierlichen Millireaktors mittels CFD und maschinellem Lernen; Vortrag; Jahrestreffen der ProcessNet-Fachgemeinschaften "Prozess-, Apparate- und Anlagentechnik" Dortmund

2021

- 2) 2021, Bachelorarbeit, Leis, O. Optimales Reaktordesign für einen kontinuierlichen Polymerisationsprozess mithilfe der Elementary Process Functions Methode AVT.SVT, RWTH Aachen
- 3) 2021, Projektarbeit, Huperz, S, Eilers, T. Nichtlineare modellprädiktive Regelung eines kontinuierlichen Polymerisationsreaktors, Methode AVT.SVT, RWTH Aachen
- 4) 2021, Poster, Faust, J. M. M., Leis, O., Mhamdi, A., Mitsos, A.; Elementary Process Functions: Optimales Reaktordesign eines kontinuierlichen Polymerisationsprozesses; Jahrestreffen der ProcessNet-Fachgemeinschaften "Prozess-, Apparate- und Anlagentechnik", Online Event, 22. - 23. November 2021

2022

- 5) Poster, Begall, M. J., Schweidtmann, A. M., Mhamdi, A., Mitsos, A. Heat Transfer Identification in a Continuous Millireactor via CFD; 26th European Symposium on Computer Aided Process Engineering, Toulouse, Frankreich, 12-15. Juni 2022

2023

- 6) 2023, Zeitschriftenbeitrag, Begall, M. J., Schweidtmann, A. M., Mhamdi, A., Mitsos, A. Geometry optimization of a continuous millireactor via CFD and Bayesian optimization Computers and Chemical Engineering 171 (2023) 108140

UNIS:

2019

- 1) Deglmann, P., Hellmund, M., Hungenberg, K. D. Nieken, U., Schwede, C., Zander, C. (2019). Side Reactions in Aqueous Phase Polymerization of *N*-Vinyl-Pyrrolidone as Possible Source for Fouling. Macromolecular Reaction Engineering, 13(5)

2020

- 2) C. Zander, K.-D. Hungenberg, T. Schall, C. Schwede, U. Nieken, Modeling Strategies for the Propagation of Terminal Double Bonds During the Polymerization of *N*-Vinylpyrrolidone and Experimental Validation, 2020, Volume 14, Issue 3, Macromolecular Reaction Engineering

2021

- 3) C. Zander, Fouling during solution polymerization in continuously operated reactors, Dissertation, 2021, Universität Stuttgart
- 4) S. Welzel, U. Nieken, Fouling in continuously operated tubular reactors for the radical polymerization of *N*-Vinylpyrrolidone, Vortrag, 9th PhD Workshop on Polymer Reaction Engineering (online), 23.-25. November 2021, Technical University of Darmstadt
- 5) T. Teumer, I. Medina, J. Strischakov, S. Schorz, P. Kumari, M. Rädle, A. Hohlen, S. Scholl, C. Schwede, T. Melchin, S. Welzel, K. Hungenberg; Development and application of optical sensors and measurement device for the detection of deposits during reaction fouling; Poster und Vortrag auf ECCE/ECAB 2021
- 6) I. Medina, T. Teumer, J. Strischakov, S. Schorz, M. Rädle, A. Hohlen, S. Scholl, C. Schwede, T. Melchin, S. Welzel, K. Hungenberg; Development and application of

optical sensors for the detection of deposition mechanisms during reaction fouling;
Poster und Vortrag auf ACHEMA 2021

2022

- 7) S. Welzel, C. Zander, K.-D. Hungenberg, U. Nieken, Modeling of the Branching Point Distribution During the Polymerization of N-Vinylpyrrolidone, 2022, Volume 16, Issue 4, Macromolecular Reaction Engineering
- 8) V. Neßlinger, S. Welzel, F. Rieker, D. Meinderink, U. Nieken, G. Grundmeier, Thin Organic-inorganic Anti-fouling Hybrid-films for Microreactor Components, 2022, Volume 17, Issue 1, Macromolecular Reaction Engineering
- 9) S. Welzel, W. Säckel, U. Nieken, Modeling of diffusive Transport of Polymers Moments using Limiting Cases of the Maxwell-Stefan Model, 2022, Volume 17, Issue 1, Macromolecular Reaction Engineering
- 10) S. Welzel, U. Nieken, Modeling of the branching point distribution during the polymerization of N-vinylpyrrolidone, Vortrag, 10th PhD Workshop on Polymer Reaction Engineering in San Sebastian (Spain), 20.-22. April 2022, University of the Basque Country UPV/EHU
- 11) D. Kleschew, S. Welzel, U. Nieken, Experimental and simulative investigation of dead-water zones for the radical polymerization of N-Vinylpyrrolidone, Poster, 10th PhD Workshop on Polymer Reaction Engineering in San Sebastian (Spain), 20.-22. April 2022, University of the Basque Country UPV/EHU
- 12) S. Welzel, U. Nieken, Fouling in continuously operated tubular reactors, Vortrag, Jahrestreffen der „Prozess-, Apparate- und Anlagentechnik“, Frankfurt, 21.11.-22.11.2022
- 13) S. Welzel, U. Nieken, Fouling in continuously operated tubular reactors for the radical polymerization of N-Vinylpyrrolidone, Vortrag, Annual Meeting on Reaction Engineering and ProcessNet Subject Division Heat and Mass Transfer 2022, Würzburg, 18.07.-20.07.2022
- 14) S. Welzel, V. Nesslinger, G. Grundmeier, U. Nieken, Thin anti-fouling films for continuously operated polymerization reactors, Vortrag, Achema, Frankfurt, 22.08.-26.08.2022
- 15) S. Welzel, U. Nieken, Wall layer formation in continuously operated tubular reactors for freeradical polymerizations, Vortrag, Polymer Reaction Engineering XI, Scottsdale, Arizona (USA), 11.-15.12.2022
- 16) S. Welzel, U. Nieken, Fouling in continuous operated tubular reactors for the radical polymerization of N-Vinylpyrrolidone, Vortrag, (Bio)Process Engineering - a Key to Sustainable Development, Aachen, 12.09.-15.09.2022
- 17) S. Welzel, U. Nieken, Fouling in continuously operated tubular reactors, 2022, Chemie Ingenieur Technik, Vol. 94 (9), p. 1219-1219
- 18) D. Kleschew, S. Welzel, V. Nesslinger, G. Grundmeier, U. Nieken, Thin anti-fouling films for continuously operated polymerization reactors, Vortrag, (Bio)Process Engineering - a Key to Sustainable Development, Aachen, 12.09.-15.09.2022
- 19) D. Kleschew, S. Welzel, V. Nesslinger, G. Grundmeier, U. Nieken, Thin anti-fouling films for continuously operated polymerization reactors, Chemie Ingenieur Technik, Vol. 94 (9), p. 1373-1373

2023

- 20) E. Spoor, S. Welzel, U. Nieken, M. Rädle, UV/VIS-Spectroscopic Inline Measurement for the Detection of Fouling Processes during the Polymerization of N-Vinylpyrrolidone, 2023, Reactions 4(1), 176–188
- 21) S. Welzel, C. Zander, U. Nieken, Wall Layer Formation in Continuously Operated Tubular Reactors for Free-Radical Polymerizations, 2023, Chemie Ingenieur Technik, Volume 95 (5), p. 642-650

- 22) S. Welzel, J. Burmeister, O. Höppchen, U. Nieken, Validation of an Extended Kinetic Model of Free-Radical N-Vinylpyrrolidone Polymerization, 2023, Volume 17, Issue 2, Macromolecular Reaction Engineering

UPB:

1. Neßlinger, V., G. Orive, A., Meinderink, D., Grundmeier, G., Combined in-situ attenuated total reflection-Fourier transform infrared spectroscopy and single molecule force studies of poly(acrylic acid) at electrolyte/oxide interfaces at acidic pH, Journal of Colloid and Interface Science (2022) 615, 563-576.
2. Neßlinger, V., Welzel, S., Rieker, F., Meinderink, D., Nieken, U., Grundmeier, G., Thin Organic-Inorganic Anti-Fouling Hybrid-Films für Microreactor Components, Macromolecular Reaction Engineering (2022) 17(1), 2200043.

Berichtsblatt und Document Control Sheet

1. ISBN oder ISSN	2. Berichtsart (Schlussbericht oder Veröffentlichung) Schlussbericht (öffentlicher Teil)	
3. Titel Schlussbericht zum Verbundprojekt: Kontinuierliche Polymerisation in modularen, intelligenten, gegen Belagsbildung resistenten Reaktoren (KoPPonA 2.0) Teilvorhaben: Verfahrensentwicklung und betriebliche Umsetzung für die Lösungspolymerisation		
4. Autor(en) [Name(n), Vorname(n)] BASF: Höppchen, Oliver; Dr. Daiß, Andreas CeMOS: Spoor, Erik; Manser, Steffen; Prof. Rädle, Matthias RWTH: Prof. Mitsos, Alexander; Prof. Mhamdi, Adel; Begall, Moritz, Dr.-Ing. Faust, Johannes UNIS: Welzel, Stefan; Kleschew, Daniel; Prof. Nieken, Ulrich UPB: Prof. Dr.-Ing. Grundmeier, Guido; M. Sc. Neßlinger, Vanessa		5. Abschlussdatum des Vorhabens 31.09.2022 (CEMOS, RWTH) 31.03.2023 (BASF, UNIS, UPB)
		6. Veröffentlichungsdatum
		7. Form der Publikation Forschungsbericht
8. Durchführende Institution(en) (Name, Adresse) 03EN2004A BASF SE Carl-Bosch-Str. 38, 67063 Ludwigshafen am Rhein 03EN2004F Universität Stuttgart Institut für Chemische Verfahrenstechnik Böblingerstr. 78 70199 Stuttgart 03EN2004J Universität Paderborn, Technische und Makromolekulare Chemie Warburger Straße 100, 33098 Paderborn 03EN2004K University of Applied Sciences Mannheim, Paul-Wittsack-Str. 10, 68163 Mannheim 03EN2004L RWTH Aachen University Templergraben 55, 52056 Aachen		9. Ber. Nr. Durchführende Institution
		10. Förderkennzeichen (siehe Feld 8)
		11. Seitenzahl 45
12. Fördernde Institution (Name, Adresse) Bundesministerium für Wirtschaft und Klimaschutz Scharnhorststr. 34-37 10115 Berlin		13. Literaturangaben 41
		14. Tabellen 5
		15. Abbildungen 9
16. Zusätzliche Angaben		
17. Vorgelegt bei (Titel, Ort, Datum)		

18. Kurzfassung

Das Verbundprojekt KoPPonA 2.0 beschäftigte sich mit Herstellung von Polymerspezialitäten in kontinuierlichen, skalierfähigen Mischer-Wärmetauschern. Durch das Vorgängerprojekt KoPPonA 1.0 wurde der Grundstein für das Konzept der Übertragung einer batch-to-conti-Produktion gelegt. In KoPPonA 2.0 lag der Schwerpunkt bei der Untersuchung der Bildung von Polymerbelägen, welche ein Haupthindernis darstellten. Um ein besseres Verständnis zu erlangen, sollten Reaktionskinetiken und Modelle erarbeitet werden, welche auch die Bildung von Belägen beschreiben kann. Daneben sollte eine geeignete Messtechnik entwickelt werden, mit der die Beläge erkannt und quantifiziert werden können, um den Einfluss verschiedener Parameter auf die Belagsbildung zu untersuchen. Im Abschlussbericht dieses Teilvorhabens wird hauptsächlich die Lösungspolymerisation betrachtet.

Bei der BASF wurden zum einen praktische Arbeiten an der Laboranlage mit Mischer-Wärmetauschern der Fa. Fluitec durchgeführt. An dieser wurde die Bildung und Gegenmaßnahmen von Fouling in Form von Beschichtungen der Mischelemente untersucht sowie verschiedene Messtechniken zur Belagsdetektion erprobt und weiterentwickelt. Obwohl die Beschichtungen einen Einfluss auf den Betrieb des Reaktors hatten, ließ sich das Fouling nicht gänzlich beheben. Auch die verwendeten Messtechniken zur Belagserkennung konnten das Fouling nicht zufriedenstellend erkennen oder gar quantifizieren. Weiterhin wurde bei BASF ein kinetisches Modell zur Polymerisation von Acrylsäure unter Beachtung verschiedener Nebenreaktion entwickelt, sowie CFD-Simulationen durchgeführt, um eine optimierte Mischergeometrie zu entwickeln.

Bei CeMOS wurde eine Stabsonde entwickelt, die in einem Halbschalenreaktor von Fluitec die Vorgänge der Belagsbildung qualitativ nachverfolgen kann. Die Analytik funktioniert auf Basis der UV-Spektroskopie und verrechnet das Messsignal, des sich bildenden Produkts, mit einer Referenzgröße, zur Offsetkorrektur. Für das Stoffsystem und den Aufbau bei UNIS konnte gezeigt werden, dass die CeMOS-Messtechnik in der Lage ist, das Belagswachstum und den Umsatzrückgang bei Verstopfen der Mischelemente qualitativ nachzuverfolgen. Die Spektroskopie stellt damit eine effektive Form der Früherkennung von Fouling dar, die über die Definition von Grenzwerten dazu angewendet werden kann, den Reaktor unter stabilen Reaktionsbedingungen zu betreiben und frühzeitige Reinigungsprozesse einzuleiten, bevor es zu einer Änderung der Produktqualität durch Umsatzänderung kommt.

An der RWTH wurde eine Bandbreite an Fragestellungen zur kontinuierlichen Polymerisation bearbeitet. Es wurden detaillierte Strömungssimulationen für verschiedene Initialmischer und Mischergeometrien von Reaktoren gerechnet. Da die verschiedenen Projektpartner unterschiedliche Werkzeuge für die Strömungssimulation verwendeten, gab es eine Vergleichsstudie der verschiedenen Löser. Im Bereich Belagsmodellierung wurde ein vereinfachtes, eindimensionales Modell entwickelt, welches quantitativ das Anwachsen einer Belagsschicht für unterschiedliche Reaktionsbedingungen beschreiben kann. Im Bereich Reaktorauslegung wurde erfolgreich die Methode der elementaren Prozessfunktionen angewandt. Für die Prozessregelung wurde eine modellprädiktive Regelung implementiert und in einer Simulation evaluiert.

An der Universität Stuttgart wurden zum einen experimentelle Arbeiten durchgeführt, wie die Erprobung unterschiedlicher Sensormesstechniken insbesondere die von Cemos entwickelte optische Messtechnik zur Belagsfrüherkennung in einem statischen Mischerreaktor. Weiter konnte durch eine eigens entwickelte Verweilzeitmesstechnik der Schichtaufbau in einem Kapillarreaktor beobachtet werden. Unterschiedliche Beschichtungen von Fluitec und der UPB konnten für die Lösungspolymerisation bewertet werden. Zum anderen wurden an der UNIS auch simulative Arbeiten durchgeführt. Hierbei konnte die Reaktionskinetik um die für die Belagsbildung wichtigen Nebenreaktionen (Verzweigungsreaktionen) erweitert werden und anschließend validiert werden. Ein Stofftransportmodell für den Transport statistischer Momente konnte für jegliche Art von Polymeren entwickelt werden. Anschließend konnte die Kinetik, das Viskositätsmodell und das Stofftransportmodell in einem eigens entwickelten CFD Solver gekoppelt werden. Dieser CFD Solver wurde durch experimentelle Befunde im Kapillarreaktor validiert und kann damit Voraussage von Belagsbildungsvorgängen in Abhängigkeit von eingesetztem Monomer, Kinetik, Fluidodynamik und apparatespezifischen Faktoren als Funktion der Zeit treffen.

An der UPB wurde die Adsorption von Polyacrylsäure an der fest/flüssig Grenzfläche unter reaktionsähnlichen Bedingungen durch kombinatorische Anwendung von in-situ FTIR-ATR Spektroskopie, Ellipsometrie, AFM- und Einzelmolekülspektroskopie vergleichend auf einer Metalllegierungs- und SiO_x-Oberfläche analysiert. Dabei wurde auf beiden hochglatten Modells substraten die Ausbildung einer konzentrationsunabhängigen, chemisorbierten Polymerschicht im Bereich weniger Nanometer beobachtet, wohingegen ein Großteil der Polymere reversibel physisorbiert. Aufbauend auf den Ergebnissen wurden an der UPB nanoskalige anti-fouling Filme auf technisch relevantem Edelstahl abgeschieden, umfangreich charakterisiert und teilweise im Prozess während der NVP-Polymerisation eingesetzt. Sowohl die CVD-Schicht, basierend auf einem perfluorierten Organosilan, als auch der eingesetzte ZrO_x/Organosilan Hybridfilm ermöglichten einen zeitlichen verlängerten Polymerisationsprozess im Mikroreaktor. Durch die Kombination aus in-situ FTIR-ATR- und elektrochemischer Impedanzspektroskopie konnten anti-fouling Tendenzen des perfluorierten Organosilans zudem für Polyacrylsäure gezeigt werden.

19. Schlagwörter

Millireaktoren, Polymerisation, Prozessintensivierung, kontinuierlich, Acrylsäure, Prozesstechnik, UV/VIS-Spektroskopie, optische Messung, hochempfindlicher Detektor, radikalische Polymerisation, N-Vinylpyrrolidon, Fouling, Rückstreusensor, Einzelphotonenzählung, Industrie 4.0, Big Data

20. Verlag

Technische Informationsbibliothek (TIB), Hannover

21. Preis

1. ISBN or ISSN	2. type of document (e.g. report, publication) Report (public part)	
3. title Final report: Continuous polymerisation in modular, intelligent reactors resistant to fouling (KoPPonA 2.0). Subproject: Process development and operational implementation for solution polymerisation		
4. author(s) (family name, first name(s)) BASF: Höppchen, Oliver; Dr. Daiß, Andreas CeMOS: Spoor, Erik; Manser, Steffen; Prof. Rädle, Matthias RWTH: Prof. Mitsos, Alexander; Prof. Mhamdi, Adel; Begall, Moritz, Dr.-Ing. Faust, Johannes UNIS: Welzel, Stefan; Kleschew, Daniel; Prof. Nieken, Ulrich UPB: Prof. Dr.-Ing. Grundmeier, Guido; M. Sc. Neßlinger, Vanessa		5. end of project 31.09.2022 (CEMOS, RWTH) 31.03.2023 (BASF, UNIS, UPB)
		6. publication date
		7. form of publication Research report
8. performing organization(s) (name, address) 03EN2004A BASF SE Carl-Bosch-Str. 38, 67063 Ludwigshafen am Rhein 03EN2004F Universität Stuttgart Institut für Chemische Verfahrenstechnik Böblingerstr. 78 70199 Stuttgart 03EN2004J Universität Paderborn, Technische und Makromolekulare Chemie Warburger Straße 100, 33098 Paderborn 03EN2004K University of Applied Sciences Mannheim, Paul-Wittsack-Str. 10, 68163 Mannheim 03EN2004L RWTH Aachen University Templergraben 55, 52056 Aachen		9. originator's report no.
		10. reference no. (see field 8)
		11. no. of pages 45
12. sponsoring agency (name, address) Bundesministerium für Wirtschaft und Klimaschutz Scharnhorststr. 34-37 10115 Berlin		13. no. of references 41
		14. no. of tables 5
		15. no. of figures 9
16. supplementary notes		
17. presented at (title, place, date)		

18. abstract

The joint project KoPPonA 2.0 dealt with the production of polymer specialties in continuous, scalable mixer-heat exchangers. The predecessor project KoPPonA 1.0 laid the foundation for the concept of transferring batch-to-continuous production. In KoPPonA 2.0, the focus was on investigating the formation of polymer fouling, which was a major obstacle. In order to gain a better understanding, reaction kinetics and models should be developed that can also describe the formation of fouling. In addition, a suitable measurement technique was to be developed with which the fouling can be detected and quantified in order to investigate the influence of various parameters on the formation of polymer fouling. In the final report of this sub-project, mainly solution polymerization is considered.

At BASF, on the one hand, practical work was carried out on the laboratory plant with mixer heat exchangers from Fluitec. At this plant, the formation and countermeasures of fouling in the form of coatings on the mixing elements were investigated and various measurement techniques for fouling detection were tested and further developed. Although the coatings had an impact on the operation of the reactor, the fouling could not be completely prevented. Even the measurement techniques used to detect the fouling could not satisfactorily detect or even quantify the fouling. Furthermore, BASF developed a kinetic model for the polymerization of acrylic acid taking into account various side reactions, and CFD simulations were carried out to develop an optimized mixer geometry.

At CeMOS, a rod probe was developed that can qualitatively track the processes of deposit formation in a half-shell reactor from Fluitec. The analysis is based on UV spectroscopy and computes the measurement signal of the forming product with a reference quantity for offset correction. For the solution polymerization and the setup at UNIS, it could be shown that the CeMOS measuring technique is able to qualitatively track the growth of the fouling layer and the decline in conversion when the mixing elements are plugged. Spectroscopy thus represents an effective form of early detection of fouling, which can be applied via the definition of limit values to operate the reactor under stable reaction conditions and to initiate early cleaning processes before there is a change in product quality due to a change in conversion.

At the RWTH, a wide range of issues relating to continuous polymerization were addressed. Detailed flow simulations were calculated for different initial mixers and mixer geometries of reactors. Since the different project partners used different tools for the flow simulation, there was a comparative study of the different solvers. In the area of fouling modelling, a simplified, one-dimensional model was developed that can quantitatively describe the growth of a fouling layer for different reaction conditions. In the area of reactor design, the method of elementary process functions was successfully applied. For process control, a model-predictive control was implemented and evaluated in a simulation.

On the one hand, experimental work was carried out at the University of Stuttgart, such as testing different sensor measurement techniques, in particular the optical measurement technique developed by Cemos for early deposit detection in a static mixer reactor. Furthermore, the wall layer build-up in a capillary reactor was observed using a specially developed residence time measurement technique. Different coatings from Fluitec and UPB could be evaluated for solution polymerization.

On the other hand, simulative work was also carried out at UNIS. Here, the reaction kinetics could be extended to include the side reactions (branching reactions) that are important for fouling formation and then validated. A mass transport model for the transport of statistical moments could be developed for all types of polymers. Subsequently, the kinetics, the viscosity model and the mass transport model could be coupled in a CFD solver developed in-house. This CFD solver was validated by experimental findings in the capillary reactor and can thus predict deposit formation processes as a function of time depending on the monomer used, kinetics, fluid dynamics and equipment-specific factors.

At the UPB, the adsorption of polyacrylic acid at the solid/liquid interface was analyzed comparatively on a metal alloy and a SiO_x surface under reaction-like conditions by combinatorial application of in-situ FTIR-ATR spectroscopy, ellipsometry, AFM and single molecule force spectroscopy. The formation of a concentration-independent chemisorbed polymer layer in the range of a few nanometers was observed on both smooth model substrates, whereas a majority of the polymers physisorbed reversibly. Based on the results, nanoscale anti-fouling films were deposited on technically relevant stainless steel parts at the UPB, extensively characterized and test-applied in the process during NVP polymerization. Both the CVD layer, based on a perfluorinated organosilane, as well as the ZrO_x/organosilane hybrid film, enabled a time-extended polymerization process in the microreactor. Further, the combination of in-situ FTIR-ATR and electrochemical impedance spectroscopy demonstrated anti-fouling tendencies of the perfluorinated organosilane for polyacrylic acid synthesis.

19. keywords

Milli reactors, polymerization, process intensification, continuous production, acrylic acid, UV/VIS spectroscopy, optical measurement, high-sensitivity detector, radical polymerization, N-vinylpyrrolidone, fouling, backscatter sensor, single photon counting, Industry 4.0, Big Data

20. publisher

Technische Informationsbibliothek (TIB), Hannover

21. price