

Literatur

- [1] Encyclopedia of Polymer Science and Technologie (Hrsg.: GRASSIE, N.; MARK, H.), 1. Aufl., Vol. 4, John Wiley and Sons, New York 1966.
- [2] JUHÁSZ, A. Z.; OPOCZKY, L. Mechanical Activation of Minerals by Grinding: Pulverizing and Morphologie of Particles, Ellis Horwood Limited, Chichester 1990.
- [3] SOHMA, J. Prog. Polym. Sci. 14 (1989) S. 451/596.
- [4] JANKE, G.; FRENDEL, A.; SCHMIDT-NAAKE, G. Chem.-Ing.-Tech. 71 (1999) S. 496/500.
- [5] HEINICKE, G. Tribochemistry, 1. Aufl., Hanser, München, Wien 1984.

Experimentelle Untersuchungen der Gasphasenpolymerisation von Butadien im Laborreaktor

KNUT ZÖLLNER UND KARL-HEINZ REICHERT *

1 Problemstellung

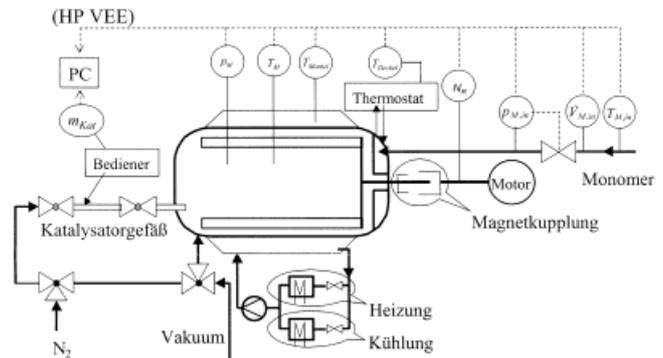
Die Gasphasenpolymerisation von Olefinen wird seit etwa 30 Jahren technisch durchgeführt und hat sich für Polyethylen und Polypropylen als Standardverfahren etabliert. Die großtechnische Durchführung der Gasphasenpolymerisation von Butadien wurde jedoch bis heute nicht realisiert. Dies hängt unter anderem mit der extremen Klebrigkeit des Produktes zusammen, wodurch hohe Anforderungen an die Durchführung der Polymerisation gestellt werden. Zur Gasphasenpolymerisation von Butadien existieren einige Veröffentlichungen aus dem industriellen Bereich [1–3]. Die Gasphasenpolymerisation von Butadien im Labormaßstab wurde von EBERSTEIN [4], SPILLER [5] und GARMATTER [6] untersucht.

Der vorliegende Beitrag zeigt Ergebnisse von Laboruntersuchungen der Gasphasenpolymerisation im gerührten Reaktor. Es wird die reproduzierbare, experimentelle Datenerfassung der Kinetik der Polymerisation vorgestellt.

2 Versuchsaufbau

Die Polymerisation wird in einem liegenden, gerührten 1-Liter-Reaktor durchgeführt. Die Reaktionsführung erfolgt isobar und gleichzeitig wahlweise isoperibol oder isotherm. Als Rührer wird ein 2-Blatt-Scheibenrührer verwendet, der über eine Magnetkupplung angetrieben wird. Zur Bestimmung der eingetragenen Rührleistung wird das Drehmo-

Abbildung 1.
Aufbau der Polymerisationsanlage.



ment gemessen. Anhand des Drehmoments kann auch auf die Belagsbildung und den Füllgrad im Reaktor geschlossen werden. Der Aufbau der Anlage ist in Abb. 1 dargestellt.

Als Reaktoren stehen wahlweise ein Glasreaktor oder ein Stahlreaktor zur Verfügung. Der Vorteil des Stahlreaktors liegt in einem besseren Wärmeaustausch, er ermöglicht allerdings nicht die Beobachtung der Partikel während der Polymerisation. Das Rohrleitungssystem der Anlage ist aus Swagelok-Teilen aufgebaut und kann zur Reinigung evakuiert und mit Inertgas gespült werden. Der Reaktordruck wird isobar durch einen Nachdruckregler eingestellt, wobei der in den Reaktor strömende Monomervolumenstrom $\dot{V}_{M,in}$ mit einem Durchflussmesser bestimmt wird¹⁾.

Die Regelung der Manteltemperatur erfolgt mit einem dynamischen Thermostaten der Firma HUBER, der eine Kältemaschine und eine Heizung besitzt. Die Regelung kann isotherm oder auch isoperibol realisiert werden. Die Temperaturmessung für die isotherme Reaktionsführung wird über ein PT 100 durchgeführt, das in die Mitte des Reaktors ragt. Um eine Belagsbildung mit Polymeren an dem PT 100 weitgehend zu vermeiden, ist es mit einer dünnen Teflonhülle ummantelt. Die Ungenauigkeit, die dadurch für die Temperaturmessung entsteht, ist gering im Vergleich zu dem Messfehler, der sich bei einer Belagsbildung einstellen würde. Ebenso wird die Temperatur des einströmenden Monomeren sowie die Mantel- und Thermostattertemperatur gemessen und von einem PC gespeichert.

Die Sollwertvorgabe für den Monomerdruck im Reaktor wird durch den Rechner vorgenommen. Damit ergibt sich für Druck und Temperatur ein geschlossener Regelkreis, der es ermöglicht, zeitlich abhängige Druck- und Temperaturprofile zu realisieren. Die Datenerfassung und Auswertung wird on line mit dem Programm HPVEE von HEWLETT PACKARD durchgeführt. Der Katalysator wird über eine Katalysatorschleuse, die in einer Handschuhbox unter Argonatmosphäre befüllt wird, mit Stickstoff in den Reaktor eingeschossen.

* Dipl.-Ing. K. ZÖLLNER, Prof. Dr. K.-H. REICHERT, Institut für Technische Chemie, TU Berlin, Straße des 17. Juni 124, D-10623 Berlin.

1) Eine Zusammenstellung der Formelzeichen befindet sich am Schluss des Beitrags.

3 Versuchsdurchführung

Vor dem Zusammenbau des Reaktors werden alle Teile mit Aceton gereinigt. Für die Polymerisation wird ein Hilfsstoff im Reaktor vorgelegt. Die Wahl des Füllstoffes ist entscheidend für die kontrollierte Durchführbarkeit der Polymerisation.

Der Reaktor wird zusammen mit dem Füllstoff 12 Stunden bei einer Manteltemperatur von 85 °C im Vakuum (< 10⁻¹ mbar) ausgeheizt. Anschließend wird eine geringe Menge einer Aktivkomponente (Methylalumoxan MAO auf Kieselgel der Firma WITCO) zugesetzt. Nach weiteren drei Stunden wird der Reaktor auf die gewünschte Reaktionstemperatur gebracht. Nach dem Anschließen des Katalysatorgefäßes an den Reaktor im Stickstoffgegenstrom wird der Katalysator mit Stickstoff in den evakuierten Reaktor eingeschossen. Die Feststoffe werden bei hoher Drehzahl vermischt, und anschließend wird das Monomere über den Druckregler zudosiert. Der Solldruck ist nach wenigen Minuten erreicht.

Um Temperaturschwingungen am Anfang der Reaktion zu vermeiden, wird der Reaktor bis zum Eintritt des Butadiens isoperibol und erst dann isotherm geregelt. Die Temperatur-, Druck-, Drehmoment- und Aktivitätsverläufe werden on line während der Versuchsdurchführung auf dem Bildschirm dargestellt. Durch Zugabe von Umgebungsluft kann die Polymerisation gestoppt, nach ausreichender Kühlung (unter Rühren) der Reaktor geöffnet und das Polymere zur weiteren Analyse entnommen werden.

4 Aufgabe der Hilfsstoffe

Die größte Schwierigkeit bei der kontrollierten Durchführung der Gasphasenpolymerisation von Butadien liegt in der Klebrigkeit des Polymerproduktes. Um eine reproduzierbare Durchführung der Laborexperimente gewährleisten zu können, müssen geeignete Hilfsstoffe eingesetzt werden. Es wird ein Hilfsstoff benötigt der inert ist, die Durchmischung der Schüttung durch den Rührer gewährleistet und zusätzlich als Pudermitel für die klebrigen Polymerpartikel fungiert. Für den zuletzt genannten Punkt sollte der Durchmesser des Hilfsstoffes wesentlich geringer sein als der der Katalysatorpartikel. Als optimaler Hilfsstoff hat sich Kieselgel erwiesen.

Die Polymerpartikel binden die Hilfsstoffpartikel an ihrer Oberfläche. Es erfolgt keine Einbettung des Kieselgels im Polymeren. Während der Polymerisation ist eine minimale Belagsbildung an Rührer und Reaktor festzustellen. Die Bildung von Agglomeraten aus Polymerpartikeln ist im Produkt kaum nachzuweisen.

Der Reaktionsstart ist entscheidend für die Agglomeration der Partikel im Reaktor. In der ersten Polymerisationsphase liegen extrem kleine Polymerpartikel vor (etwa Katalysatorgröße). Es ist bekannt, dass kleine Partikel dazu neigen, wesentlich leichter zu agglomerieren als größere Partikel [7, 8]. Es konnte in den Polymerisationsversuchen beobachtet werden, dass kleine Partikel bei Kontakt mit dem Rührer zu Polymerisationsbeginn für die gesamte

Dauer der Polymerisation an den Rührerflächen kleben bleiben und mit den restlichen Partikeln agglomerieren. Um diese Agglomeration zu verhindern, ist es notwendig, einen Kontakt zwischen Rührer und Polymerpartikeln in der ersten Polymerisationsphase zu vermeiden. Dies kann durch den Wandabstand des Rührers gewährleistet werden. Nach einer kurzen Wachstumsphase der ruhenden Polymerpartikel ergreift der Rührer diese und vermischt sie intensiv mit den Hilfsstoffen.

5 Experimentelle Ergebnisse

5.1 Einfluss der Hilfsstoffe

Die Polymerisationen wurden alle unter gleichen Bedingungen durchgeführt (50 °C, 1,5 bar, 300 U/min). In Abb. 2 werden die Aktivitäts-Zeit Verläufe der in Tab. 1 zusammengefassten drei Rezepturen verglichen.

Die momentane Aktivität des Katalysators A_{Kat} wird im Experiment zusammen mit der eingesetzten Molmenge an aktiver Metallkomponente n_{Nd} nach

$$A_{Kat} = \frac{\dot{V}_{M,in} \rho_M}{p_M n_{Nd}} \left[\frac{\text{kg}_{Pol}}{\text{mol}_{Nd} \text{ h bar}} \right] \quad (1)$$

berechnet. Die Messgrößen sind dabei der in den Reaktor eintretende Monomervolumenstrom $\dot{V}_{M,in}$ und der Monomerdruck p_M im Reaktor. Im folgenden wird stets diese Definition der Katalysatoraktivität benutzt. Als Katalysator wird bei allen Versuchen ein auf Kieselgel fixierter Neodym Katalysator mit einer Beladung von 3,7 mmol_{Nd}/100g_{Kat} verwendet.

Aus Abb. 2 ist zu erkennen, dass beim ausschließlichen Einsatz von Katalysator (Kurve I) ein kurzes Aktivitätsmaximum erreicht wird. Die Aktivität der Polymerisation nimmt danach schnell ab. Nach dem Öffnen des Reaktors wurde festgestellt, dass die Polymerpartikel zu großen Agglomeraten zusammengeklebt sind. Durch die Zugabe von Kieselgel wird die Agglomeration vermieden.

Die Aktivität (Kurve II) steigt bis zu einem Maximalwert an, die Aktivitätsabnahme erfolgt danach wesentlich langsamer als im zuvor beschriebenen Fall. Wird zusätzlich noch MAO geträgert auf Kieselgel zugegeben (Kurve III), so liegt das Aktivitätsmaximum deutlich höher als bei dem Experiment ohne MAO und bleibt über einen längeren

Abbildung 2. Einfluss von Hilfsstoffen auf die Aktivitäts-Zeit-Verläufe des Katalysators.

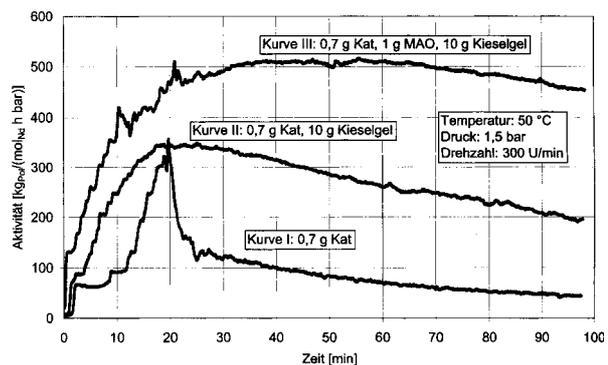


Tabelle 1.
Rezeptur der Hilfsstoffe.

Kurve	I	II	III
Katalysator	0,7 g	0,7 g	0,7 g
Kieselgel	-	10 g	10 g
MAO auf Kieselgel	-	-	1 g

Zeitraum nahezu auf diesem Niveau. Eine Verringerung des Kieselgelanteils hat eine stärkere Belagsbildung und damit eine schlechtere Reproduzierbarkeit der Polymerisationskinetik zur Folge.

Zusätzlich zu den genannten Punkten hängt die Reproduzierbarkeit der Versuche ebenfalls stark von der Monomerqualität ab. Aus diesem Grund können nur Experimente derselben Butadiencharge untereinander verglichen werden. Das Monomere wird von der BAYER AG bezogen. Vor dem Versuch wird es aus der Flüssiggasdruckflasche in eine Bürette überkondensiert, die dann gaseitig an die Anlage angeschlossen wird.

Die Versuche zum Füllstoff sowie die Versuche zur Temperatur- und Druckabhängigkeit wurden jeweils mit derselben Butadiencharge durchgeführt. Die relative Abweichung der Aktivitätswerte aus einer Butadiencharge liegt bei 7 %.

5.2 Druck- und Temperaturabhängigkeit

Es wurden Polymerisationen in einem Temperaturbereich von 40 bis 80 °C und einem Druckbereich von 0,5 bis 1,5 bar durchgeführt. Die Reaktionsführung war isotherm und isobar. In den Abbn. 3 und 4 ist die Aktivität in Abhängigkeit von der Zeit bei unterschiedlichen Temperaturen und Drücken dargestellt. Die Reaktionsbedingungen sind in Tab. 2 zusammengefasst.

Abb. 3 zeigt den Einfluss der Temperatur auf den Aktivitäts-Zeit-Verlauf der Polymerisation. Eine Verringerung der Temperatur bewirkt einen langsameren Aktivitätsanstieg sowie einen langsameren Aktivitätsabfall. Die Maxima liegen für 60 °C und 80 °C im Rahmen der Messungenauigkeit etwa auf gleicher Höhe. Bei 40 °C ist das Maximum etwas geringer. Die Temperatur beeinflusst sowohl die Lös-

Tabelle 2.
Daten der Polymerisation.

	Temperaturabhängigkeit	Druckabhängigkeit
Reaktionsführung	isotherm, isobar	isotherm, isobar
Reaktordruck	1,5 bar	0,6; 1,0; 1,5 bar
Reaktortemperatur	40 °C, 60 °C, 80 °C	50 °C
Rührerdrehzahl	300 U/min	300 U/min
Hilfsstoffmenge	16,5 g	11 g
Katalysatormenge	0,5 g	0,7 g

Abbildung 3.
Abhängigkeit der Aktivitäts-Zeit-Verläufe von der Monomer-temperatur.

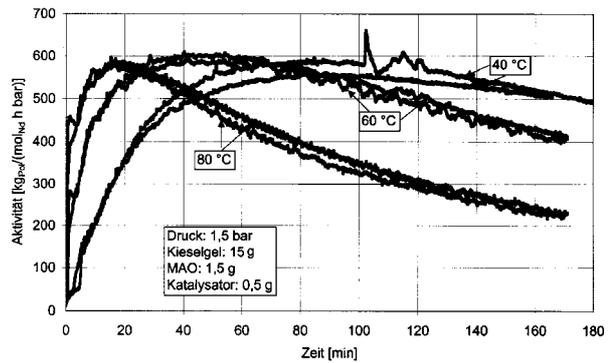
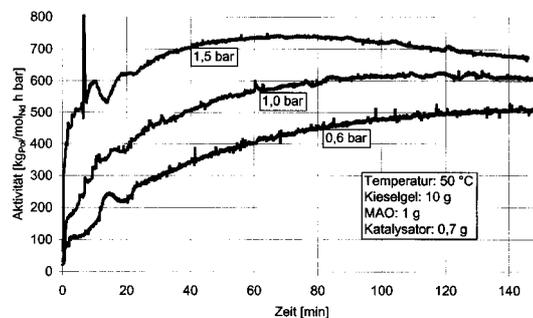


Abbildung 4.
Abhängigkeit der Aktivitäts-Zeit-Verläufe vom Monomerdruck.



lichkeit des Butadiens im Polybutadien als auch die Kinetik der Polymerisation.

Es soll die Ausbeute des Katalysators, d. h. die gebildete Masse Polymer pro eingesetzter Masse Katalysator über einen bestimmten Zeitraum betrachtet werden. Nach 175 Minuten wurden bei 60 °C die höchste Ausbeute (33,1 g), bei 40 °C die zweithöchste Ausbeute (30,7 g) und bei 80 °C die niedrigste Ausbeute (24,5 g) erzielt.

Die Aktivitäts-Zeit-Verläufe für unterschiedliche Drücke sind in Abb. 4 dargestellt. Bei niedrigeren Drücken wird die Reaktion verlangsamt und der Anstieg und Abfall der Kurven wird flacher. Das Maximum der Aktivität verringert sich zu kleineren Drücken. Da die Aktivität auf den Druck bezogen ist, geht der Druck stärker als nur proportional in die Aktivität des Katalysators ein. Die Ausbeute steigt mit zunehmendem Druck an.

5.3 Partikelgrößenverteilung

Die Partikelgrößenverteilungen wurden aus Siebungen von Katalysator und Polymerprodukt ermittelt. Die massenbezogenen Durchgangssummenkurven des Katalysators und des Polymerproduktes sind in Abb. 5 vergleichend dargestellt. Die Reaktionsbedingungen sind in Tab. 3 zusammengefasst.

Bei der Polymerisation A wurde pro eingesetzter Menge Katalysator weniger Polymeres produziert als bei der Polymerisation B. Es ist zu erkennen, dass sich die Partikel-

Abbildung 5. Massenbezogene Durchgangssummenkurven für Katalysator und Polymeres.

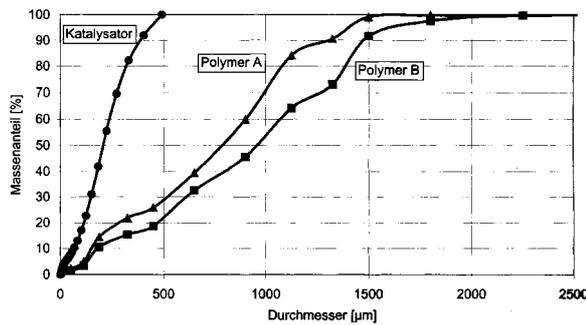


Tabelle 3. Polymerisationsbedingungen der Partikelgrößenverteilungsversuche.

Polymerisation	A	B
Druck	1,5 bar	1,5 bar
Temperatur	80 °C	40 °C
Reaktionszeit	172 min	190 min
Produktmenge/Kataysator	$[g_{Pol}/g_{Kat}]$	41,3 $g_{Pol}/0,5 g_{Kat}$

verteilung im Laufe der Polymerisation verbreitert. Eine Replikation der Katalysatorverteilung im Polymerprodukt kann nicht beobachtet werden. Das Produkt der Versuche A und B war nicht verklebt. Es liegen einzelne Partikel vor. Die Verbreiterung der Verteilung kann daher nicht durch Agglomeration der Partikel zustande gekommen sein. Daraus folgt, dass Partikel mit unterschiedlichem Anfangsdurchmesser unterschiedliche Wachstumsgeschwindigkeiten besitzen müssen.

6 Schlussfolgerung und Ausblick

Die Gasphasenpolymerisation von Butadien im gerührten Reaktor kann reproduzierbar durchgeführt werden, wenn in Gegenwart geeigneter Hilfsstoffe polymerisiert wird. Es wurde der Einfluss von Druck und Temperatur auf die Geschwindigkeit der Polymerisation experimentell bestimmt. Durch eine Siebung wurden die Polymer- sowie Katalysatorpartikelgrößenverteilungen bestimmt. Es wurde festgestellt, dass die Partikelgrößenverteilung des Katalysators nicht in der Polymerpartikelverteilung repliziert wird. Im Laufe der Polymerisation findet eine Verbreiterung der Partikelverteilung statt. Durch die experimentellen Untersuchungen ist damit die Grundlage zur Bestimmung der kinetischen Daten und zur Modellierung der Gasphasenpolymerisation von Butadien sichergestellt.

Die Arbeit wird vom BMBF gefördert (Projekt Nr. FKZ 03C 0269 2). Wir danken für diese Unterstützung.

Eingegangen am 30. November 1999 [K2641]

Formelzeichen

A_{Kat}	$[kg_{BR}/(mol_{Nd} h bar)]$	Aktivität des Katalysators eingesetzt
m_{Kat}	$[kg]$	Katalysatormasse
n_{Nd}	$[kmol]$	Molmenge Katalysator
N_R	$[Nm]$	Drehmoment des Rührers
p_M	$[bar]$	Monomerdruck im Reaktor
$p_{M,in}$	$[bar]$	Monomerdruck am Reaktoreintritt
T_{Deckel}	$[K]$	Temperatur des Reaktordeckels
$T_{M,in}$	$[K]$	Eintrittstemperatur des Monomeren
T_{Mantel}	$[K]$	Manteltemperatur
T_R	$[K]$	Temperatur des Monomeren im Reaktor
$\dot{V}_{M,in}$	$[m^3/s]$	Volumenstrom Monomer in den Reaktor
ρ_M	$[kg/m^3]$	Dichte Monomer

Literatur

- [1] SYLVESTER, G. Catalysts and Process for Preparing Diene Rubbers in the Gas Phase, EP-Patent 736549, BAYER AG, 1996.
- [2] SYLVESTER, G., VERNALEKEN, H. Manufacture of Diene Rubbers in Gas Phase, Patent: DE 19512120, BAYER AG, 1995.
- [3] SYLVESTER, G. Gasphasenpolymerisation von Butadien, Gummi Asbest Kunststoffe 49 (1996) S. 60.
- [4] EBERSTEIN C. Gasphasenpolymerisation von Butadien – Kinetik, Partikelbildung und Modellierung, Dissertation TU Berlin, Wissenschaft & Technik Verlag, Berlin 1997, ISBN 3-89685-440-2.
- [5] SPILLER, C. Untersuchungen zum Stoff- und Wärmetransport bei der Gasphasenpolymerisation von 1,3-Butadien, Dissertation TU Berlin, Mensch & Buch Verlag, Berlin 1998.
- [6] GARMATTER, B. Anwendung der Mikrogravimetrie zur Erfassung kinetischer und stofftransportspezifischer Daten von Polymerisationen aus der Gasphase, Dissertation TU Berlin, Mensch & Buch Verlag, Berlin 1999, ISBN 3-933346-50-9.
- [7] ARASTOPOUR H., HUANG C.S. Fluidization Behaviour of Particles under Agglomerating Conditions, Chem. Eng. Sci. 43 (1988) 11, S. 3075.
- [8] CHANG-BOCK, C. et al. Modeling of ABS Coagulation Processes, AIChE J. 44 (1998) No. 6.