

5

10

15 **Verfahren zur Durchführung von mechanischen, chemischen und/oder
thermischen Prozessen**

20 Bei einem Verfahren zur Durchführung von mechanischen, chemischen und/oder
thermischen Prozessen in einem Edukt bzw. Produkt in einem Gehäuse, welches
zumindest eine Zugabestelle (Feedstelle) aufweist, wobei dem Edukt zumindest
ein Katalysator zugemischt wird, durch den das Produkt bis zu einem gewünschten
Umsatzgrad reagiert.

25

Stand der Technik

Derartige Vorrichtungen werden beispielsweise in Mischknetern durchgeführt.
Diese dienen sehr vielfältigen Zwecken. Als erstes ist das Eindampfen mit
30 Lösungsmittelrückgewinnung zu erwähnen, welches chargenweise oder

kontinuierlich und oft auch unter Vakuum erfolgt. Hierdurch werden beispielsweise Destillationsrückstände und insbesondere Toluoldiisocyanate behandelt, aber auch Produktionsrückstände mit toxischen oder hochsiedenden Lösungsmitteln aus der Chemie und Pharmaproduktion, Waschlösungen und Lack-Schlämme, 5 Polymerlösungen, Elastomerlösungen aus der Lösemittelpolymerisation, Klebstoffe und Dichtmassen.

Mit den Apparaten wird ferner eine kontinuierliche oder chargenweise Kontakttrocknung, wasser- und/oder lösemittelfeuchter Produkte, oftmals ebenfalls 10 unter Vakuum, durchgeführt. Die Anwendung ist vor allem gedacht für Pigmente, Farbstoffe, Feinchemikalien, Additive, wie Salze, Oxyde, Hydroxyde, Antioxidantien, temperaturempfindliche Pharma- und Vitaminprodukte, Wirkstoffe, Polymere, synthetische Kautschuke, Polymersuspensionen, Latex, Hydrogele, Wachse, Pestizide und Rückstände aus der chemischen oder pharmazeutischen 15 Produktion, wie Salze, Katalysatoren, Schlacken, Ablaugen gedacht. Anwendung finden diese Verfahren auch in der Lebensmittelproduktion, beispielsweise bei der Herstellung und/oder Behandlung von Blockmilch, Zuckeraustauschstoffen, Stärkederivaten, Alginaten, zur Behandlung von Industrieschlämmen, Ölschlämmen, Bioschlämmen, Papierschlämmen, Lackschlämmen und allgemein 20 zur Behandlung von klebrigen, krustenden zähpastösen Produkte, Abfallprodukten und Zellulosederivaten.

In einem Mischknetter kann eine Polykondensationsreaktion, meist kontinuierlich und meist in der Schmelze, stattfinden und wird vor allem verwendet bei der 25 Behandlung von Polyamiden, Polyester, Polyacetaten, Polyimiden, Thermoplaste, Elastomere, Silikone, Harnstoffharze, Phenolharze, Detergentien und Düngemittel. Zum Beispiel findet sie Anwendung auf Polymerschmelzen nach einer Massepolymerisation auf Derivate der Methacrylsäure.

Stattfinden kann auch eine Polymerisationsreaktion, ebenfalls meist kontinuierlich. Dies wird angewendet auf Polyacrylate, Hydrogele, Polyole, thermoplastische Polymere, Elastomere, syndiotaktisches Polystyrol und Polyacrylamide.

- 5 In Mischknetern kann ein Entgasen und/oder Devolatilisieren stattfinden. Angewendet wird dies auf Polymerschmelzen, nach (Co-) Polymerisation von Monomer(en), nach Kondensation von Polyester oder Polyamidschmelzen, auf Spinnlösungen für synthetische Fasern und auf Polymer- oder Elastomergranulate bzw. -pulver im festen Zustand.

10

- Ganz allgemein können im Mischkneteter feste, flüssige oder mehrphasige Reaktionen stattfinden. Dies gilt vor allem für Backreaktionen, bei der Behandlung von Flusssäure, Stearaten, Cyaniden, Polyphosphaten, Cyanursäuren, Zellulosederivaten, -ester, -äther, Polyacetalharzen, Sulfanilsäuren, Cu-
15 Phthalocyaninen, Stärkederivaten, Ammoniumpolyphosphaten, Sulfonaten, Pestiziden und Düngemittel.

- Des weiteren können Reaktionen fest-/gasförmig (z.B. Karboxylierung) oder flüssig-/gasförmig stattfinden. Angewendet wird dies bei der Behandlung von
20 Acetaten, Aciden, Kolbe-Schmitt-Reaktionen, z.B. BON, Na-Salicylaten, Parahydroxibenzoaten und Pharmaprodukten.

- Reaktionen flüssig/flüssig erfolgen bei Neutralisationsreaktionen und Umesterungsreaktionen.

25

Ein Lösen und/oder Entgasen in derartigen Mischknetern findet bei Spinnlösungen für synthetische Fasern, Polyamiden, Polyester und Zellulosen statt.

- Ein sogenanntes Flushen findet bei der Behandlung bzw. Herstellung von
30 Pigmenten statt.

Eine Solid-State-Nachkondensation findet bei der Herstellung bzw. Behandlung von Polyester, Polycarbonaten und Polyamiden statt, ein kontinuierliches Anmischen z.B. bei der Behandlung von Fasern, z.B. Zellulosefasern mit Lösungsmitteln, eine Kristallisation aus der Schmelze oder aus Lösungen bei der Behandlung von Salzen, Feinchemikalien, Polyolen, Alkoholaten, ein Compoundieren, Mischen (kontinuierlich und/oder chargenweise) bei Polymeren-Mischungen, Silikonmassen, Dichtmassen, Flugasche, ein Koagulieren (insbesondere kontinuierlich) bei der Behandlung von Polymersuspensionen.

In einem Mischkneteter können auch multifunktionale Prozesse kombiniert werden, beispielsweise Erhitzen, Trocknen, Schmelzen, Kristallisieren, Mischen, Entgasen, Reagieren - dies alles kontinuierlich oder chargenweise. Hergestellt bzw. behandelt werden dadurch Polymere, Elastomere, anorganische Produkte, Rückstände, Pharmaprodukte, Lebensmittelprodukte, Druckfarben.

In Mischknetern kann auch eine Vakuumsublimation/ Desublimation stattfinden, wodurch chemische Vorprodukte, z.B. Anthrachinon, Metallchloride, Ferrozene, Jod, metallorganische Verbindungen usw. gereinigt werden. Ferner können pharmazeutische Zwischenprodukte hergestellt werden.

Eine kontinuierliche Trägergas-Desublimation findet z.B. bei organischen Zwischenprodukten, z.B. Anthrachinon und Feinchemikalien statt.

Im Wesentlichen werden einwellige und zweiwellige Mischkneteter unterschieden. Ein einwelliger Mischkneteter ist beispielsweise aus der AT 334 328, der CH 658 798 A5 oder der CH 686 406 A5 bekannt. Dabei ist in einem Gehäuse eine axial verlaufende, mit Scheibenelementen besetzte und um eine Drehachse in einer Drehrichtung drehende Welle angeordnet. Diese bewirkt den Transport des Produktes in Transportrichtung. Zwischen den Scheibenelementen sind

Gegenelemente am Gehäuse feststehend angebracht. Die Scheibenelemente sind in Ebenen senkrecht zur Kneterwelle angeordnet und bilden zwischen sich freie Sektoren, welche mit den Ebenen von benachbarten Scheibenelementen Kneträume ausformen.

5

Eine mehrwellige Misch- und Knetmaschine wird in der CH-A 506 322 beschrieben. Dort befinden sich auf einer Welle radiale Scheibenelemente und zwischen den Scheiben angeordnete axial ausgerichtete Knetbarren. Zwischen diese Scheiben greifen von der anderen Welle rahmenartig geformte Misch- und Knetelemente ein. Diese Misch- und Knetelemente reinigen die Scheiben und Knetbarren der ersten Welle. Die Knetbarren auf beiden Wellen reinigen wiederum die Gehäuseinnenwand.

10

Ein Mischkneter der oben genannten Art ist beispielsweise aus der EP 0 517 068 B1 bekannt. Bei ihm drehen in einem Mischergehäuse zwei achsparallel verlaufende Wellen entweder gegensinnig oder gleichsinnig. Dabei wirken auf Scheibenelementen aufgesetzte Mischbarren miteinander. Neben der Funktion des Mischens haben die Mischbarren die Aufgabe, produktberührte Flächen des Mischergehäuses, der Wellen und der Scheibenelemente möglichst gut zu reinigen und damit ungemischte Zonen zu vermeiden.

20

Ferner ist aus der DE 199 40 521 A1 ein Mischkneter der o.g. Art bekannt, bei welchem die Tragelemente im Bereich der Knetbarren eine Ausnehmung ausbilden, damit der Knetbarren eine möglichst grosse axiale Erstreckung aufweist. Ein derartiger Mischkneter hat eine hervorragende Selbstreinigung aller produktberührten Flächen des Gehäuses und der Wellen, hat aber die Eigenschaft, dass die Tragelemente der Knetbarren aufgrund der Bahnen der Knetbarren Ausnehmungen erforderlich machen, die zu komplizierten Tragelementformen führen.

25

30

Aufgabe

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, den Reaktionsprozess in dem Edukt beziehungsweise in dem Produkt zu verbessern.

5

Lösung der Aufgabe

Zur Lösung der Aufgabe führt, dass das Edukt vor dem Eingeben in das Gehäuse mit dem Katalysator vermischt wird.

10

Das Verfahren, das Gegenstand dieser Erfindung ist, soll auf einer katalytischen Reaktion basieren, wobei der Umsatz und damit die nötige Grösse des Reaktors bzw. die Verweilzeit einer Mischung von Edukt und Produkt in dem Reaktor von der Konzentration an Katalysator in der Mischung aus Edukt und Produkt der Reaktion abhängt. Das Edukt und das Produkt sollten, wie auch der Katalysator, gut misch- oder besser noch lösbar ineinander sein.

15

Es handelt sich vor allem um Verfahren zur katalytischen Polymerisierung oder Reaktion von Monomeren oder anderen Ausgangsstoffen mit erhöhtem Umsatz.

Es soll sich um eine Reaktion handeln, bei der es zu keiner oder nur kurzzeitig zur Entstehung von Zwischenprodukten kommt. Als Beispiel sei die Polymerisation von Polylactiden (PLA) genannt, die durch katalytische Ringöffnungspolymerisation von Lactiden durchgeführt wird.

20

Typisch für diese Reaktion ist, dass das Monomer mit dem Katalysator intensiv vorgemischt wird und dann einem Polymerisationsreaktor zugeführt wird. Der Polymerisationsreaktor ist typischerweise kontinuierlich, da das Endprodukt viskos und damit schlecht fliessfähig ist. Es werden daher horizontale Mischknetzer, Schneckenextruder, Rührkessel oder Ringreaktoren mit statischen Mischern benutzt. Alle diese Reaktortypen haben gemeinsam, dass während der

25

30

Polymerisation eine Durchmischung des Polymers mit dem Katalysator und dem Monomer gewährleistet werden muss. Nur so ist es möglich, hochmolekulares PLA zu produzieren. Während sich die Reaktortypen bzgl. der Möglichkeit, hoher Umsatzgrade zu erreichen, unterscheiden, ist doch gemeinsam, dass die Reaktionsrate in erster Näherung linear von der Katalysatorkonzentration abhängt. Leider ist es so, dass die besten Katalysatoren auf Zinkbasis bestehen, wobei toxische Abbauprodukte entstehen können. Die Konzentration an Katalysator muss daher limitiert werden, wobei dann aber die Reaktionsdauer zunimmt. Dadurch haben unerwünschte Nebenreaktionen ebenfalls mehr Zeit sich zu entwickeln, was zu einer Verschlechterung der Produkteigenschaften führt. Diesen Nebenreaktionen kann durch Senkung der Temperatur begegnet werden, was aber die Reaktionsgeschwindigkeit weiter verlangsamt.

Das erfindungsgemäße Verfahren verbessert die erwähnten Limitierungen indem der Katalysator mit einer Teilmenge des Eduktes vermischt wird und dann dem Polymerisationsreaktor zugeführt wird. Da nun die Katalysatorkonzentration höher ist, ist auch die Reaktionsgeschwindigkeit entsprechend schneller. Das weitgehend durchreagierte Produkt wird mit einer weiteren Teilmenge an Edukt vermischt. Die Reaktionsgeschwindigkeit wird nun langsamer sein. Dieser Vorgang wird wiederholt bis die Gesamtmenge an Edukt eingemischt und durchreagiert ist. Die Konzentration an Katalysator ist daher identisch zu dem Fall, dass das Edukt vollständig vorab mit Katalysator vermischt wurde, aber die Reaktion war am Anfang schneller.

Wird diese Idee des Verfahrens auf einen kontinuierlichen Prozess übertragen, werden die Vorteile wirklich sichtbar. Beim kontinuierlichen Verfahren wird immer das komplett verfügbare Reaktorvolumen genutzt. Da die benötigte Verweilzeit der ersten Feedstelle aber kürzer ist, kann der Abstand zur zweiten Feedstelle reduziert werden. Analog gilt dies auch für die folgenden Feedstellen. Als ein Beispiel sei genannt, dass die Reaktion erster Ordnung sei und linear von der

Katalysatorkonzentration abhängen. Dann wird sich die erforderliche Verweilzeit verdreifachen, wenn die Katalysatormenge um den Faktor drei reduziert wird. Wird aber der Feed auf drei identische Feedstellen verteilt, ergibt sich bei einem Abstand von 25% zwischen Feedstelle 1 und 2, sowie von 25% zwischen
5 Feedstelle 2 und 3 eine Erhöhung der erforderlichen Verweilzeit nur um 35 % (anstatt 200 %).

Ist der kontinuierliche Prozess über die Länge teilweise rückgemischt, ergibt sich ein weiterer Vorteil des erfindungsgemässen Verfahrens dadurch, dass der
10 rückgemischte Bereich um jede einzelne Feedstelle getrennt bezüglich Umsatzgrad und Temperaturniveau eingestellt werden kann. Viele Reaktionen sind exotherm und bedürfen daher einer genauen Temperaturführung. Beim rückgemischten Verfahren wird das Temperaturniveau beim Anfahren des
15 Prozesses eingestellt und dann über die Energiebilanz gehalten. Ist nur eine Feedstelle vorhanden, kann auch nur ein Temperaturniveau eingeregelt werden. Der Teil des Reaktors downstream, der nicht mit dem Bereich des Feeds ausreichend rückgemischt wird, bekommt seine Beschickung mit Edukt und Produkt aus dem vorangehenden rückgemischten Apparateteil und ist daher nicht
20 unabhängig einzuregeln. Bei mehreren Feedstellen lässt sich durch zeitliches und mengenmässiges Steuern der anderen Feedstellen der Umsatzgrad und das Temperaturniveau über den kompletten Reaktorraum einregeln. Hierfür wird auch
gesondert Schutz begehrt.

Teilrückgemischte Reaktoren sind z.B. grossvolumige, horizontale Knetzer, wobei
25 die Vermischung in Wellenrichtung durch entsprechende Einbauten auf der Welle oder dem Gehäuse behindert wird. Diese Apparate weisen eine gute radiale und tangentielle Mischwirkung auf. Der Produktfluss und damit die Orientierung der Rückmischung wird daher in Wellenrichtung realisiert.

Die beiliegenden Zeichnung ist eine grafische Darstellung des Erfindungsgemäßenverfahrens

Ansprüche:

- 5 1. Verfahren zur Durchführung von mechanischen, chemischen und/oder thermischen Prozessen in einem Edukt bzw. Produkt in einem Gehäuse, welches zumindest eine Zugabestelle (Feedstelle) aufweist, wobei dem Edukt zumindest ein Katalysator zugemischt wird, durch den das Produkt bis zu einem gewünschten Umsatzgrad reagiert,
- 10 dadurch gekennzeichnet,
- dass das Edukt an einer Mehrzahl von Feedstellen zeitlich und/oder mengenmässig unterschiedliche in das Gehäuse eingegeben wird.
- 15 2. Verfahren zur Durchführung von mechanischen, chemischen und/oder thermischen Prozessen in einem Edukt bzw. Produkt in einem Gehäuse, welches zumindest eine Zugabestelle (Feedstelle) aufweist, wobei dem Edukt zumindest ein Katalysator zugemischt wird, durch den das Produkt bis zu einem gewünschten
- 20 Umsatzgrad reagiert, dadurch gekennzeichnet, dass das Edukt vor dem Eingeben in das Gehäuse mit dem Katalysator vermischt wird.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Menge des Edukts mit Katalysator in Teilmengen aufgeteilt wird und bei einem
- 25 Batchverfahren zeitlich gestaffelt dem Reaktor zugegeben wird.
4. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Menge des Edukts mit Katalysator bei einem kontinuierlichen Verfahren räumlich getrennt über getrennte Feedstellen dem Reaktor zugegeben wird.

-11-

5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass beim kontinuierlichen Verfahren zwischen den Feedstellen die Rückmischung behindert oder unterbunden ist.

- 5 6. Verfahren nach wenigstens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Katalysatormenge komplett oder zum allergrössten Teil zusammen mit der zuerst in den Reaktor eingegebene Menge des Edukts bzw. beim kontinuierlichen Verfahren in Produktflussrichtung in die erstplatzierte Feedstelle eingegeben wird.

10

7. Verfahren nach wenigstens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass es sich um eine Polymerisationsreaktion handelt.

8. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass es sich um eine
15 Ringöffnungspolymerisation handelt.

9. Verfahren nach wenigstens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass ein Initiator zum Starten der Reaktion zugegeben wird.

- 20 10. Vorrichtung zur Durchführung von mechanischen, chemischen und/oder thermischen Prozessen in einem Gehäuse (3) mit Misch- und Putzelementen (5) an Wellen (1,2), wobei die Misch- und Putzelemente (5) der Wellen (1,2) bei deren Drehung um ihre Achsen ineinander greifen,