



TECHNISCHE UNIVERSITÄT MÜNCHEN

TUM School of Life Sciences

VAKUUM-DESOLVENTIERUNG BEIM LÖSEMITTELBASIERTEM
RECYCLING VON THERMOPLASTISCHEN POLYMEREN

Fabian Knappich

Vollständiger Abdruck der von der TUM School of Life Sciences der Technischen Universität München zur Erlangung des akademischen Grades eines

Doktors der Ingenieurwissenschaften (Dr.-Ing.)

genehmigten Dissertation.

Vorsitzender: Prof. Dr. Heiko Briesen

Prüfer der Dissertation:

1. Prof. Dr. Peter Eisner
2. Prof. Dr. Mirjana Minceva
3. Prof. Dr. Jörg Drewes

Die Dissertation wurde am 21.10.2020 bei der Technischen Universität München eingereicht und durch die TUM School of Life Sciences am 03.08.2021 angenommen.

Danksagung

Die vorliegende Dissertation entstand während meiner Tätigkeit als wissenschaftlicher Mitarbeiter der Abteilung Verfahrensentwicklung Polymer-Recycling des Fraunhofer-Instituts für Verfahrenstechnik und Verpackung. Mit diesen Zeilen möchte ich mich bei all denjenigen bedanken, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Mein besonderer Dank gilt meinem Doktorvater Herrn Prof. Dr.-Ing. Peter Eisner für die wissenschaftliche Betreuung der Arbeit und die vielen hilfreichen Anmerkungen und wertvollen Diskussionen. Frau Prof. Dr.-Ing. Mirjana Minceva und Herrn Prof. Dr.-Ing. Jörg Drewes danke ich für die Mitwirkung an der Prüfungskommission und die freundliche Übernahme des Zweit- und Drittgutachtens. Bei Herrn Prof. Dr.-Ing. Heiko Briesen bedanke ich mich für die Übernahme des Prüfungsvorsitzes.

Ein herzliches Dankeschön möchte ich meinen Kolleginnen und Kollegen der Abteilung Verfahrensentwicklung Polymer-Recycling aussprechen, allen voran Herrn Dr.rer.nat. Andreas Mäurer für die Überlassung des Themas, die fachliche Betreuung und den gewährten Freiraum bei der Bearbeitung, Herrn Dr.rer.nat. Martin Schlummer für seine wertvollen Beiträge bei meinen Publikationen und den wissenschaftlichen Gedankenaustausch, Tanja Fell für ihre Unterstützung, v.a. in der Anfangszeit der Promotion und Luis Hoffmann für die vielen spannenden verfahrenstechnischen Diskussionen und die kurzweiligen Dienstreisen. Vielen Dank an Arthur Berrang, Ahmad Alshahin, Filipp Göbel und Maximilian Schröter für die Unterstützung bei meinen Technikumsversuchen sowie an Tanja Ginzinger, David Bauer und Stephan Kirschner für die Hilfestellung bei analytischen Bewertungen. Außerdem bedanke ich mich bei Frau PD Dr.rer.nat. Alben Lederer vom Leibniz-Institut für Polymerforschung für die Durchführung ausgewählter GPC-Messungen und bei Herrn Dr.rer.nat. John Eckelt von der WEE-Solve GmbH für die Ermittlung rheologischer Daten. Vielen Dank auch an meinen guten Freund Herrn Dr.rer.pol. Herbert Lippmann für seine Hilfe bei der abschließenden Fahrenkorrektur.

Mein größter Dank gilt meiner Familie und meiner lieben Anna für die uneingeschränkte Unterstützung in dieser spannenden Zeit und für die Geduld und Rücksicht während der Endphase der Arbeit.

Da mein Vater dieses Ereignis leider nicht mehr miterleben kann, möchte ich ihm diese Arbeit widmen.

Abstract

This work focused on the separation of solvents from polymer gels as intermediates of a solvent-based recycling process of thermoplastics. The main target was to identify the primary drivers of the process, the technical challenges and possibilities to predict the desolventization in terms of mass balance and demand of energy in order to optimize the economic efficiency and to ensure the profitability of this kind of recycling technology.

As model substances the mass products polystyrene (PS) and polyethylene (PE) were used in the form of virgin material. Based on an extensive list of criteria, for each of those polymers two appropriate organic solvents were identified, namely p-cymene (for PS and PE), diethyl carbonate (for PS) and n-amyl acetate (for PE), thus, a total number of four polymer-solvent systems was considered.

The first part of the experiments comprised the investigation of the dependence of the vapor pressure curves of the solvents or its activity coefficients γ_L on the polymer concentration ω_P . A maximum boiling point elevation of 10 K could be observed within the concentration ranges considered here. The empirical results were discussed by applying the methods of UNIFAC and FLORY-HUGGINS, revealing an accordance of 62,5 % for UNIFAC and only 25 % for FLORY-HUGGINS. Additionally, the applicability of the HANSEN Solubility Parameters to that question was reviewed, disclosing an accuracy of 50 %. From the obtained vapor pressure curves, the specific heat of vaporization Δh_V was calculated using the CLAUSIUS-CLAPEYRON relation. Those values were compared with literature as well as with values which were gained from own dynamic differential calorimetry measurements. Having regard to the temperature dependence of Δh_V , the observed accuracy is satisfactory. Furthermore, the differential scanning calorimetry was applied in order to obtain the specific heat capacity c_p of the polymers and solvents. Especially for the latter ones, the values showed a good agreement with the literature.

In the second part of the experiments the desolventization itself was investigated. Since this process highly depends on the viscosity of the polymer solution, the experimental works were performed in two different setups. The pure solvents as well as the low-viscos solutions with a polymer concentration of $\omega_{P,0} = 0,0 \dots 0,4$ were introduced to a customized three-liters vacuum flash evaporation test stand. By drawing the mass and energy balance, the applicability of the dimensionless Jakob number $Ja = \frac{c_p \cdot \Delta T}{\Delta h_V}$ - as relative overhead product of the distillation - to the flash evaporation has been confirmed. The comparison of the experimental results revealed a good correlation with the predicted values of Ja , provided that a certain threshold for ΔT is exceeded at turbulent flow. The degassing of medium- and high-viscous polymer gels

with $\omega_{P,1} = 0,3$ was investigated using a customized 50-liters stirred vacuum dryer, designed for explosion-proof applications, until reaching a polymer concentration of $\omega_{P,2} = 0,8$. In accordance with the developed theory, it was found that the desolventization process can be divided into three phases: A thermodynamic driven phase, followed by a phase where the initiation and growth of gas bubbles are rate-determining, and ending up with a diffusion-controlled phase. By consideration of the temperature, vacuum level, viscosity profile, and shear rate, the threshold values for ω_P marking those phases have been identified successfully for each of the regarded polymer-solvent systems.

The obtained results enabled the optimization of the process design of the desolventization with regards to the technical specifications, ranges of efficiency, and transfer parameters for each unit. Based on those perceptions, the mentioned two-stage desolventization design (flash evaporation followed by vacuum degassing) was evaluated from an economical point of view, considering the three main driving parameters (CapEx, OpEx, product quality), and revealed a clear superiority in all categories compared to a single-stage process design.

Inhaltsverzeichnis

Danksagung	I
Abstract	III
Verwendete Formelzeichen und Akronyme	VII
1 Einleitung	1
2 Grundlagen und Stand des Wissens und der Technik	5
2.1 Polymer-Recycling	5
2.1.1 Konventionelle Verwertungsansätze	5
2.1.2 Lösemittelbasierte Verwertung	7
2.2 Entgasen von Polymeren	9
2.2.1 Notwendigkeit und Herausforderungen	9
2.2.2 Umsetzungsmöglichkeiten der Entgasung	10
2.2.3 Makrokinetische Betrachtung	12
2.3 Thermodynamische Grundlagen	16
2.3.1 Thermodynamisches Gleichgewicht	16
2.3.2 Verdampfung	18
2.3.3 Vakuumverdampfung	19
2.3.4 Kontinuierliche Entspannungsverdampfung (Flash-Verdampfung)	21
2.4 Modelle zur Beschreibung der Wechselwirkungen zwischen Polymer und Lösemittel	23
2.4.1 Ideale und nicht-ideale Lösungen	23
2.4.2 Universal Quasichemical Functional Group Activity Coefficients (UNIFAC)	24
2.4.3 FLORY-HUGGINS-Theorie	26
2.4.4 HANSEN Löslichkeitsparameter	28
3 Lösungsansatz und Arbeitshypothese	29
4 Material und Methoden	31
4.1 Polymer-Lösemittel-Systeme	31
4.2 Vorversuche und begleitende Analytik	35
4.3 Versuchsapparaturen	40
4.3.1 Erweiterter Labormaßstab	40
4.3.2 Kleintechnischer Maßstab	44

4.3.3	Messdatenerfassung	45
4.4	Messreihen	47
4.4.1	Ermittlung des Sättigungsdampfdrucks	47
4.4.2	Bilanzierung der kontinuierlichen Entspannungsverdampfung	48
4.4.3	Bilanzierung der Vakuum-Entgasung	50
5	Ergebnisse und Diskussion	53
5.1	Thermodynamische Stoffeigenschaften	53
5.1.1	Spezifische Wärmekapazität	53
5.1.2	Spezifische Verdampfungsenthalpie	56
5.2	Dampf-Flüssigkeit-Gleichgewicht von Polymerlösungen	58
5.2.1	Experimentelle Auswertung	58
5.2.2	Rechnerische Auswertung	64
5.3	Kontinuierliche Entspannungsverdampfung	74
5.3.1	Entwicklung eines thermodynamischen Modells	74
5.3.2	Vorbereitung der Messdaten	77
5.3.3	Darstellung der Ergebnisse	78
5.3.4	Interpretation der Ergebnisse	83
5.4	Vakuum-Entgasung	87
5.4.1	Vorbereitung der Messdaten	87
5.4.2	Darstellung der Ergebnisse	89
5.4.3	Interpretation der Ergebnisse	93
5.5	Technische und ökonomische Evaluierung	101
5.5.1	Investitionskosten	103
5.5.2	Betriebskosten	105
5.5.3	Produktqualität	107
6	Zusammenfassung und Ausblick	111
	Anhang	115
A.1	Ergänzende Abbildungen	115
A.2	Technische Dokumentation	126
A.3	Beispielrechnungen	133
A.4	Datenblätter	139
	Literaturverzeichnis	145
	Abbildungsverzeichnis	159
	Tabellenverzeichnis	163
	Lebenslauf	165

Verwendete Formelzeichen und Akronyme

Lateinische Formelzeichen

Zeichen	Einheit	Bedeutung
a	–	Wechselwirkungsparameter
A	Pa	ANTOINE-Parameter
A	m^2	Fläche
b	m	Wandabstand des Rührorgans
B	K	ANTOINE-Parameter
c	$\frac{\text{J}}{\text{gK}}$	Spezifische Wärmekapazität
C	$\frac{\text{mol}}{\text{m}^3}$	Stoffmengenkonzentration
C	K	ANTOINE-Parameter
d	m	Durchmesser
D	$\frac{\text{m}^2}{\text{s}}$	Diffusionskoeffizient
f	min^{-1}	Drehzahl
Fm	–	Kennzahl zur Beschreibung des Blasenwachstums durch Diffusion
G	J	GIBB'sche Freie Mischungsenthalpie
h	$\frac{\text{J}}{\text{g}}$	Spezifische Enthalpie
H	J	Enthalpie
J	$\frac{\text{mol}}{\text{m}^2 \text{s}}$	Diffusionsstrom
Ja	–	Jakobzahl
k	$\frac{\text{mol}}{\text{l s}}$	Geschwindigkeitskoeffizient einer Reaktion nullter Ordnung
k_B	$\frac{\text{J}}{\text{K}}$	BOLTZMANN-Konstante
K	%	Kristallinitätsgrad
l	–	Koeffizient bei der UNIFAC-Berechnung
m	–	Anzahl vorhandener Segmente
m	g, kg	Masse
M	$\frac{\text{g}}{\text{mol}}$	Molare Masse
\dot{M}	$\frac{\text{g}}{\text{min}}$	Massenstrom
\overline{M}_n	$\frac{\text{g}}{\text{mol}}$	Zahlenmittelwert des Molekulargewichtes
\overline{M}_w	$\frac{\text{g}}{\text{mol}}$	Gewichtsmittelwert des Molekulargewichtes
n	–	Anzahl Gitterplätze
n	–	WAGNER-Konstante
N	–	(Teilchen-)Anzahl

Zeichen	Einheit	Bedeutung
P	–	Polymerisationsgrad
p	mbar, bar	(Dampf-)Druck (absolut)
q	–	Oberflächenparameter
Q	–	VAN DER WAALS-Oberflächen-Gruppenparameter
q	–	Sumpffanteil bei der Entspannungsverdampfung
Q	J	Wärme(menge), Energie
\dot{Q}	W	Wärmestrom, Wärmeleistung
r	–	Volumenparameter
r	m	Radius
R	–	VAN DER WAALS-Volumen-Gruppenparameter
R	$\frac{\text{J}}{\text{mol K}}$	Universelle Gaskonstante
Re	–	Reynoldszahl
R_0	–	Interaktivitätsradius
R_a	–	Abstand im Löslichkeitsparametermodell
S	$\frac{\text{J}}{\text{K}}$	Mischungsentropie
T	K, °C	Temperatur
t	s, min, h	Absolute Zeit
\bar{t}	$\frac{\text{h}}{\text{h}}$	Normierte Zeit
u	–	Kopffanteil bei der Entspannungsverdampfung
v	–	Anzahl funktioneller Gruppen
v	$\frac{\text{m}}{\text{s}}$	Geschwindigkeit
V	m^3	Volumen
\dot{V}	$\frac{\text{m}^3}{\text{s}}$	Volumenstrom
X	–	Gruppenstoffmengenanteil
x	–	Stoffmengenanteil
x	m	Länge
z	–	Koordinationszahl

Griechische Formelzeichen

Zeichen	Einheit	Bedeutung
χ	–	Wechselwirkungsparameter, FLORY-Parameter
δ	$\sqrt{\text{MPa}}$	(Partieller) Löslichkeitsparameter
ϵ	J	Energie
η	mPa s, Pa s	Dynamische Viskosität
η	%	Wirkungsgrad
γ	–	Aktivitätskoeffizient
$\dot{\gamma}$	s^{-1}	Schergeschwindigkeit

Zeichen	Einheit	Bedeutung
Γ	–	Gruppenaktivitätskoeffizient
ω	–	Massenanteil
ϕ	–	Volumenanteil (UNIFAC)
Φ	–	Volumenanteil (FLORY-HUGGINS-Theorie)
Ψ	–	Gruppenwechselwirkungsparameter
ρ	$\frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$	Dichte
τ	–	WAGNER-Koeffizient
θ	–	Oberflächenanteil
Θ	–	Gruppenoberflächenanteil

Tiefgestellte Indizes

Zeichen	Bedeutung
∞	Umgebungsbedingungen
0	Anfangszustand, Zustand 0
aus	Austretend
B	Brüden
d	Disperser Anteil
ein	Eintretend
E	Während der Entspannung
F	Feed
flamm	Flamm(-Punkt)
h	Wasserstoffbrückenbindungsanteil
H	(Auf-)Heizen
<i>i</i>	Komponente <i>i</i>
<i>j</i>	Komponente <i>j</i>
<i>k</i>	Funktionelle Gruppe, Strukturgruppe <i>k</i>
K	Kohäsion
krit	Kritisch
L	Lösemittel
lösen	Lösen, während (oder bis zu) der Inlösungnahme
<i>m</i>	Gruppe <i>m</i>
mol	Molar, auf die Stoffmenge bezogen
<i>n</i>	Gruppe <i>n</i>
p	Polarer Anteil
P	Polymer
<i>p</i>	Isobar
PL	Polymerlösung

Zeichen	Bedeutung
r	Reduziert
ref	Referenz
S	Schmelzen
S	Sumpf
saphir	Saphir
sied	Siede(-Punkt/-Zustand)
t	Zustand zum Zeitpunkt t
V	Verdampfen
zünd	Zünd(-Punkt)

Hochgestellte Indizes

Zeichen	Bedeutung
*	Hervorgehoben
C	Kombinatorisch (entropische Beiträge)
DDK	Berechnet mithilfe der zugehörigen Dampfdruckkurve
DSC	Berechnet mithilfe der dynamischen Differenzkalorimetrie
Ex	Exzess
FH	Berechnet mithilfe der FLORY-HUGGINS-Methode
HSP	Berechnet mithilfe der HANSEN Löslichkeitsparameter
i	Komponente i
id	Ideal
lit	Literaturwert(e)
R	Rest (Wechselwirkungsbeiträge)
UNIFAC	Berechnet mithilfe der UNIFAC-Methode

Akronyme

Zeichen	Bedeutung
A	Armatur
ASTM	American Society for Testing and Materials
ATEX	Atmosphères Explosibles
B	Behälter
DDK	Dampfdruckkurve
DSC	Differential Scanning Calorimetry
EBH	Elektrische Begleitheizung

Zeichen	Bedeutung
FH	FLORY-HUGGINS
FKM	Fluorkautschuk
GPC	Gelpermeationschromatographie
GHS	Global harmonisiertes System
HSP	HANSEN Solubility Parameters
KW	Kühlwasser
P	Pumpe
PDI	Polydispersitätsindex
PE	Polyethylen
PS	Polystyrol
PTFE	Polytetrafluorethylen
THF	Tetrahydrofuran
TO	Thermalöl
RED	Relative Energie-Differenz
UNIFAC	Universal Quasichemical Functional Group Activity Coefficients
UNIQUAC	Universal Quasichemical
VI	Virtuelles Instrument
WT	Wärmetauscher
ZK	Zusatzkriterium

Kapitel 1

Einleitung

Kunststoffe sind bei zahlreichen Anwendungen alternativen Werkstoffen überlegen. Sie sind leicht, stabil, lassen sich in jeder erdenklichen Form herstellen und sind multifunktional einsetzbar. Doch seit jeher birgt die Verwertung von Kunststoffabfällen enorme Herausforderungen. In den vergangenen 70 Jahren wurden weltweit ca. 8,3 Mrd. t Kunststoff erzeugt. Von den resultierenden 6,3 Mrd. t an Plastikabfällen wurden im betrachteten Zeitraum kumulativ nur rund 9 % einem Recyclingprozess zugeführt. 12 % wurden verbrannt und 79 % endeten auf Deponien oder in der Umwelt [1]. In Europa hat sich die Recyclingquote in den letzten beiden Dekaden zwar enorm erhöht, allerdings ist auch die absolute Menge an Kunststoffabfällen gestiegen [2]. Aufgrund zunehmender schnelllebigter Konsumgüter, geplanter Obsoleszenz und einer verschärften Gesetzeslage (z.B. Kreislaufwirtschaftsgesetz [3], Verpackungsgesetz [4]) hat die Kunststofffraktion des Abfallstroms zudem deutlich an Komplexität zugenommen.

Doch die wichtigste Eigenschaft von Kunststoffen blieb noch ungenannt: Kunststoffe sind billig. Aus diesem Grund konkurriert jeder Polymer-Recycling-Prozess - egal wie innovativ, nachhaltig oder technisch elegant dieser auch sein mag - mit der Plastik-Neuwarenproduktion in puncto Ökonomie. Solange dessen Rentabilität nicht dargestellt werden kann, wird sich ein Recycling-Verfahren auf Dauer und ohne Subventionen oder monetäre Anreize und Zuwendungen nicht durchsetzen können. Als Haupteinflussfaktoren auf die Ökonomie werden die folgenden vier Parameter identifiziert:

1. Beschaffungskosten für das Ausgangsmaterial,
2. Investitionskosten für den Baugrund, die Planung, die Ausrüstungsteile und den Bau der Anlage,
3. Betriebskosten der Anlage und
4. Verkaufspreis des Rezyklats.

Ungeachtet dessen wird die vorliegende Arbeit nur einen begrenzten Einfluss auf den erstgenannten Punkt ausüben können, welcher an dieser Stelle als (politische) Rahmenbedingung bezeichnet und deshalb für weitere Betrachtungen außer Acht gelassen wird. Die Punkte 2 bis 4 werden hingegen mithilfe der hier beschriebenen Fragestellung adressiert und im Folgenden noch ein wenig präzisiert: Die Problematik, der sich der Betreiber einer Kunststoff-Recycling-Anlage stellen

muss, besteht oft in der Verarbeitung fluktuierender Eingangsstoffströme. Außerdem ist es unmöglich, eine technische Universallösung für alle Kunststoffe zu implementieren. Hinzu kommt, dass i.d.R. maßgeschneiderte Aggregate verwendet werden müssen - und das bei erhöhten Betriebskosten aufgrund nicht optimal genutzter und/oder zu geringer Anlagenkapazitäten. Unter den vielversprechendsten Ansätzen, um aus heterogenen Kunststoffabfällen reine und hochwertige Sekundärrohstoffe zurückzugewinnen, finden sich lösemittelbasierte Recyclingverfahren. Bei diesem Prinzip wird das Zielpolymer in einem Lösemittel selektiv gelöst und von Fremdstoffen und Verunreinigungen separiert. Das eingesetzte Lösemittel wird zurückgewonnen und über einen geschlossenen Materialkreislauf wiederverwendet. Entsprechend übt die Lösemittelrückgewinnung (Desolventierung) bei dieser Prozessführung einen beträchtlichen Einfluss auf die Wirtschaftlichkeit aus. Gemäß den oben genannten ökonomischen Parametern charakterisieren die folgenden drei Hauptgründe sowohl die Priorisierung als auch die Herausforderungen der Desolventierung:

- Desolventierungsprozesse mit hohem apparativen und energetischen Aufwand erzeugen hohe Investitions- und Betriebskosten, wodurch die Anlagenrentabilität u.U. nicht erreicht werden kann.
- Durch Restlösemittel im Rezyklat aufgrund unzureichender Kreislaufführung entstehen Betriebsmittelverluste innerhalb des Prozesses.
- Eine unvollständige Lösemittelrückgewinnung führt zu Restlösemittel im Kunststoff, wodurch die Anforderungen bezüglich Qualität und gesetzlicher Vorgaben nicht eingehalten werden können. Dies kann u.a. zu sinkenden Verkaufspreisen des Rezyklats führen.

Aufgrund des bestehenden Forschungs- und Entwicklungsbedarfs auf diesem Gebiet - v.a. in Bezug auf eine technische Prozessoptimierung - existiert bislang kein kommerziell betriebener lösemittelbasierter Polymer-Recyclingprozess mit positiver wirtschaftlicher Gesamtbilanz. Durch die vielen Vorteile dieser Verwertungstechnologie, wie die bereits erwähnte hohe Rezyklatqualität und -reinheit sowie der ökologischen, gesellschaftlichen und politischen Brisanz, zeigt sich in den letzten Jahren ein starker Anstieg an konkreten industriellen Umsetzungsvorhaben. Diese werden sowohl durch Wirtschaftsunternehmen als auch durch öffentliche Förderprojekte und Forschungsinstitutionen vorangetrieben. Der große Scale-up-Faktor aus der Forschungsumgebung in die Industrie kann im Rahmen eines Basic- und Detailed-Engineerings jedoch nur erschwert abgebildet werden und wird i.d.R. mithilfe von Pilotanlagen mittlerer Skalierungsgröße überbrückt, in denen verfahrenstechnische Iterationsschleifen durchlaufen werden. Die dadurch entstehenden hohen Betriebs- und zusätzlichen Investitions- und Umbaukosten erschweren solche Umsetzungsvorhaben entsprechend.

Die Motivation der vorliegenden Arbeit basiert auf dem Anspruch, die Planbarkeit einer Anlage zum lösemittelbasierten Polymer-Recycling in Hinblick auf den Desolventierungsprozess zu verbessern. Durch eine gesicherte Vorhersagbarkeit der Prozessabläufe soll eine Qualitätserhöhung der verfahrenstechnischen Auslegung und somit eine höhere Betriebssicherheit, Anlagen-

kapazität, -effizienz und -wirtschaftlichkeit erzielt werden. Hierzu werden die oben aufgeführten Herausforderungen aufgegriffen und deren grundlegenden Einflussgrößen identifiziert. Mithilfe von modellbildenden Ansätzen wird ein tieferes Verständnis der auftretenden Phänomene auf molekularer und thermodynamischer Ebene erarbeitet. Die Adaptierbarkeit der Teilprozesse der Desolventierung an etablierte Verfahrenskonzepte nach dem Stand der Technik wird anhand von vier Polymer-Lösemittel-Systemen theoretisch und experimentell untersucht. Da die hier beschriebene Fragestellung in dieser Form und in diesem Kontext bislang nicht behandelt wurde, werden neue Erkenntnisse auf dem Gebiet der Polymer-Lösemittel-Interaktionen in Abhängigkeit von den beteiligten Molekülen, der Temperaturführung, der Konzentration, des Drucks, der Viskosität und der Schergeschwindigkeit sowie die Identifizierung von ggf. weiteren Einflussgrößen erwartet. Aufgrund des anwendungsorientierten Charakters dieser Arbeit werden die Untersuchungen in Versuchsanlagen geeigneter Skalierungsgrößen und Geometrien ermittelt, sodass eine belastbare Bewertung bzgl. eines Scale-Ups zulässig und reproduzierbar ist. Hierdurch kann eine Optimierung des Apparatedesigns und der Verfahrenstechnik sowie deren Übertragung auf weitere Polymer-Lösemittel-Systeme erfolgen, um eine deutliche Reduzierung der Betriebs- und Investitionskosten zu erreichen. Durch die oben beschriebene Vorgehensweise soll ein entscheidender Beitrag dazu geleistet werden, dass ein lösemittelbasiertes Recyclingverfahren wirtschaftlich dargestellt und die Rentabilitätsschwelle bereits bei geringer Anlagenkapazität erreicht werden kann.

Die Dissertation gliedert sich wie folgt: Zunächst werden die notwendigen theoretischen Grundlagen von Kunststoff-Recycling-Prozessen, der Desolventierung von Polymeren sowie der relevanten thermodynamischen, makromolekularen und -kinetischen Phänomene und Modellvorstellungen beschrieben. Auf dieser Basis erfolgt die Aufstellung der Arbeitshypothese und Vorstellung der eingesetzten Polymere, Lösemittel und Versuchsstände. Der zweite Teil der Arbeit besteht aus der detaillierten Präsentation, Bewertung und Diskussion der erhaltenen Ergebnislage. Das Kapitel „Zusammenfassung und Ausblick“ schließt diese Arbeit ab.

Kapitel 2

Grundlagen und Stand des Wissens und der Technik

In diesem Kapitel erfolgt zunächst ein knapper Abriss über existierende Verfahren zur Verwertung von thermoplastischen Kunststoffabfällen nach dem heutigen Stand der Technik sowie den Einsatz lösemittelbasierter Verwertungsansätze. In diesem Zusammenhang wird auf die Notwendigkeit und die Herausforderungen bei der Polymerentgasung und der verfahrenstechnischen Umsetzungsmöglichkeiten eingegangen. Die im Fokus der vorliegenden Arbeit stehende Rückgewinnung und Kreislaufführung des eingesetzten Lösemittels (Desolventierung) wird anhand thermodynamischer Zustandsgleichungen vermittelt. Um ein tieferes Verständnis über die Vorhersagbarkeit des Desolventierungsprozesses zu erlangen, werden im Hauptteil der Arbeit drei unterschiedliche Modellierungsansätze herangezogen und vergleichend evaluiert. Die Beschreibung der Grundlagen, auf denen diese Modelle basieren, schließt dieses Kapitel ab.

2.1 Polymer-Recycling

In der Einleitung dieser Arbeit wurde bereits auf die ökologische und gesetzmäßige Notwendigkeit einer sinnvollen Verwertung von Kunststoffabfällen eingegangen. Laut Bundesumweltamt konnten in Deutschland im Jahr 2017 rund 99 % des gesamten Aufkommens an Plastikabfällen stofflich oder energetisch verwertet werden - nur noch ca. 1 % wurde als geringer Anteil in Bau- und Aufbereitungsabfällen deponiert [5]. Dennoch existieren charakteristische Vorteile und Grenzen der jeweiligen Verfahren, auf die in den folgenden Abschnitten eingegangen wird.

2.1.1 Konventionelle Verwertungsansätze

Grundsätzlich kann die Verwertung von thermoplastischen Kunststoffabfällen auf drei unterschiedlichen Wegen erfolgen: energetisch, werkstofflich und rohstofflich. In Deutschland haben hierbei die Verfahren der energetischen Verwertung in den vergangenen Jahren in relativer Betrachtung deutlich zu-, das werkstoffliche Recycling etwas abgenommen. Wie aus Abb. 2.1 ersichtlich, scheint die rohstoffliche Verwertung im Verlauf des betrachteten Zeitraums einen vernachlässigbaren Anteil auszumachen [5]. Im Folgenden werden die drei erwähnten Verwertungswege etwas näher beschrieben.

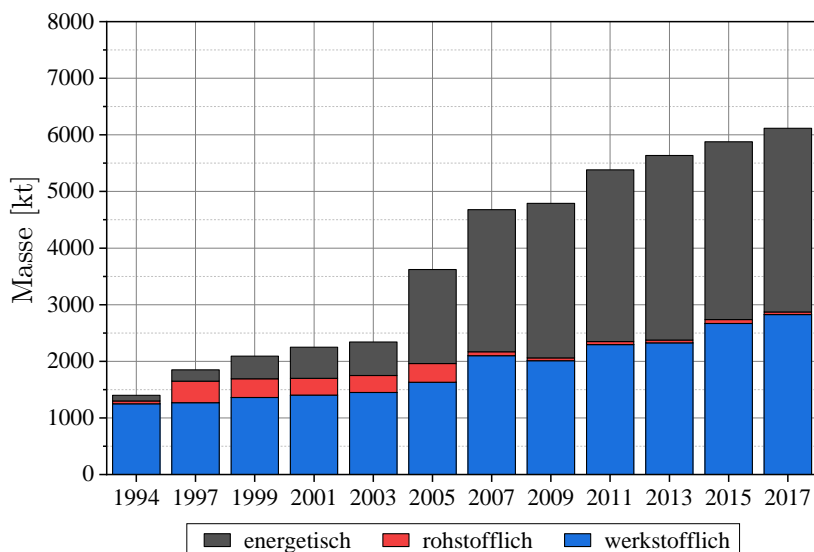


Abbildung 2.1: Verwertungswege der Kunststoffabfälle in Deutschland [5]

Energetische Verwertung Erfolgt die Rückgewinnung von Energie durch die Verbrennung von Kunststoffabfällen, so wird dieses Verfahren als energetische Verwertung bezeichnet. Dabei wird der im Polymer chemisch gebundene Energieinhalt thermisch genutzt. Besonders attraktiv ist dieses Verfahren bei Kunststofftypen, die aus reinen Kohlenwasserstoffen bestehen, wie z.B. Polystyrol und Polyolefinen [6]. Da der Brennwert mit ca. $35 \frac{\text{MJ}}{\text{kg}}$ ähnlich hoch ist wie der von fossilen Brennstoffen, können diese direkt substituiert werden. Ein solcher Einsatz als Sekundärbrennstoff erfolgt für ca. zwei Drittel des dieser Verwertungsform zugeführten Kunststoffs in Müllverbrennungsanlagen und für ca. ein Drittel in industriellen Feuerungsanlagen wie Zementöfen oder Heizkraftwerken [5]. Im Allgemeinen werden der energetischen Verwertung überwiegend Kunststoffabfälle zugeführt, die aus technischen, ökonomischen oder ökologischen Gründen (z.B. schadstoffbelastete Abfallfraktionen) nicht bzw. noch nicht werk-, oder rohstofflich verwertet werden können [7].

Rohstoffliche Verwertung Die rohstoffliche Verwertung beschreibt Verfahren, bei denen der zugeführte Kunststoff durch physikalische und chemische Prozesse, teilweise unter hohem energetischen Aufwand, zu niedermolekularen Verbindungen umgewandelt wird - der Kunststoff fungiert hierbei als „Rohstoffquelle“ [6, 8]. Die enthaltene Veredelungsenergie aus der Polymerisation geht somit vollständig verloren. Als mögliche rohstoffliche Produkte können je nach Anwendungsfall flüssige aliphatische Kohlenwasserstoffe (durch Hydrierung) oder organische Verbindungen (durch Hydrolyse oder Alkoholyse) erzeugt werden [7]. Außerdem werden thermische Zersetzungsprozesse (Pyrolyse, Cracking) eingesetzt, um die Kunststoffabfälle in Öle und Gase bzw. in Synthesegas (durch Vergasung) umzuwandeln [9, 10]. Nach Auftrennung und Reinigung stehen die niedermolekularen Produkte den Raffinerien und Chemieanlagen erneut für die Polymersynthese zu Kunststoffen, Klebstoffen, Farben oder zur Substitution von Erdöl oder seinen Derivaten zur Verfügung [11]. Wie oben bereits beschrieben, spielt diese Verwertungsmethode

aufgrund des hohen Energiebedarfs in Deutschland mit etwa einem Prozent mengenmäßig nur eine untergeordnete Rolle [5].

Werkstoffliche Verwertung Bei der werkstofflichen Verwertung von Kunststoffabfällen, auch materielles oder mechanisches Recycling genannt, bleibt die chemische Struktur der polymeren Makromoleküle vollständig erhalten. Thermoplastische Kunststoffabfälle können direkt zu neuen Kunststoffprodukten aufbereitet werden ohne erneute Polymerisationsreaktionen durchlaufen zu müssen [10]. Bei Produktionsabfällen (post-industrial-Abfälle; rund 15 % des Kunststoffabfalls [5]), die sauber und sortenrein sind, geschieht dies i.d.R. durch simples Zerkleinern und erneutes Aufschmelzen (Regranulierung) des Materials innerhalb des Produktionskreislaufes [6]. Das entstandene Kunststoff-Regranulat kann anschließend mit Neuware-Kunststoff gemischt (Compoundierung) und einem erneuten formgebenden Verarbeitungsschritt zugeführt werden. Entsprechend ist die werkstoffliche Recyclingquote (exemplarisch für das Jahr 2017) bei Abfällen aus der Kunststoffherzeugung mit 67,6 % sowie aus der Kunststoffverarbeitung mit 90,7 % vergleichsweise hoch. Von Kunststoffabfällen aus privaten Haushalten (post-consumer-Abfälle; rund 85 % des Kunststoffabfalls [5]) werden dagegen 42,2 % werkstofflich verwertet, von den Kunststoffabfällen aus dem gewerblichen Endverbrauch sind es sogar nur 34,3 % [5]. Der Grund für diese unterschiedlichen Verwertungsquoten liegt in der (Sorten-)Reinheit der betrachteten Abfallfraktionen. Post-consumer-Abfälle sind stark heterogene Gemische aus unterschiedlichen Kunststofftypen, Nicht-Kunststoffen sowie organischen Verunreinigungen. Mehrere Untersuchungen an der Fachhochschule Emden haben übereinstimmend gezeigt, dass in 100 kg eines Haushalts-Kunststoffabfalls 5 bis 10 kg Fremdstoffe enthalten sind [10]. Eine mechanische Entfernung ist entweder unvollständig oder nur durch aufwendige Sortierungs- und Reinigungsschritte möglich. Die Typenvielfalt der gesammelten Altpolymere stellt die werkstoffliche Verwertung vor eine weitere Herausforderung: Unterschiedliche Schmelztemperaturen und mangelnde Verträglichkeit der Einzelkomponenten sowie schwankende Mischverhältnisse beeinflussen die Qualität des Rezyklats. Entsprechend können aus diesen Kunststoffmischungen lediglich einfache Formteile ohne hohen technischen oder ästhetischen Anspruch und mit geringer Wertschöpfung erzeugt werden [12]. Da die werkstoffliche Verwertung von Kunststoffabfällen aus ökologischer Sicht die sinnvollste Verwertungsmethode darstellt, werden stetige Weiterentwicklungen entsprechender Verfahren angestrebt, um diese Technologie kostengünstiger durchzuführen [13, 14, 15, 16]. Somit könnte, in Zusammenhang mit den steigenden Rohstoffpreisen, langfristig eine positive wirtschaftliche Bilanz des Prozesses erreicht werden.

2.1.2 Lösemittelbasierte Verwertung

Streng genommen können sowohl die Hydrolyse (siehe vorhergehender Abschnitt) als auch andere solvolytische Prozesse ebenfalls als lösemittelbasierte Verfahren bezeichnet werden. In Zusammenhang mit werkstofflichem Kunststoff-Recycling wird dieser Terminus hier für Verfahren verwendet, bei denen ein Lösemittel eingesetzt wird, welches keine chemische Reaktion mit dem Kunststoff eingeht und daher die chemische Struktur der Makromoleküle der Polymere nicht verändert. Entsprechend stellt das lösemittelbasierte Recycling eine Form der werkstofflichen

Verwertung dar. Charakteristisch für einen solchen Prozess ist der Einsatz von geeigneten Lösemitteln, welche die Zielpolymere aus einem heterogenen Polymergemisch selektiv extrahieren. Diese Art der Verwertung eignet sich besonders gut für das Recycling von Verbundmaterialien und schwer trennbaren Kunststoffmischungen. Lösemittelbasierte Verfahren wurden im Rahmen von Schutzrechten mehrfach in allgemeiner Form [17, 18, 19, 20, 21] und im Speziellen für das Recycling von Polyethylenterephthalat [22], Polyamiden [23, 24, 25] und Polyolefinen [26] veröffentlicht. In der wissenschaftlichen Literatur werden Anwendungen lösemittelbasierter Recyclingprozesse für Verpackungsmaterialien [27, 28], Acrylnitril-Butadien-Styrol-Copolymere [29], Polyamide [30, 31] und Polyolefine [32] im Labormaßstab beschrieben.

Der am Fraunhofer-Institut für Verfahrenstechnik und Verpackung entwickelte und patentierte CreaSolv[®] Prozess¹ [33] ist ein spezieller lösemittelbasierter Verwertungsansatz. Er ist dadurch charakterisiert, dass die eingesetzten CreaSolv[®] Lösemittelformulierungen nicht nur selektiv wirken, sondern im Gegensatz zu den oben beschriebenen konventionell verwendeten Lösemitteln ein möglichst geringes Risikopotential für den Anwender und die Umwelt aufweisen. Idealerweise sind die Lösemittel nach Kriterien des global harmonisierten Systems zur Einstufung und Kennzeichnung von Chemikalien (GHS) nicht kennzeichnungspflichtig. Durch einen optionalen Fällschritt kann auch die Abtrennung von Schadstoffen wie Weichmachern oder halogenhaltigen Flammschutzmitteln erfolgen. Dies wurde beispielsweise bei der Behandlung von Elektroaltgeräten [34, 35, 36] und Dämmmaterial aus Polystyrol [37] erfolgreich realisiert. Außerdem ist es mit dieser Technologie möglich, die Einzelkomponenten von Verbundmaterialien wie Kunststoff-Metall oder Kunststoff-Kohlenstofffasern vollständig und mit maximaler Wertschöpfung zu recyceln [38, 39, 40].

¹CreaSolv[®] ist eine eingetragene Marke der CreaCycle GmbH

2.2 Entgasen von Polymeren

Als Entgasung wird gemäß der vom VDI herausgegebenen Literatur die Entfernung von flüchtigen Bestandteilen aus Polymeren und Polymerlösungen bezeichnet [41]. In diesem Abschnitt werden die Grundlagen der Entgasung und deren Umsetzungsmöglichkeiten vorgestellt. Der Vollständigkeit halber und um die verfahrenstechnische Analogie zu berücksichtigen, werden neben der Desolventierung von flüssigen Polymerlösungen, die im Fokus dieser Arbeit steht, auch weitere Varianten der Polymerentgasung in knapper Form aufgeführt.

2.2.1 Notwendigkeit und Herausforderungen

Eine Entgasung von Polymeren kann bei vielen Anwendungsfällen notwendig sein. Die drei gängigsten Fragestellungen werden in den folgenden Abschnitten beschrieben.

Entfernung von Wasser Manche polymere Werkstoffe, die zur Aufnahme von Feuchtigkeit aus der Umgebung in Form von Wasserdampf oder Luftfeuchtigkeit neigen (Hygroskopie) oder verbleibendes Wasser als Reaktionsprodukt der Polykondensation enthalten, müssen vor der Verarbeitung von gebundenem Wasser befreit werden [42]. Dies ist insbesondere dann von Bedeutung, wenn das zu verarbeitende Polymer durch Hydrolyse eine Verkürzung der Molekül-Kettenlänge erfahren würde und eine Degradation zu erwarten wäre. Es genügen oft nur sehr geringe Wasseranteile ($< 1\%$), um einen solchen hydrolytischen Abbau zu bewirken. Mit fortschreitender Hydrolyse steigt auch die Anzahl an freien Kettenenden und somit die Hydrophilie der zunehmend flexibler werdenden Moleküle, wodurch die Reaktionsrate im Verlauf immer höhere Werte einnehmen kann [43].

Entfernung von niedermolekularen organischen Komponenten Um die gewünschte Produktqualität des Kunststoffes zu gewährleisten, müssen nicht umgesetzte Monomeranteile und niedermolekulare Reaktionsprodukte (z.B. Oligomere) aufgrund ihrer weichmachenden Eigenschaften während oder nach der Kunststoffherstellung vollständig entfernt werden [44]. Es besteht außerdem das Risiko einer späteren Freisetzung solcher Substanzen aus dem Endprodukt, was in manchen Fällen gesundheitsbedenklich für den Verbraucher sein kann. Bei Verpackungsmaterialien ist die Migration in Lebensmittel möglich [45]. Diese Fragestellung hat seit den Anfängen der Kunststoffproduktion vor rund 90 Jahren die Herstellungsverfahren entscheidend mitgeprägt [41].

Entfernung von Lösemitteln (Desolventierung) Analog zu der Abtrennung von kurzkettigen Substanzen ist die Desolventierung aus Gründen der Produktqualität, der Prozessökonomie, wegen verschärfter gesetzlicher Auflagen hinsichtlich Umwelt und Hygiene und zum Schutz des Verbrauchers ein notwendiger Schritt vor der Verarbeitung zu Kunststoffprodukten [46]. Dabei kann ein Lösemittel sowohl im Zuge der Polymerherstellung (Lösungspolymerisation) als auch während eines lösemittelbasierten Recyclingprozesses (vgl. Kap. 2.1.2) anfallen. Letzterer Fall steht im Fokus dieser Arbeit.

2.2.2 Umsetzungsmöglichkeiten der Entgasung

Das erste Entscheidungskriterium für das verfahrenstechnische Design eines Entgasungsprozesses ist der Zustand, in dem das zu behandelnde Polymer vorliegt. Hierbei sind zwei Fälle zu unterscheiden [47]:

1. Feststoffe in Form von Pulvern, Körnern, Granulaten oder Bruchstücken oder
2. Flüssigkeiten in Form von Polymerlösungen oder -schmelzen.

Durch Wärmebehandlung kann der Zustand 1 in den Zustand 2 überführt werden und umgekehrt. Technische Lösungen für die Entgasung von Feststoffen sollen an dieser Stelle nicht näher behandelt werden. Vielmehr wird auf die umfangreiche Literatur zu dieser Thematik verwiesen [48, 49, 50, 51, 52].

Die Fragestellung der vorliegenden Arbeit adressiert ausschließlich die Desolventierung von Polymeren gemäß Zustand 2. Aus diesem Grund wird im Folgenden näher auf etablierte verfahrenstechnische Aggregate zur Entgasung von flüssigen Polymeren eingegangen. Da keine allgemeingültige technische Lösung für alle Polymer-Lösemittel-Systeme existiert und die Entgasung eine hohe Komplexität aufweist, sind teilweise über Jahre entstandene heuristische Methoden zu beobachten. In allen aufgeführten Verfahren basiert die Trennaufgabe auf dem thermodynamischen Prinzip der Verdampfung (thermodynamische Details hierzu folgen in Kap. 2.3). Die flüchtige Komponente, also das Lösemittel, erfährt einen Phasenübergang vom flüssigen in den gasförmigen Zustand. Der separierte Lösemitteldampf wird in einem Kondensator unter Wärmeabgabe wieder verflüssigt und dabei zurückgewonnen. Die Zähigkeit der zu behandelnden Polymerlösung stellt für die Prozessauslegung ein wichtiges Kriterium dar. Gemäß [47, 53, 54] erfolgt die Einteilung üblicherweise in nieder-, mittel- und hochviskose Fluide.

Niederviskose Polymerlösungen (gemäß VDI [47]: $\eta = 1 \dots 500 \text{ mPa s}$)

Hier kommen in erster Linie Verfahren zum Einsatz, die dünne Schichten der Flüssigkeit und somit kurze Diffusionswege für die volatilen Substanzen erzeugen. Um adäquate Verweilzeiten zu erreichen, wird hier mit hohen Temperaturen in Kombination mit niedrigen Drücken gearbeitet [47]. Beispiele sind statische Entgasungsapparate wie Fall- und Rieselfilmverdampfer, Fadenspinneinrichtungen, Entspannungsverdampfer (Flash-Verdampfer) sowie Röhren- und Schlangrohrverdampfer. In der wissenschaftlichen Literatur finden sich viele Darstellungen zur Anwendung der ein- oder mehrstufigen Entspannungsverdampfung zur Entgasung von Polycarbonat [55], Polyethylen [56] sowie von Kunststoffen im Allgemeinen [57, 58]. Die Technologie der Fallfilmverdampfer wird als alternative Prozessvariante zur Polymerentgasung beschrieben [57, 59, 60]. Entsprechend existieren zahlreiche Schutzrechte zu verschiedenen Anwendungsfällen von statischen Entgasungsapparaten. In [61] wird der positive Einfluss der Flash-Verdampfung bei der Entgasung von Polyolefinen auf deren Morphologie beschrieben. Vor allem spezielle Fahrweisen von Entspannungsverdampfern, beispielsweise mithilfe von heißem Inertgas [62], in

kontinuierlicher Prozessführung [63, 64], als Veredelungsaggregat für Nylon [65] und in Kombination mit Schleppmitteln [66] wurden auf diesem Gebiet patentrechtlich angemeldet.

In dieser Kategorie lassen sich auch einige Analogien zu Fragestellungen außerhalb der Polymerverarbeitung identifizieren, bei denen die Stofftrennung von zwei Komponenten mit extrem unterschiedlichen Siedepunkten behandelt wird. Beispielsweise ist die Entspannungsverdampfung eine etablierte Methode bei Meerwasserentsalzungsprozessen [67]. Um eine vollständige Abtrennung des Salzes zu erreichen, werden meist mehrstufige Entspannungsverdampfer (Multi Stage Flash Evaporation) eingesetzt [68, 69, 70]. Diese Art der Prozessführung ist mit mehr als 50 % das weltweit meist-eingesetzte Verfahren zur Trinkwassergewinnung aus Meerwasser und liefert pro Tag ca. 10,5 Mrd. l Süßwasser [71]. Eine weitere Anwendung der Entspannungsverdampfung ist die Heißgasentschwefelung von Kraftwerkabgasen, wobei eine Kalklösung in Rauchgase entspannt wird [72]. Experimentelle Versuche zur Entkeimung von Gewürzen [73] und zur Geruchsreduzierung von Kakaobutter [74] mithilfe einer Flash-Verdampfung wurden ebenfalls publiziert. In [75] ist die Flash-Verdampfung als Alternative zur Sprühtrocknung bei der Trocknung von wässrigem Kupferchlorid beschrieben.

Mittelviskose Polymerlösungen (gemäß VDI [47]: $\eta = 0,1 \dots 100 \text{ Pa s}$)

Ähnlich wie bei den niederviskosen Substanzen verkürzt die Erzeugung dünner Schichten den Diffusionsweg des Lösemittels und erhöht damit die Verdampfungsrate. Wenn die Viskosität für eine statische Entgasung zu hoch ist, werden mechanisch bewegte Werkzeuge wie Rührorgane, Abstreifbleche, Knetarme etc. eingesetzt, um die Filmbildung zu erzwingen und den Wärmeeintrag über beheizte Gehäuseteile durch eine ständige Oberflächenerneuerung zu gewährleisten [47]. Hierfür eingesetzte Geräte sind Dünnschicht-, Kurzweg- und Rührwerksverdampfer, Walzen- und Bandapparate sowie Ringscheiben-, Schaufel- und Paddelverdampfer. Die klassische Aufgabenstellung und Funktionsbeschreibung eines Dünnschichtverdampfers bei der Entgasung von mittelviskosen Polymerlösungen werden ausführlich in [76] beschrieben. Es existieren zahlreiche Weiterentwicklungen, Adaptierungen und Hybridvarianten, z.B. für simultan ablaufende chemische Reaktionen [77], die Desolventierung von Polyethylenterephthalat in Scheibenreaktoren [42] oder von Synthesekautschuk in Rührwerksverdampfern als Vorstufe von Extrudern [20, 78].

Hochviskose Polymerlösungen (gemäß VDI [47]: $\eta = 1 \dots 50000 \text{ Pa s}$)

Bei noch höheren Viskositäten sind die Blasenauftiegschwindigkeit und somit der diffusive Stofftransport deutlich reduziert - gleichzeitig wird aber die Möglichkeit der Energiedissipation genutzt, um über hohe Scherkräfte nicht nur die Oberfläche ständig zu erneuern, sondern zusätzliche Wärme in das System einzubringen [47]. Polymerschmelzen sind i.d.R. strukturviskos, d.h., je höher die Scherung, desto geringer ist die resultierende Viskosität [79]. Entsprechend werden die einzusetzenden Apparate mit steigender Viskosität komplexer und kostenintensiver. Als Beispiele sind Knetapparate, ein- und mehrwellige Schneckenmaschinen (v.a. Extruder) und Kalandrierer zu nennen. Bewährt haben sich in dieser Kategorie sogenannte Entgasungsextruder, die dadurch gekennzeichnet sind, dass diese über gleich- oder gegenläufige Schnecken ein de-

finiertes Temperaturprofil in Förderrichtung erzeugen und dabei vorhandene Entgasungszonen voneinander abdichten können. Die zugeführte Polymerschmelze kann kontinuierlich verarbeitet und dabei nahezu vollständig von flüchtigen Bestandteilen befreit werden [46, 79, 80]. Auch hier existieren Hybridvarianten wie sogenannte Schneckenverdampfer (ähnlich einem Extruder, jedoch mit mindestens vier Schneckenwellen) [81] oder Filmtruder (Kombination aus Dünnschichtverdampfer und Extruder) [77, 78].

Wie bereits erwähnt, wird in der Praxis aufgrund des komplexen Anforderungsprofils an Entgasungsapparate eine Vielzahl an empirisch ermittelten und maßgeschneiderten Kombinationen aus unterschiedlichen Technologien angewendet. So werden die oben beschriebenen Aggregate oft in Kaskaden verschaltet und individuell an einen einzelnen Prozess angepasst, um eine optimale Entgasungsleistung zu gewährleisten [82, 83, 84, 78].

2.2.3 Makrokinetische Betrachtung

Basierend auf den in der Literatur [53, 79, 85, 86] beschriebenen Phänomenen werden für den Ablauf eines Entgasungsprozesses in vorliegender Arbeit die folgenden drei Schritte definiert:

1. Lösemittelmoleküle werden von Polymermolekülen getrennt,
2. Lösemittelmoleküle diffundieren in der Flüssigphase zwischen den benachbarten Lösemittel- und Polymermolekülen hindurch in Richtung Phasengrenzfläche und
3. Lösemittelmoleküle verlassen die Phasengrenzfläche in Richtung Gasphase.

Zur Beschreibung des **ersten Schritts** ist die Kenntnis der Wechselwirkungen zwischen den beteiligten Molekülen essentiell. Hierauf wird in Kap. 2.4 ausführlich eingegangen.

Der **zweite Schritt**, der diffusive Stofftransport von Lösemittelmolekülen durch die Polymermatrix, wird im Folgenden dargestellt. Es muss hierfür erneut unterschieden werden, ob es sich um eine niederviskose Polymerlösung oder um eine hochviskose Schmelze handelt. In ersterem Fall werden in der Literatur Diffusionskoeffizienten mit 10^{-5} bis $10^{-4} \frac{\text{cm}^2}{\text{s}}$, im letzteren Fall mit 10^{-10} bis $10^{-6} \frac{\text{cm}^2}{\text{s}}$ angegeben [87]. Gleichzeitig ist die Diffusion stark temperaturabhängig. Bei höheren Temperaturen sorgt die stärkere thermische Bewegung der Polymermoleküle für eine Auflockerung der Matrix. Dies bedeutet, dass die Diffusion bei der (statischen) Entgasung im niedrigen Viskositätsbereich zwar relevant, aber nicht der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist. Vielmehr beeinflussen hier thermodynamische Größen den Entgasungsvorgang [88]. Hierauf wird detailliert in Kap. 2.3 eingegangen. Bei hochviskosen Medien ist die Diffusion der niedermolekularen Komponente hingegen eindeutig geschwindigkeitsbestimmend und entscheidend für die Prozessauslegung und die Dimensionierung der Wärmeübertragungsflächen. In der gängigsten Modellvorstellung, der Penetrationstheorie nach HIGBY [41, 79], wird von der Bildung eines Flüssigkeitsfilms ausgegangen, an dessen Grenzschicht die Gleichgewichtskonzentration des Lösemittels in Abhängigkeit des im Gasraum vorherrschenden Partialdrucks vorliegt. Innerhalb des

Flüssigkeitsfilms bildet sich ein zur Phasengrenze senkrecht verlaufendes Konzentrationsgefälle aus, entlang dessen der Transport der Lösemittelmoleküle stattfindet. Die Diffusionsgeschwindigkeit entscheidet schlussendlich darüber, inwieweit sich die Konzentration in der Flüssigphase dem maximalen Gleichgewichtswert, basierend auf dem Partialdruck in der Gasphase, annähern kann. Wie oben erwähnt, kann durch ständige mechanische Zerstörung und Neuausbildung der Oberfläche des Flüssigkeitsfilms der Konzentrationsgradient hoch gehalten und somit der Stofftransport maximiert werden.

Nach [89] lässt sich dieser Zusammenhang mathematisch mithilfe des 2. FICK'schen Gesetzes darstellen:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \cdot \frac{\partial^2 C}{\partial x^2}. \quad (2.1)$$

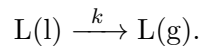
Es werden die Konzentration C_0 für die einheitliche Konzentration im ebenen Flüssigkeitsfilm zum Zeitpunkt $t = 0$ und die Konzentration C_t für die Konzentration (beide in $\frac{\text{kmol}}{\text{m}^3}$), die sich an der Filmoberfläche mit der Gleichgewichtskonzentration in der Gasphase zum Zeitpunkt $t > 0$ einstellt, definiert. Die Randbedingung sieht vor, dass während der betrachteten Zeit t die Konzentration C_0 an der Filmrückseite konstant bleibt. Es gilt:

$$J = \frac{(C_0 - C_t) \cdot \sqrt{D}}{\sqrt{\pi \cdot t}}. \quad (2.2)$$

Aus der Gleichung wird ersichtlich, dass sich der Diffusionsstrom J in $\frac{\text{mol}}{\text{m}^2 \cdot \text{s}}$, also die Menge an entferntem Lösemittel pro Zeit- und Flächeneinheit, proportional zum Konzentrationsgefälle an der Filmoberfläche verhält und mit $t^{-0,5}$ abnimmt [41].

Ausgehend von der Penetrationshypothese existieren noch einige Vereinfachungen (z.B. Filmtheorie, Grenzschichttheorie) oder Erweiterungen (z.B. Oberflächenerneuerungstheorie) [85]. Allen diesen Theorien ist gemein, dass essentielle Parameter schwer zugänglich sind, weshalb die hier aufgeführten Zusammenhänge in erster Linie dem Verständnis sowie der qualitativen Bewertung der Entgasung dienen sollen.

Zur Beschreibung des **dritten Schritts** kann der Prozess der Verdampfung, also der Phasenübergang des Lösemittels L von flüssig zu gasförmig, kinetisch wie eine Reaktion nullter Ordnung dargestellt werden:



Per Definition ist bei einer Reaktion nullter Ordnung die Reaktionsgeschwindigkeit unabhängig von der Konzentration des Edukts $c_{\text{L(l)}}$. In dieser idealisierten Betrachtung nimmt $c_{\text{L(l)}}$ im Verlauf der Verdampfung linear ab und $c_{\text{L(g)}}$ linear zu. Für die Geschwindigkeitskonstante gilt:

$$k = -\frac{dc_{\text{L(l)}}}{\Delta t}. \quad (2.3)$$

Dieser Zusammenhang gilt in dieser Form nur für Einstoffsysteme oder, wie im Falle der Desolventierung von Polymeren, sofern zu jedem Zeitpunkt genügend Gasmoleküle an der Phasengrenzfläche vorhanden sind. Dementsprechend ist es wichtig, dass eine Mindestanzahl an Teilchen $\Delta N_{\text{LM(g)}}$ pro Zeiteinheit Δt diese Phasengrenze erreichen kann. Die statistisch wahrscheinlichste Gasgeschwindigkeit der Teilchen kann mithilfe der MAXWELL-BOLTZMANN Geschwindigkeitsverteilung abgeschätzt werden und ist wie folgt definiert [90]:

$$f(v) = \sqrt{\frac{2}{\pi}} \cdot \left(\frac{m}{k_B \cdot T}\right)^2 \cdot v^2 \cdot e^{\left(\frac{-m \cdot v^2}{2 \cdot k_B \cdot T}\right)}. \quad (2.4)$$

Dabei steht k_B für die BOLTZMANN-Konstante in $\frac{\text{J}}{\text{K}}$, v für die Gasgeschwindigkeit in $\frac{\text{m}}{\text{s}}$, T für die Temperatur in K und m für die Molekülmasse in kg. Wie aus Gl. (2.4) ersichtlich ist, wird die Gasgeschwindigkeit eines Moleküls, neben der Masse, einzig durch dessen Temperatur beeinflusst. Grafisch ist dieser Zusammenhang in Abb. 2.2 dargestellt. Hohe Temperaturen führen statistisch gesehen zu einer breiteren Verteilung und einer Verschiebung des Kurvenmaximums zu höheren Gasgeschwindigkeiten.

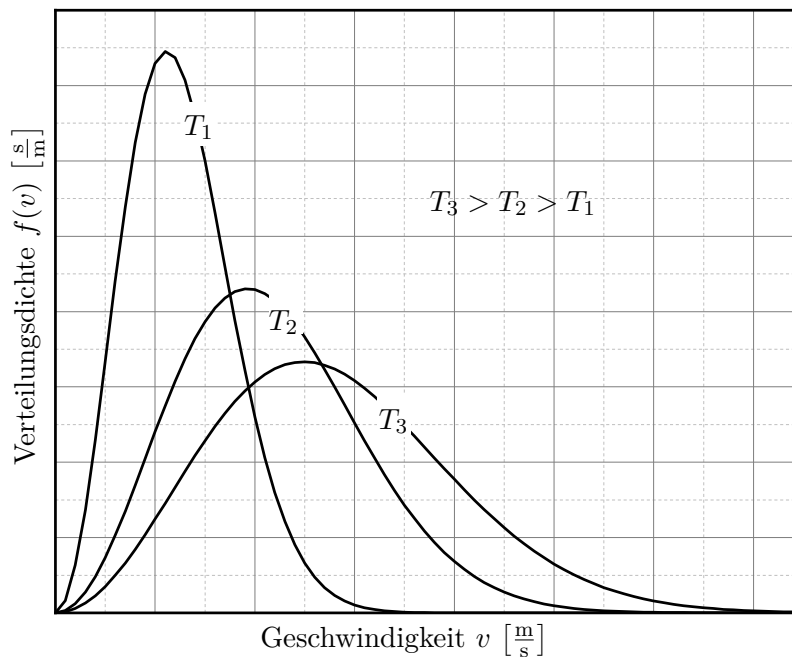


Abbildung 2.2: Qualitative Darstellung der MAXWELL-BOLTZMANN-Geschwindigkeitsverteilung eines Moleküls bei unterschiedlichen Temperaturen (modifiziert nach [90]).

Hat das Molekül die Phasengrenze erreicht, so muss dieses nun eine ausreichend hohe kinetische Energie E_{kin} besitzen, um die Anziehungskräfte der anderen flüssigen Teilchen zu überwinden. Erst dann ist der Stoffdurchgang, also ein Erreichen der Gasphase, möglich. Mithilfe des Ausdrucks für die kinetische Energie

$$E_{\text{kin}} = \frac{1}{2} \cdot m \cdot v^2 \text{ bzw. } v = \sqrt{\frac{2 \cdot E_{\text{kin}}}{m}} \text{ bzw. } \frac{dv}{dE_{\text{kin}}} = \frac{1}{\sqrt{2 \cdot m \cdot E_{\text{kin}}}} \quad (2.5)$$

kann Gl. (2.4) von der Geschwindigkeitsverteilung in eine Energieverteilung überführt werden, mit welcher es möglich ist, den Anteil $\Delta N_{L(g)}^*$ der Teilchen $\Delta N_{L(g)}$ zu bestimmen, die den Mindestwert der kinetischen Energie besitzen [90]. Entsprechend der ARRHENIUS-Beziehung (z.B. [91]) und Gl. (2.3) kann näherungsweise folgender Zusammenhang dargestellt werden:

$$k = \frac{\Delta N_{L(g)}^*}{\Delta t} = \frac{\Delta N_{L(g)}}{\Delta t} \cdot e^{\left(\frac{-E_{\text{kin}}}{k_B \cdot T}\right)}. \quad (2.6)$$

Zusammenfassend kann also festgehalten werden, dass die Geschwindigkeit des Desolventierungsprozesses durch die beiden Einflussgrößen Temperatur und Anzahl an Gasmolekülen an der Phasengrenze bestimmt wird. Dies wird wiederum durch die oben beschriebenen Diffusionsvorgänge und Herausforderungen beim Wärmeeintrag beeinflusst, wodurch die Notwendigkeit einer optimalen Grenzflächenenerneuerung - insbesondere bei erhöhter Viskosität - erneut bestätigt werden kann.

2.3 Thermodynamische Grundlagen

In diesem Abschnitt erfolgt die Darstellung der notwendigen thermodynamischen Beziehungen, die zur Beschreibung der Prozesse innerhalb der erwähnten Entgasungsaggregate (vgl. Kap. 2.2.2) notwendig sind. So werden die Grundlagen der Verdampfung, der Vakuumverdampfung und der Entspannungsverdampfung, wo immer möglich, mit Bezug auf die Entgasung von Polymerlösungen dargestellt.

2.3.1 Thermodynamisches Gleichgewicht

Wird eine Verdampfung in einem abgeschlossenen System unter rein thermodynamischen Aspekten betrachtet, so stehen Gas- und Flüssigphase während des Prozesses zueinander in intensivem Kontakt. Moleküle, die aus der Flüssigkeit in die Gasphase übergehen, können erneut auf die Flüssigkeitsoberfläche treffen und dort kondensieren. Dieser Wärme- und Stofftransport zwischen den beiden Phasen erfolgt so lange, bis die Entropie S des Systems ihr Maximum ($dS = 0$) erreicht und sich das thermodynamische Gleichgewicht eingestellt hat. Ab diesem Zeitpunkt findet kein makroskopischer Fluss mehr statt und Temperatur, Druck, molare freie Enthalpie und chemische Potentiale nehmen in beiden Phasen den identischen Wert an [92, 93]. Dieser Zusammenhang lässt sich grafisch mithilfe der Dampfdruckkurve darstellen. Hierfür wird der gemessene Dampfdruck in Abhängigkeit der anliegenden Temperatur für das System aufgetragen. Eine exemplarische Dampfdruckkurve eines Reinstoffs zeigt Abb. 2.3. Der Kurvenverlauf wird bei niedrigen Temperaturen durch den Tripelpunkt (Koexistenz von fester, flüssiger und gasförmiger Phase) und im oberen Abzissenbereich durch den kritischen Punkt (keine physikalischen Unterschiede mehr zwischen Flüssig- und Gasphase) begrenzt [94]. Es existiert eine Reihe von mathematisch-empirischen Ansätzen (und dessen Erweiterungen), um den Verlauf der Dampfdruckkurve eines Stoffes rechnerisch zu bestimmen. Im Folgenden sei kurz auf die drei gängigsten Methoden eingegangen.

CLAUSIUS-CLAPERYON-Gleichung Die allgemeine Form dieser Gleichung, welche die Steigung der Dampfdruckkurve wiedergibt, ist definiert als

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta h_{V,\text{mol}}}{\Delta V_{\text{mol}} \cdot T}, \quad (2.7)$$

mit der Temperatur T in K, dem Druck p in Pa, der molaren Verdampfungsenthalpie $\Delta h_{V,\text{mol}}$ in $\frac{\text{J}}{\text{mol}}$ und der Änderung des molaren Volumen ΔV_{mol} zwischen flüssiger und gasförmiger Phase in $\frac{\text{m}^3}{\text{mol}}$. Unter der Annahme, dass das molare Volumen des Gases deutlich größer ist als das der Flüssigkeit und dass das Gas ein ideales Verhalten aufweist, kann Gl. (2.7) in folgende integrierte Form überführt werden [94]:

$$\Delta h_{V,\text{mol}} = \frac{R \cdot T_1 \cdot T_2 \cdot \ln \frac{p_2}{p_1}}{T_2 - T_1}. \quad (2.8)$$

Hierbei ist R die universelle Gaskonstante mit $8,314 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}}$. Die tiefgestellten Indizes 1 und 2

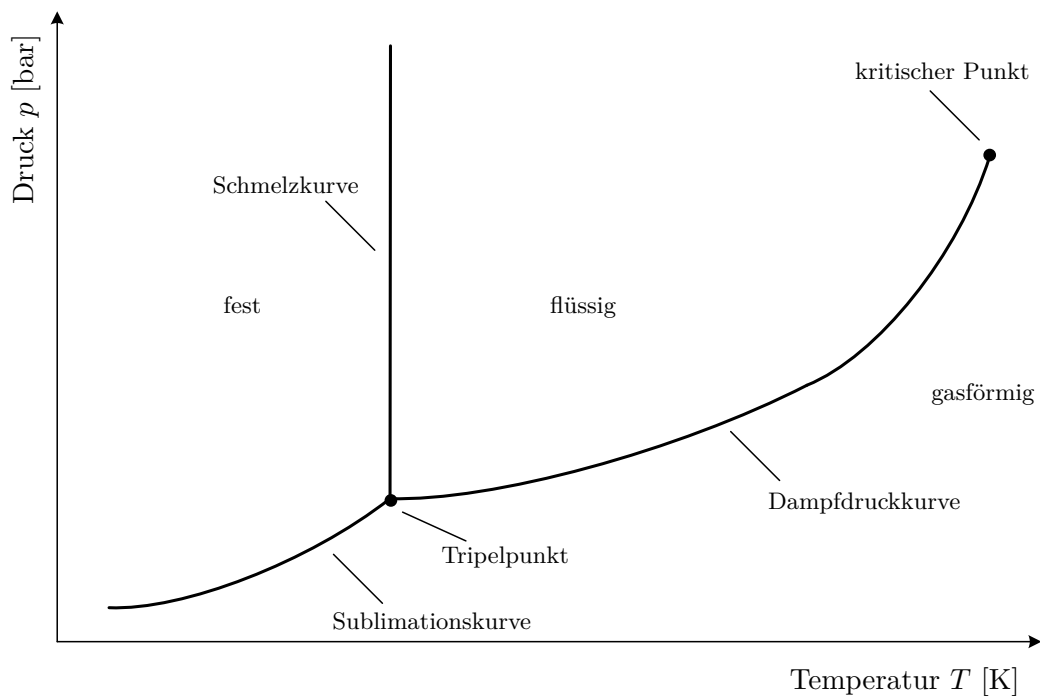


Abbildung 2.3: Dampfdruckkurve im Phasendiagramm eines Reinstoffs nach [94].

stehen für bekannte $p - T$ -Wertepaare. Bei ausreichender Entfernung vom kritischen Punkt und für kleine Temperaturbereiche kann also $\Delta h_{V,\text{mol}}$ mittels Gl. 2.8 berechnet oder durch die Auftragung von $\ln p$ über $\frac{1}{T}$ über die Steigung der entstehenden Regressionsgeraden angenähert werden. [92]

ANTOINE-Gleichung Eine weitere Möglichkeit zur Bestimmung des Dampfdrucks eines flüssigen Reinstoffs bietet die Beziehung von ANTOINE:

$$\ln p = A - \frac{B}{C + T}. \quad (2.9)$$

Die ANTOINE-Parameter A, B und C sind empirisch ermittelte stoffspezifische Koeffizienten, die für vielen Substanzen tabelliert vorliegen [92].

WAGNER-Gleichung Um Dampfdruckkurven über den gesamten Bereich vom Tripelpunkt bis zum kritischen Punkt präzise analytisch zu beschreiben, kann die WAGNER-Gleichung angewendet werden [95]:

$$\ln p_r = \frac{n_1 \cdot \tau + n_2 \cdot \tau^{1,5} + n_3 \cdot \tau^3 + n_4 \cdot \tau^6}{T_r}. \quad (2.10)$$

Hierbei werden n_1 bis n_4 als WAGNER-Konstanten bezeichnet und sind ebenfalls für viele Stoffe empirisch ermittelt worden. Einzusetzen sind die reduzierte Temperatur $T_r = \frac{T}{T_{\text{krit}}}$, der reduzierte Druck $p_r = \frac{p}{p_{\text{krit}}}$ und $\tau = 1 - T_r$.

2.3.2 Verdampfung

Die Verdampfung ist ein grundlegendes thermisches Verfahren zur Auftrennung von Lösungen, Suspensionen und Emulsionen. Die flüchtige Komponente erfährt dabei durch Wärmezufuhr einen Phasenübergang vom flüssigen in den gasförmigen Zustand. Die Energie Q_{Ges} , die hierfür notwendig ist, setzt sich aus der Wärmemenge Q_H zum Aufheizen des Fluids der Masse m auf dessen Siedetemperatur T_{sied} und der Wärmemenge Q_V , die für den Phasenübergang benötigt wird, zusammen [94, 96]:

$$Q_{\text{Ges}} = Q_H + Q_V = m \cdot c_p \cdot \Delta T + m \cdot \Delta h_V. \quad (2.11)$$

Dabei steht c_p für die spezifische Wärmekapazität in $\frac{\text{J}}{\text{gK}}$ und Δh_V für die spezifische Verdampfungsenthalpie in $\frac{\text{J}}{\text{g}}$ des Fluids. Abb. 2.4 zeigt eine schematische Darstellung der Verdampfung in diskontinuierlicher Fahrweise. Die zu verdampfende Flüssigkeit (Feed; Index F) mit der Masse m_F und der Temperatur T_F wird in einem Verdampfer bei atmosphärischen Druckbedingungen $p_V = p_\infty$ vorgelegt.

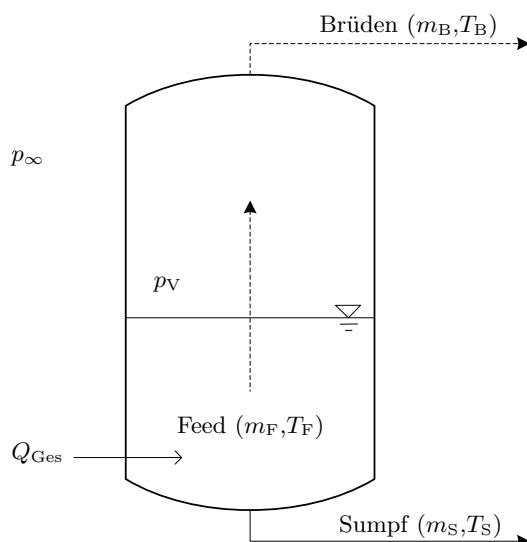


Abbildung 2.4: Schematische Darstellung der diskontinuierlichen klassischen Verdampfung und Nomenklatur der Prozessströme in Anlehnung an [94].

Durch die Zuführung der Wärmemenge Q_{Ges} erfolgt die Auftrennung in das gasförmige Kopfprodukt, auch als Brüden bezeichnet (Index B), mit der Masse m_B und der Temperatur T_B und den flüssigen verbleibenden Sumpf (Index S) mit m_S und T_S . Anhand des Temperatur-Entropie-Diagramms aus Abb. 2.5 lässt sich der thermodynamische Zusammenhang grafisch darstellen. Der Feed (Zustand 1) wird isobar ($p = p_\infty$) bis zum Zustand 2 erhitzt (Schnittpunkt mit der Siedelinie). Bei weiterer Zuführung von Wärme wird schließlich der Phasenübergang (Zustand 3) erreicht. Dabei wird die Wärmemenge Q_H durch die Fläche unterhalb der Isobaren, den Zu-

ständen 1 und 2 und deren Lote auf die Abszisse repräsentiert. Analog stellt die Fläche zwischen den Zuständen 2 und 3 die Wärmemenge Q_V dar. Die Massenbilanz des Systems aus Abb. 2.4 liefert:

$$m_F = m_B + m_S. \quad (2.12)$$

Wird, wie im vorliegenden Fall, eine Polymerlösung betrachtet, der Dampfdruck des gelösten Polymers mit dem dimensionslosen relativen Massenanteil ω_P vernachlässigt und die Temperaturabhängigkeit von c_p und Δh_V berücksichtigt, so muss die allgemeine Form der Gl. (2.11) wie folgt erweitert werden:

$$Q_{\text{Ges}} = m_F \cdot c_{p,F}(T) \cdot (T_{\text{sied}} - T_F) + m_B \cdot \Delta h_V(T_{\text{sied}}). \quad (2.13)$$

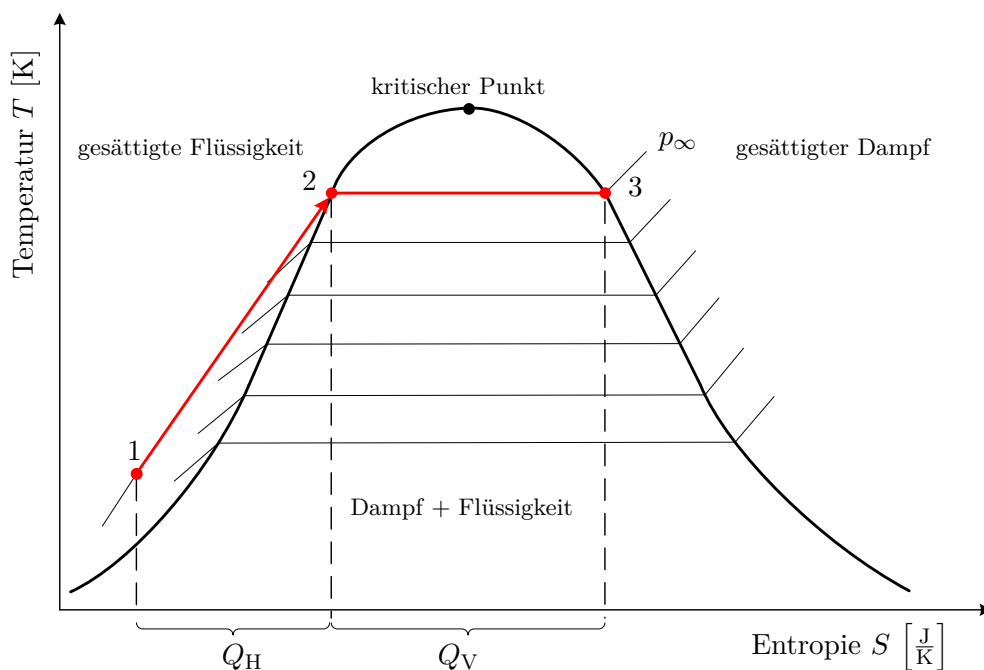


Abbildung 2.5: Darstellung der Verdampfung im Temperatur-Entropie-Diagramm in Anlehnung an [97].

Mit fortschreitender Verdampfung kommt es also - im Falle der Entgasung von Polymerlösungen - zu einer gewünschten Abreicherung des Lösemittels in der Sumpffraktion. Oder anders ausgedrückt: ω_P steigt.

2.3.3 Vakuumverdampfung

Wird der Prozess der Verdampfung aus dem vorgehenden Kapitel nicht bei Atmosphärendruck p_∞ , sondern auf einem niedrigeren Druckniveau $p_V < p_\infty$ durchgeführt, so spricht man von einer Vakuumverdampfung. Man nutzt hierbei die Druckabhängigkeit der Siedetemperatur bzw. die Temperaturabhängigkeit des Dampfdrucks eines Stoffes (vgl. Kap. 2.3.1). Ein niedrigerer Druck

führt zu einer Siedepunktserniedrigung des Fluids und es wird weniger Wärmemenge Q_H benötigt, um dessen gesättigten Zustand zu erreichen [98]. Im Vergleich zur Verdampfung bei Atmosphärendruck lässt sich somit Energie sparen und gleichzeitig ein Temperaturprofil realisieren, das bei temperaturempfindlichen Stoffen relevant ist. Man spricht in diesem Zusammenhang von einer geringeren Temperatur-Zeit-Belastung. Ein weiterer Vorteil besteht in der besseren Prozesskontrolle: Durch ein rasches Brechen des Vakuums kann der Verdampfungsprozess unmittelbar gestoppt werden [99, 100]. Aufgrund des deutlich reduzierten Sauerstoffgehalts besitzt eine Verdampfung im Vakuum in Bezug auf die Bildung einer explosionsfähigen Atmosphäre auch sicherheitsrelevante Vorteile [101]. Darüber hinaus kann bei der Verarbeitung von Stoffen, die zu Oxidationsreaktionen neigen, der Betrieb unter Ausschluss von Luftsauerstoff die Produktqualität entscheidend positiv beeinflussen. Das zugehörige Temperatur-Entropie-Diagramm ist in Abb. 2.6 dargestellt.

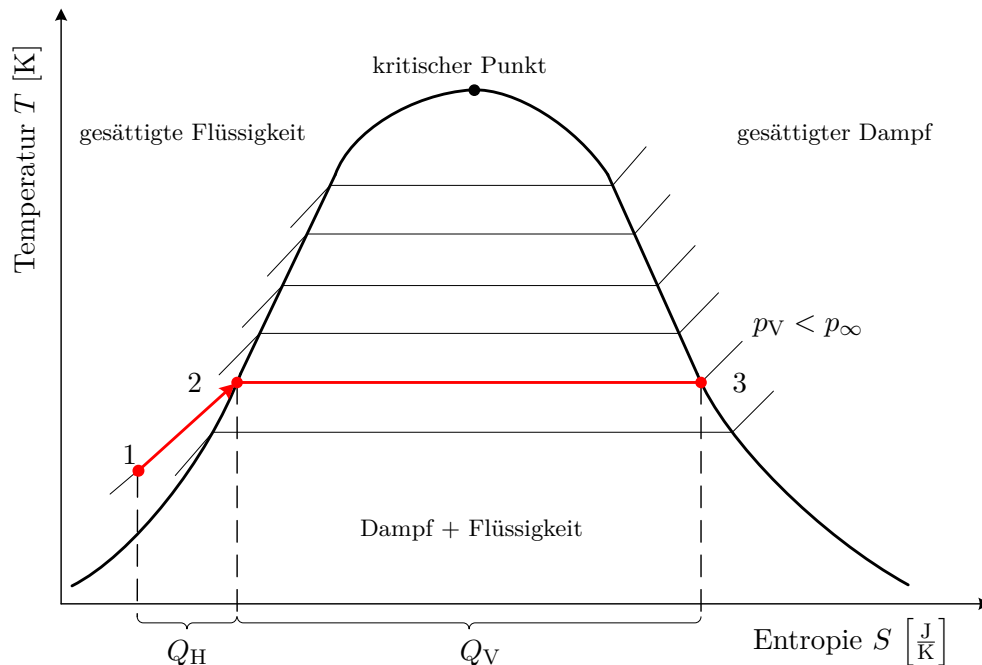


Abbildung 2.6: Darstellung der Vakuumverdampfung im Temperatur-Entropie-Diagramm in Anlehnung an [97].

Die Aufstellung der Wärme- und Stoffbilanz erfolgt identisch wie bei der Verdampfung unter Atmosphärendruck. Aus Abb. 2.6 wird ersichtlich, dass sich der Betrag der Wärmemenge Q_H für die Erhitzung, repräsentiert durch die Fläche unterhalb der Isobaren und begrenzt durch die Zustände 1 und 2, im Vergleich zur Verdampfung (vgl. Abb. 2.5) verringert. Bei Vernachlässigung der Temperaturabhängigkeit der Stoffdaten sollte sich die Fläche für den Phasenübergang, also Q_V , zwar verschieben, aber im Betrag nicht verändern. In Summe deckt sich dies mit der oben getroffenen Aussage, dass eine Energieersparnis in Bezug auf Q_{Ges} zu verzeichnen ist. Dem gegenüber stehen jedoch i.d.R. höhere Investitionskosten für eine komplexere technische Ausstattung der Anlage, Vakuumsystem, niedrigere Kondensationstemperaturen und höhere Anforderungen

an die Unterdruckbeständigkeit und Dichtigkeit des Systems [102, 103].

2.3.4 Kontinuierliche Entspannungsverdampfung (Flash-Verdampfung)

Im Allgemeinen kann die Entspannungsverdampfung als kontinuierliche geschlossene Destillation oder einstufige Teilverdampfung bezeichnet werden. Analog zur Vakuumverdampfung basiert dieser Prozess auf der Abhängigkeit der Siedetemperatur T_{sied} einer Flüssigkeit vom vorherrschendem Druck p . Im Gegensatz zu den oben beschriebenen Verdampfungsprozessen durchströmt die zu verdampfende Flüssigkeit mit der Masse m_F , der Temperatur T_F und dem Druck p_F eine Drosseleinheit, z.B. ein Druckhalteventil, und wird dabei in einen evakuierten adiabaten Entspannungsbehälter (Index E) mit vorherrschendem Druck $p_E < p_F$ entspannt. Durch den plötzlichen Druckabfall verdampft ein Teil der nun überhitzten Flüssigkeit schlagartig [99, 104]. Es entsteht ein gasförmiges Kopfprodukt mit der Masse m_B und der Temperatur T_B und ein flüssiges Sumpfprodukt mit den Größen m_S und T_S . In Abb. 2.7 ist dieser Prozess schematisch dargestellt.

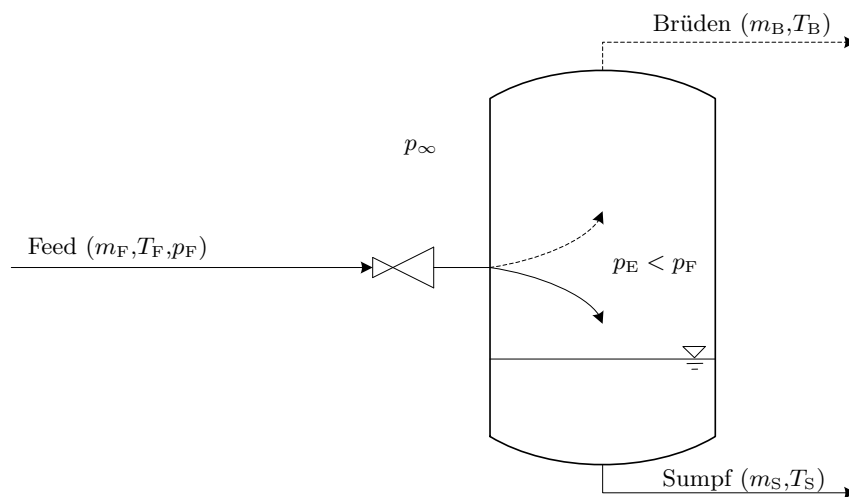


Abbildung 2.7: Schematische Darstellung der Entspannungsverdampfung und Nomenklatur der Prozessströme in Anlehnung an [58].

Die Wärmemenge, die für diese Teilverdampfung zur Verfügung steht, ergibt sich aus der Temperaturdifferenz ΔT , die durch die Abkühlung der Flüssigkeit von Eintrittstemperatur T_F auf deren Sättigungstemperatur $T_{\text{sied}}(p_E)$ bei reduziertem Druck p_E definiert wird [105]. Im ideal-isolierten Entspannungsbehälter geschieht dieser Prozess unter adiabaten Bedingungen, also ohne Wärmeaustausch mit der Umgebung. Nach der Verdampfung stellt sich innerhalb des Entspannungsbehälters das thermodynamische Gleichgewicht ein: die Dampftemperatur T_B des Kopfprodukts entspricht der Temperatur T_S im Sumpf. Deshalb wird dieser Prozess auch als isenthalpischer oder adiabater Flash bezeichnet. In vorliegender Arbeit wird ausschließlich das Gas-Flüssigkeits-

Gleichgewicht, also ein 2-Phasen-Flash, betrachtet. Ein 3-Phasen-Flash würde auftreten, wenn sich aufgrund eines zu großen Temperaturabfalls eine Mischungslücke ausbildet [97].

In Abb. 2.8 ist die Entspannungsverdampfung im Temperatur-Entropie-Diagramm dargestellt [75]. Unter adiabaten Bedingungen wird der Eintrittsstrom (Zustand 1) auf eine Temperatur T_F erwärmt, die nahe der Siedetemperatur $T_{\text{sied}}(p_F)$ bei vorherrschendem Druck p_F liegt (Zustand 2). Während der Entspannung und simultanen Teilverdampfung folgt das System dem isenthalpischen Verlauf und endet auf der Isobaren des niedrigeren Druckniveaus p_E (Zustand 3) [106]. Die grün dargestellte Fläche unterhalb dieser Isobaren zwischen dem Zustand 3 und der gesättigten Flüssigkeit im Sumpf (Zustand 4a) repräsentiert die Überhitzung, die per Definition den selben Betrag besitzt wie Q_H und für die Verdampfung zur Verfügung gestellt wird. Die rechnerisch verbleibende Wärmemenge Q_V , die für eine vollständige Verdampfung benötigt würde, ist durch die Fläche zwischen dem Zustand 3 und dem gesättigten Dampf im Kopfprodukt (Zustand 4b) gekennzeichnet.

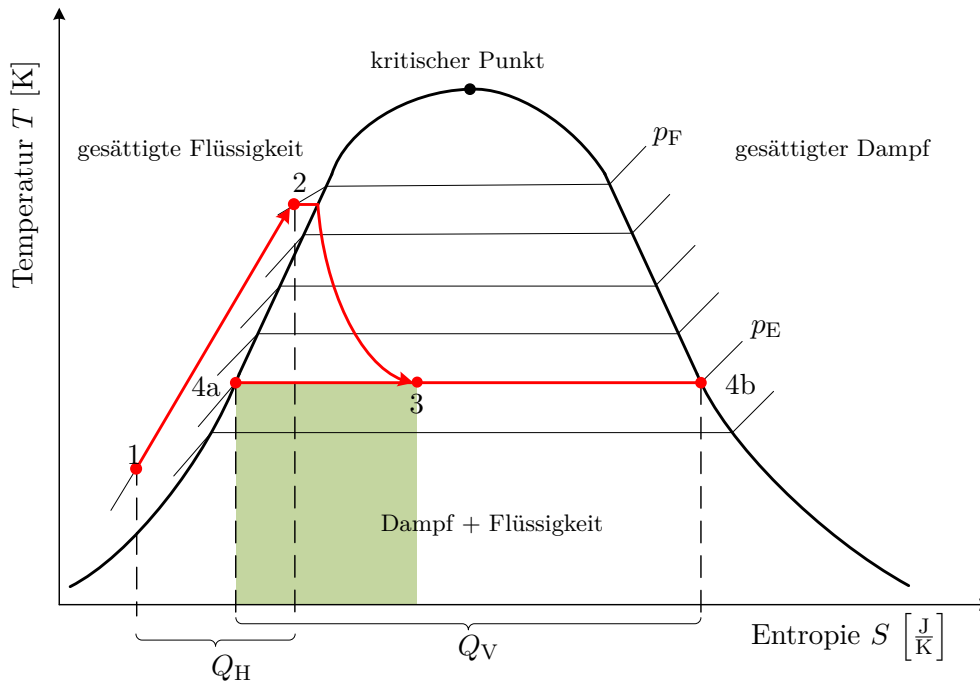


Abbildung 2.8: Darstellung der Entspannungsverdampfung im Temperatur-Entropie-Diagramm in Anlehnung an [75].

Nach [107] gilt 90 % der kritischen Temperatur T_{krit} als Richtwert für die maximal mögliche Überhitzung.

2.4 Modelle zur Beschreibung der Wechselwirkungen zwischen Polymer und Lösemittel

Um die in den vorhergehenden Abschnitten aufgeführten Prozesse nicht nur aus thermodynamischen Gesichtspunkten beurteilen zu können, sondern um die stoffspezifischen Wechselwirkungen von Polymer- und Lösemittelmolekülen zu beschreiben, existiert eine Reihe von theoretischen Modellen, die auf unterschiedlichen Grundannahmen beruhen. Die gängigsten Modelle lassen sich in zwei Gruppen einteilen: Modelle mit Anwendung von Zustandsgleichungen und Modelle mit Anwendung von Aktivitätskoeffizienten, sog. g^E -Modelle [108]. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit soll letztere Gruppe betrachtet werden, da diese weniger komplex und deshalb für eine praktische Anwendung deutlich besser geeignet ist [109]. Hier sind wiederum drei Methoden zu unterscheiden: Modelle mit Anwendung der Gruppenbeitragsmethode (Typ 1), Modelle mit Anwendung von statistisch-geometrischen Überlegungen (Typ 2) und Modelle mit Anwendung von Löslichkeitsparametern (Typ 3). In diesem Abschnitt wird zunächst kurz auf die grundlegende Betrachtung von idealen und nicht-idealen Lösungen eingegangen. Anschließend erfolgt die Beschreibung der drei angewendeten Modelle UNIFAC (Typ 1), FLORY-HUGGINS (Typ 2) und HANSEN (Typ 3). Die Evaluierung der Anwendbarkeit und das Aufzeigen von individuellen Vorteilen und Grenzen zur Beschreibung der auftretenden Phänomene während der Entgasung wird im Hauptteil dieser Arbeit (vgl. Kap. 5) mithilfe experimenteller Daten vorgenommen.

2.4.1 Ideale und nicht-ideale Lösungen

Weisen in einem binären System gleich- und fremdartige Moleküle sowohl untereinander als auch miteinander identische Wechselwirkungen auf, so spricht man von einem idealen Verhalten. In Bezug auf Polymer-Lösemittel-Systeme würde dies bedeuten, dass die Anziehungs- und Abstoßungskräfte der Lösemittelmoleküle (Index L) untereinander genau so groß sind wie zwischen Lösemittel- und Polymermolekülen (Index P). Für diesen Fall gilt

$$\epsilon_{L-L} = \epsilon_{P-P} = \epsilon_{L-P}, \quad (2.14)$$

wobei ϵ_{i-j} den jeweiligen Energiebetrag zwischen den Molekülen in J ausdrückt. Damit ergibt sich, dass beim Lösen eines Polymers (Index PL; Polymerlösung), unter Vernachlässigung der mechanischen Arbeit, keine Änderung der Enthalpie auftritt:

$$\Delta H_{PL} = 0. \quad (2.15)$$

Da der Dampfdruck p_P des gelösten Polymers im Vergleich zum Dampfdruck p_L des reinen Lösemittels vernachlässigbar ist, sinkt der Dampfdruck p_{PL} einer idealen Polymerlösung proportional zum Stoffmengenanteil x_P des gelösten Kunststoffes. Das RAOULT'sche Gesetz stellt diese lineare Näherung bei konstanter Temperatur wie folgt dar [96]:

$$p_{PL} = x_L \cdot p_L = (1 - x_P) \cdot p_L = \left(1 - \frac{\frac{\omega_P}{M_P}}{\frac{\omega_P}{M_P} + \frac{\omega_L}{M_L}}\right) \cdot p_L. \quad (2.16)$$

M_P und M_L sind dabei die molaren Massen in $\frac{\text{g}}{\text{mol}}$, ω_P und ω_L stehen für die jeweiligen Massenanteile von Polymer und Lösemittel. Analog kann mithilfe der CLAUSIUS-CLAPEYRON-Gleichung die auftretende Siedepunkterhöhung bei konstantem Druck berechnet werden [94]:

$$\Delta T_{\text{PL}} = \frac{x_P}{1 - x_P} \cdot \frac{R \cdot T_L^2}{M_L \cdot \Delta h_V} \quad (2.17)$$

Da Polymerlösungen kein ideales Verhalten aufweisen, muss Gl. (2.16) für reale Lösungen angepasst werden. Hierfür wird der dimensionslose Aktivitätskoeffizient γ_L eingeführt [110]:

$$p_{\text{PL}} = \gamma_L \cdot x_L \cdot p_L \quad (2.18)$$

Bei idealem Verhalten gilt $\gamma_L = 1$, bei realem Verhalten $\gamma_L \neq 1$. Zusätzlich wird unterschieden, ob die intermolekularen Wechselwirkungen zwischen Lösemittel- und Polymermolekülen größer oder kleiner sind als die Wechselwirkungen zwischen den Lösemittelmolekülen. In ersterem Fall nimmt der Aktivitätskoeffizient Werte kleiner Eins an, was zu einer negativen Abweichung vom idealen Verhalten führt. Für letzteren Fall ist es umgekehrt: Es handelt sich um eine positive Abweichung vom idealen Verhalten und es gilt $\gamma_L > 1$ [96]. Als Konzentrationsmaß werden üblicherweise die Molenbrüche verwendet. Damit leidet die Genauigkeit dieser Gleichungen bei der Anwendung auf Systeme, bei denen die Molmasse schwer zu bestimmen ist oder diese eine sehr breite Verteilung aufweist, wie es bei Polymeren meist der Fall ist [109].

Wie erwähnt, wird in der vorliegenden Arbeit die Anwendbarkeit der drei gängigsten g^E -Modelle zur Bestimmung des Aktivitätskoeffizienten γ_L einer Polymerlösung untersucht. Die diesen Modellen zugrundeliegende Gleichung ist wie folgt definiert [92]:

$$g^E := G_{\text{PL}}^{\text{Ex}} = \Delta G_{\text{PL}} - \Delta G_{\text{PL}}^{\text{id}} = R \cdot T \cdot \sum_m x_i \cdot \ln \gamma_i \quad (2.19)$$

Dabei stellen $\Delta G_{\text{PL}}^{\text{id}}$ und ΔG_{PL} die GIBB'sche Freie Enthalpie einer idealen bzw. nicht-idealen Polymerlösung in J dar.

2.4.2 Universal Quasichemical Functional Group Activity Coefficients (UNIFAC)

Eine etablierte Methode zur Bestimmung des Aktivitätskoeffizienten γ_i einer realen Mischung stellt das Verfahren der Universal Quasichemical Functional Group Activity Coefficients (UNIFAC) dar [111]. Dieses Modell ist eine sog. Gruppenbeitragsmethode, d.h. eine Lösung wird als ein Gemisch funktioneller Strukturgruppen betrachtet. Als Basis für dieses Verfahren dienen u.a. das „solution of groups concept“ [112] und die Methode nach UNIQUAC (Universal Quasichemical) [113]. Da die mögliche Anzahl unterschiedlicher funktioneller Gruppen deutlich geringer ist als die potentielle Anzahl an Molekülen, werden weniger Parameter zur Berechnung benötigt. Entsprechend hat sich dieses Verfahren für die Bestimmung der Aktivitätskoeffizienten von niedermolekularen Gemischen bereits vielfach bewährt [114]. Der natürliche Logarithmus des Aktivitätskoeffizienten γ_i^{UNIFAC} der Komponenten i setzt sich in diesem Modell aus einem

kombinatorischen Anteil γ_i^C für entropische Beiträge und einem Restanteil γ_i^R für Wechselwirkungsbeiträge zusammen:

$$\ln \gamma_i^{\text{UNIFAC}} = \ln \gamma_i^C + \ln \gamma_i^R. \quad (2.20)$$

Es gilt dabei

$$\ln \gamma_i^C = \ln \frac{\phi_i}{x_i} + \frac{z}{2} \cdot q_i \cdot \ln \frac{\theta_i}{\phi_i} + l_i - \frac{\phi_i}{x_i} \cdot \sum_j x_j \cdot l_j \quad (2.21)$$

und

$$l_i = \frac{z}{2} \cdot (r_i - q_i) - (r_i - 1), \quad (2.22)$$

mit dem Volumenanteil ϕ_i , dem Stoffmengenanteil x_i , der Koordinationszahl z ($z = 10 = \text{const.}$ [111]), dem Oberflächenparameter q_i , dem Oberflächenanteil θ_i und dem Volumenparameter r_i der Komponente i . Der Summenanteil in Gl. (2.21) verläuft über jede Komponente j der Mischung. Die einzelnen Variablen lassen sich wie folgt berechnen:

$$\phi_i = \frac{r_i \cdot x_i}{\sum_j r_j \cdot x_j}; \theta_i = \frac{q_i \cdot x_i}{\sum_j q_j \cdot x_j}; r_i = \sum_k v_k^i \cdot R_k; q_i = \sum_k v_k^i \cdot Q_k. \quad (2.23)$$

Die Werte für die Gruppenparameter für die VAN DER WAALS-Volumina R_k und -Oberflächen Q_k können Tabellen entnommen werden [111]. Der Parameter v_k^i steht für die Anzahl der funktionellen Gruppen des Typs k in der Komponente i . Weiterhin gilt

$$\ln \gamma_i^R = \sum_k v_k^i \cdot (\ln \Gamma_k - \ln \Gamma_k^i), \quad (2.24)$$

mit dem Aktivitätskoeffizienten Γ_k der Strukturgruppe k in der Mischung und dem Aktivitätskoeffizienten Γ_k^i der Strukturgruppe k im reinen Stoff i . Es sei

$$\ln \Gamma_k = Q_k \cdot \left[1 - \ln \left(\sum_m \Theta_m \cdot \Psi_{mk} \right) - \sum_m \frac{\Theta_m \cdot \Psi_{km}}{\sum_n \Theta_n \cdot \Psi_{nm}} \right] \quad (2.25)$$

und

$$\Theta_m = \frac{Q_m \cdot X_m}{\sum_n Q_n \cdot X_n}; \Psi_{nm} = \exp - \left(\frac{a_{mn}}{T} \right), \quad (2.26)$$

mit dem Oberflächenanteil Θ_m und dem Stoffmengenanteil X_m der Gruppe m an der Mischung, dem Gruppenwechselwirkungsparameter Ψ_{nm} und der Bezugstemperatur T in K. Die Wechselwirkungsparameter a_{mn} können ebenfalls Tabellen entnommen werden. Dabei gilt stets [115]:

$$a_{mn} \neq a_{nm}; a_{mm} = a_{nn} = 0. \quad (2.27)$$

Das bereits im Jahr 1975 veröffentlichte UNIFAC-Modell unterlag in den letzten Jahren und

Dekaden einer ständigen Weiterentwicklung [116, 117, 118, 119]. Als eine der wichtigsten Modifikationen sei das UNIFAC-FV-Modell (Free Volume) zu nennen, in welchem der kombinatorische Anteil der Gl. (2.20) um einen Beitrag für das freie Volumen erweitert wurde. Damit wird der Bewegungsspielraum der gelösten Moleküle berücksichtigt, der über das van der Waals-Volumen hinausgeht [109, 120, 121, 122, 123]. Da bereits das ursprüngliche UNIFAC-Modell von 1975 vergleichsweise zeit- und arbeitsintensive Rechenschritte mit sich bringt, wird in vorliegender Arbeit darauf verzichtet, die jeweiligen Erweiterungen ebenfalls zu evaluieren. Vielmehr soll mithilfe von alternativen Modellen ein verhältnismäßig einfaches Verfahren identifiziert werden, mit dessen Hilfe eine Vorhersage über das Dampf-Flüssigkeit-Gleichgewicht von Polymerlösungen zuverlässig möglich ist.

2.4.3 FLORY-HUGGINS-Theorie

In der Theorie nach FLORY [124, 125] und HUGGINS [126, 127] wird eine Polymerlösung als ein hypothetisches dreidimensionales Gitter betrachtet, in welchem ein Lösemittelmolekül ein einzelnes Segment und ein Polymermolekül eine Kette darstellen [109]. Die Wiederholeinheiten der Polymerketten sind in diesem Modell in ihrer Geometrie mit den Lösemittelmolekülen austauschbar [128, 129]. In Abb. 2.9 ist ein Schnitt durch dieses dreidimensionale Gitter dargestellt.

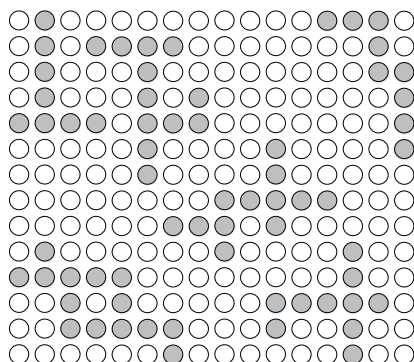


Abbildung 2.9: Modell nach FLORY-HUGGINS: Langkettige polymere Makromoleküle (graue Segmente) werden in einem flüssigen Gitter aus einzelnen Lösemittelmolekülen (leere Segmente) dargestellt [128].

Als Maß für die Instabilität einer Mischung wird die GIBB'sche Freie Mischungsenthalpie ΔG_{PL} betrachtet. Diese ist definiert als

$$\Delta G_{\text{PL}} = \Delta H_{\text{PL}} - T \cdot \Delta S_{\text{PL}}. \quad (2.28)$$

Es ist davon auszugehen, dass die Herstellung einer Polymerlösung - unabhängig davon, ob ideal oder nicht-ideal - mit einer Erhöhung der Entropie ($\Delta S_{\text{PL}} > 0$) einhergeht. Dies bedeutet, dass ΔG_{PL} gemäß Gl. (2.28) sinkt und somit die Stabilität des Systems zunimmt. Die Mischungsentropie wird im Modell nach FLORY-HUGGINS mithilfe der statistischen Thermodynamik, basierend auf der Besetzungswahrscheinlichkeit der Gitterplätze durch Polymer- bzw.

Lösemittel-Molekülsegmente, wie folgt definiert [92]:

$$\Delta S_{\text{PL}} = -R \cdot (x_{\text{L}} \cdot \ln \Phi_{\text{L}} + x_{\text{P}} \cdot \ln \Phi_{\text{P}}). \quad (2.29)$$

Die Größe der in Wechselwirkung stehenden Segmente ist proportional zur Größe der beteiligten Einheiten. Für den dimensionslosen Volumenanteil Φ_i aus Gl. (2.29) gilt die Beziehung [128]

$$\Phi_{\text{P}} = \frac{\frac{\omega_{\text{P}}}{\rho_{\text{P}}}}{\frac{\omega_{\text{P}}}{\rho_{\text{P}}} + \frac{\omega_{\text{L}}}{\rho_{\text{L}}}} = 1 - \Phi_{\text{L}}, \quad (2.30)$$

mit der jeweiligen Moleküldichte ρ_{P} und ρ_{L} von Polymer und Lösemittel.

Das ursprüngliche Modell galt zunächst nur für athermische Mischungen, also Mischungen, bei denen keine Mischungsenthalpie auftritt ($\Delta H = 0$; vgl. Kap. 2.4.1). Zur Anwendbarkeit auf thermische Mischungen - dies ist bei realen Polymerlösungen der Fall - wurde der dimensionslose Wechselwirkungsparameter χ_{PL} , der sog. FLORY-Parameter, eingeführt. Für die Enthalpieänderung gilt [109, 128]:

$$\Delta H_{\text{PL}} = k_{\text{B}} \cdot T \cdot \chi_{\text{PL}} \cdot \Phi_{\text{P}} \cdot n_{\text{L}} \cdot N_{\text{L}} \text{ mit } \chi_{\text{PL}} = f(\Phi_{\text{P}}, T, p, P_{\text{P}}). \quad (2.31)$$

Hierbei ist k_{B} die Boltzmann-Konstante, N_{L} die Teilchenanzahl an Lösemittelmolekülen und P_{P} der Polymerisationsgrad. Der Parameter χ_{PL} ist damit ein entscheidender Faktor für die Beschreibung des Mischungsverhaltens von Polymeren und Lösemitteln [130]. Da $k_{\text{B}} \cdot N_{\text{L}} = R$, kann Gl. (2.28) nun wie folgt dargestellt werden:

$$\Delta G_{\text{PL}} = R \cdot T \cdot [x_{\text{L}} \cdot \ln \Phi_{\text{L}} + x_{\text{P}} \cdot \ln \Phi_{\text{P}} + \chi_{\text{PL}} \cdot \Phi_{\text{L}} \cdot \Phi_{\text{P}}]. \quad (2.32)$$

Unter der Bedingung $V_{\text{L,mol}} \ll V_{\text{P,mol}}$, also bei einem deutlich geringeren molaren Volumen des Lösemittels als des Polymers, kann mithilfe von Gl. (2.19) und Gl. (2.32) der spezifische Aktivitätskoeffizient γ_{L} eines Lösemittels in einem Polymer-Lösemittel-System nach folgender Gleichung, der FLORY-HUGGINS-Gleichung (Index FH), ermittelt werden [109, 128]:

$$\ln \gamma_{\text{L}}^{\text{FH}} = \ln \Phi_{\text{L}} + \Phi_{\text{P}} + \chi_{\text{PL}} \cdot \Phi_{\text{P}}^2. \quad (2.33)$$

Der FLORY-Parameter χ_{PL} lässt sich mithilfe der Löslichkeitsparameter δ_i in $\sqrt{\text{MPa}}$ (vgl. auch folgendes Kap. 2.4.4) und dem Volumen eines Segments, welches per o.g. Definition dem molaren Volumen eines Lösemittelmoleküls entspricht, bestimmen [92, 113]:

$$\chi_{\text{PL}} = \frac{V_{\text{L,mol}} \cdot (\delta_{\text{L}} - \delta_{\text{P}})^2}{R \cdot T}. \quad (2.34)$$

Nach [131] lässt die FLORY-HUGGINS-Theorie mindestens eine qualitative Beschreibung der Eigenschaften und des Phasengleichgewichts einer Polymerlösung zu, wodurch grundlegende Effekte vergleichend evaluiert werden können - und dies sogar bei hohen Drücken und Temperaturen.

2.4.4 HANSEN Löslichkeitsparameter

Eine weitere Methode zur Ermittlung der enthalpischen Wechselwirkungen beruht auf der Tatsache, dass sich zwei oder mehr Stoffe nur dann ineinander lösen, wenn sie gleiche oder sehr ähnliche Eigenschaften aufweisen. Zur numerischen Darstellung wurde von HILDEBRAND und SCOTT der bereits oben erwähnte Löslichkeitsparameter δ_i eingeführt. Für ΔH_{PL} gilt nach diesem Modell folgender Zusammenhang [132]:

$$\Delta H_{\text{PL}} = (\delta_{\text{L}} - \delta_{\text{P}})^2 \cdot V_{\text{ref}} \cdot \Phi_{\text{L}} \cdot \Phi_{\text{P}}. \quad (2.35)$$

Dabei steht V_{ref} für das molare Referenzvolumen mit $V_{\text{ref}} = \sqrt{V_{\text{L,mol}} \cdot V_{\text{P,mol}}}$. Aus Gl. (2.35) geht hervor, dass die Mischungsenthalpie minimal wird, wenn die Löslichkeitsparameter von Polymer und Lösemittel einen ähnlichen Wert besitzen. Gleichzeitig können aber nur Systeme mit positivem ΔH_{PL} erfasst werden. Die Werte für δ_i wurden für viele Stoffe über deren Kohäsionsenergie empirisch ermittelt. Für ein Lösemittel erfolgt die Bestimmung der Löslichkeitsparameter direkt über dessen Verdampfungsenthalpie $\Delta H_{\text{V,L}}$, wohingegen ein Polymer Löse- und Quellversuche in Lösemitteln mit bekannter Kohäsionsenergie durchlaufen muss [130, 133]. Durch den eindimensionalen Charakter weist der HILDEBRAND-Löslichkeitsparameter allerdings große Ungenauigkeiten auf. Aus diesem Grund wurde das vorhandene Modell von HANSEN in eine dreidimensionale Darstellung überführt. Dabei wurde δ_i in einen dispersen Anteil $\delta_{i,\text{d}}$, einen polaren Anteil $\delta_{i,\text{p}}$ und einen Wasserstoffbrückenbindungsanteil $\delta_{i,\text{h}}$, sog. partielle Löslichkeitsparameter (HANSEN Solubility Parameters; HSP), aufgeteilt [132]:

$$\delta_i^2 = \delta_{i,\text{d}}^2 + \delta_{i,\text{p}}^2 + \delta_{i,\text{h}}^2. \quad (2.36)$$

Aus Gl. (2.35) folgt:

$$\Delta H_{\text{PL}} = [(\delta_{\text{L,d}} - \delta_{\text{P,d}})^2 + (\delta_{\text{L,p}} - \delta_{\text{P,p}})^2 + (\delta_{\text{L,h}} - \delta_{\text{P,h}})^2] \cdot V_{\text{ref}} \cdot \Phi_{\text{L}} \cdot \Phi_{\text{P}}. \quad (2.37)$$

Die Bestimmung der partiellen Löslichkeitsparameter gestaltet sich komplex. Hierfür existieren eine Reihe von (semi-)empirischen Ansätzen wie die Arbeiten von HOY, VAN KREVELLEN/HOFTYZER, KONENHEN/SOMOLDERS und VAN DYK [130, 134, 135]. Schlussendlich kann durch $\delta_{i,\text{d}}$, $\delta_{i,\text{p}}$ und $\delta_{i,\text{h}}$ ein dreidimensionaler Raum in einem Koordinatensystem aufgespannt werden. Durch Verdopplung der Achse des dispersen Anteils wird eine annähernd symmetrische „Löslichkeitskugel“, der sog. Interaktivitätsradius R_0 , um den betrachteten Stoff darstellbar. Der Abstand R_a zwischen Polymer und Lösemittel ist definiert als

$$R_a^2 = 4 \cdot (\delta_{\text{L,d}} - \delta_{\text{P,d}})^2 + (\delta_{\text{L,p}} - \delta_{\text{P,p}})^2 + (\delta_{\text{L,h}} - \delta_{\text{P,h}})^2. \quad (2.38)$$

Um festzustellen, ob die Wechselwirkungen zwischen den beiden Stoffen ausreichend stark sind, wird die sog. „Relative Energie-Differenz“ (RED) betrachtet. Damit sich ein Polymer in einem Lösemittel löst, muss stets gelten: $\text{RED} \leq \frac{R_a}{R_0}$ [132].

Kapitel 3

Lösungsansatz und Arbeitshypothese

Das Ziel der vorliegenden Dissertation ist das Erreichen einer Desolventierung von Polymerlösungen mit möglichst geringem Kostenaufwand und ohne Qualitätsverluste des Kunststoffes. Basierend auf dem Stand des Wissens aus Kap. 2 wird die Desolventierung als mehrstufiger Prozess unter Einsatz unterschiedlicher Aggregate betrachtet. Die Polymerlösung mit der Konzentration $\omega_{P,0}$ wird vorgelegt und zunächst der statischen Entspannungsverdampfung zugeführt. Wie erwähnt, ist dies so lange möglich, bis ein kritischer Viskositätswert erreicht wird, welcher die Effektivität und/oder Applikation dieser Verdampfungsart im weiteren Prozessverlauf einschränken würde. Anschließend gelangt die Polymerlösung mit der erhöhten Konzentration $\omega_{P,1}$ in die zweite Stufe, die Vakuum-Entgasung. In diesem Schritt bewirken mechanisch bewegte Teile des Apparates eine ständige Oberflächenerneuerung und Scherung des Systems, also eine effiziente Desolventierung bei erhöhter Viskosität. Schematisch ist dieses Prozessdesign in Abb. 3.1 dargestellt.



Abbildung 3.1: Lösungsansatz: Im Rahmen dieser Arbeit wird die Desolventierung einer Polymerlösung als zweistufiger Prozess betrachtet.

In diesem mehrstufigen Prozess führt die Kombination aus möglichst großen, simplen Baugruppen mit kleinen, komplexen Apparaten zu einer Optimierung der Investitionskosten. Die hohe Effizienz der Einzelaggregate und die geringe Temperatur-Zeit-Belastung wirken sich zudem positiv auf die Betriebskosten und die Produktqualität aus.

Für den hier aufgestellten Lösungsansatz werden folgende Rand- und Ausgangsbedingungen definiert:

- Es werden zwei Polymere und jeweils zwei Lösemittel, also insgesamt vier verschiedene Polymer-Lösemittel-Systeme untersucht. Der Kunststoff wird als Neuware-Granulat vorgelegt. Im Gegensatz zu der Verwendung von Kunststoffabfällen sind somit definierte und reproduzierbare Stoffeigenschaften gewährleistet.
- Es werden keine Mischungen, sondern konventionelle organische Reinstoffe als Lösemittel untersucht, die definierte und gut verfügbare Stoffeigenschaften besitzen.

- Die Ausgangs- und Zielkonzentration der betrachteten Desolventierung wird auf $\omega_{P,0} = 0,1$ und $\omega_{P,2} = 0,8$ festgesetzt. Die Entfernung der verbleibenden 20% Lösemittel in einem nachgeschalteten Extrusionsschritt wird als Stand der Technik angesehen (vgl. Kap. 2.2.2).

Entsprechend leiten sich für die in dieser Arbeit verfolgte Lösungsstrategie vier Hauptschritte ab, um die o.g. Evaluierung und Zielstellung zu erreichen:

1. **Auswahl geeigneter Lösemittel** auf Basis eines hierfür aufgestellten Kriterienkatalogs, welcher u.a. den Einfluss auf die Polymerqualität, den Umfang und die Qualität relevanter thermodynamischer Stoffdaten, die Einstufung und Kennzeichnung nach dem global harmonisiertem System (GHS) und die Beschaffungskosten berücksichtigt.
2. Experimentelle **Ermittlung des Sättigungsdampfdrucks** und dessen Verhalten in Abhängigkeit von dem Polymer-Lösemittel-System, der Polymerkonzentration, der Temperatur und dem Druck.
3. Experimentelle **Bilanzierung der Entspannungsverdampfung** in Abhängigkeit von dem Polymer-Lösemittel-System, der Polymerkonzentration und der Überhitzung auf unterschiedlichen Druckniveaus.
4. Experimentelle **Bilanzierung der Vakuum-Entgasung** in Abhängigkeit von dem Polymer-Lösemittel-System, der Polymerkonzentration, der Viskosität, der Schergeschwindigkeit und der Temperaturführung.

Die Hypothese dieser Arbeit lautet, dass bei Kenntnis entscheidender thermodynamischer Stoffeigenschaften eines Polymer-Lösemittel-Systems dessen Verhalten bei der Entspannungsverdampfung quantitativ vorausgesagt werden kann. Durch die Anwendung, Anpassung und Evaluierung thermodynamischer und makromolekularer Modelle wird außerdem erwartet, dass Prozessparameter wie Temperatur und Druck sowie resultierende Massenströme und deren physikalischen Eigenschaften kalkulierbar und damit prognostizierbar sind. Mithilfe der empirisch ermittelten Daten aus dem Prozess der Vakuum-Entgasung sollen Schwellwerte zur Definition von optimalen Prozess-Schnittstellen mit Bezug auf $\omega_{P,0}$, $\omega_{P,1}$ und $\omega_{P,2}$ identifiziert werden. Somit werden präzise Aussagen über die Verweilzeitverteilung der Polymerlösungen, der Zykluszeiten, der Temperatur-Zeit-Belastung und des Betriebsmittelbedarfs ermöglicht. Des Weiteren wird postuliert, dass sich die erhaltenen Erkenntnisse - basierend auf oben definierter zweistufiger Prozessführung - in einer positiven Bewertung sowohl der technischen Umsetzung als auch der ökonomischen Evaluierung widerspiegeln.

Kapitel 4

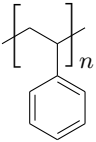

Material und Methoden

In diesem Abschnitt erfolgt die Beschreibung der in dieser Arbeit verwendeten Materialien und Versuchsapparaturen, um die in vorhergegangenem Kapitel dargestellte Lösungsstrategie sinnvoll umzusetzen. Des Weiteren werden eine Übersicht aller durchgeführten Messreihen sowie notwendige analytische Begleitversuche aufgeführt.

4.1 Polymer-Lösemittel-Systeme

Die Auswahl der beiden zu untersuchenden Polymere basiert in erster Linie auf deren Produktionsvolumina und damit korrelierendem Abfallaufkommen - also Stoffströme von besonderer Brisanz. Daran orientieren sich die Schwerpunkte aktueller Forschungsvorhaben und Projektwelten. Thermoplastische Kunststoffe lassen sich in amorphe und teilkristalline Polymere einteilen. Aus jeder dieser Gruppen wird der Kunststoff mit dem höchsten globalen Produktionsvolumen und geringstem Preis gewählt. Es ergeben sich für diese Arbeit das amorphe Polystyrol (PS) und das teilkristalline Polyethylen (LDPE), sog. Standardkunststoffe, als sinnvolle Vertreter der jeweiligen Polymergruppe. In Tab. 4.1 sind die genauen Produktbezeichnungen der verwendeten Kunststoffe aufgeführt. Die jeweiligen Produktdatenblätter [136, 137] sind in Anhang A.4 zu finden.

Tabelle 4.1: Untersuchte Polymere: Polyethylen (LDPE) und Polystyrol (PS).

Bezeichnung	Hersteller	Struktur	Hauptanwendung
Polystyrol 158K	BASF, Ludwigshafen		Lebensmittelverpackungen, Dämmstoff (in geschäumter Form)
Polyethylen Lupolen 2420K	LyondellBasell Industries, Wesseling		Folienproduktion, z.B. Verpackungen, Tragetaschen, landwirtschaftliche Folien

Zur Identifizierung geeigneter Lösemittel für Polystyrol und Polyethylen wird zunächst eine umfassende Literaturrecherche durchgeführt. Sämtliche dokumentierte Solvens werden anschließend mithilfe eines im Rahmen einer Masterarbeit [138] aufgestellten Kriterienkatalogs bewertet, um vier geeignete Lösemittel (zwei pro Polymer) auszuwählen. Allerdings sind die Auswahlkriterien

je nach Perspektive unterschiedlich zu gewichten. So nehmen aus wissenschaftlicher Sicht das Vorhandensein und die Qualität von Stoffdaten einen deutlich höheren Stellenwert ein als die Toxizität oder die Verfügbarkeit eines Lösemittels. In der Praxis ist es i.d.R. der umgekehrte Fall. Um beide Perspektiven zu berücksichtigen und somit den Praxisbezug zu wahren, wird auf eine Gewichtung verzichtet und die Schnittmenge der jeweiligen Auswahlkriterien mithilfe des folgenden Punktevergabesystems gebildet:

- c_p : Die spezifische Wärmekapazität c_p bei konstantem Druck gibt den energetischen Aufwand an, der für das Erwärmen des Lösemittels oder Polymers auf eine gewünschte Temperatur erforderlich ist. Sind Literaturdaten für c_p verfügbar, werden zwei Punkte vergeben. Für nicht-zuverlässige Literaturquellen wird ein halber Punkt und im Falle einer fehlenden Temperaturabhängigkeit ein ganzer Punkt abgezogen.
- Δh_V : Die spezifische Verdampfungsenthalpie Δh_V gibt an, welche Energiemenge benötigt wird, um den Übergang von flüssiger zu dampfförmiger Phase eines Stoffes zu erreichen. Sind Literaturdaten für Δh_V verfügbar, werden zwei Punkte vergeben. Für nicht-zuverlässige Literaturquellen wird ein halber Punkt und im Falle einer fehlenden Temperaturabhängigkeit ein ganzer Punkt abgezogen.
- $T_{\text{lösen}}$: Die Lösetemperatur $T_{\text{lösen}}$ steht für die Temperatur, die nach Literaturangaben benötigt wird, um einen bestimmten Kunststoff in einem hierfür geeigneten Lösemittel zu lösen. Für die Verfügbarkeit von Literaturdaten für $T_{\text{lösen}}$ wird ein Punkt vergeben.
- $t_{\text{lösen}}$: Die Lösezeit $t_{\text{lösen}}$ ist die Zeit, die nach Literaturangaben benötigt wird, um einen bestimmten Kunststoff in einem hierfür geeigneten Lösemittel zu lösen. Für die Verfügbarkeit von Literaturdaten für $t_{\text{lösen}}$ wird ein Punkt vergeben.
- N_{lit} : Die Anzahl der Literaturquellen N_{lit} wird anhand von Veröffentlichungen, Patenten und Forschungsergebnissen für ein Polymer-Lösmittel-System bewertet. Für eine Literaturangabe wird ein Punkt vergeben. Für zwei oder mehr Literaturangaben werden zwei Punkte vergeben. Für nicht-zuverlässige Literaturquellen und Angaben zur Löslichkeit, die nicht durch experimentelle Versuche reproduziert werden können, wird ein halber Punkt abgezogen.
- €: In dieser Kategorie wird die Verfügbarkeit des Lösemittels, also der Einkaufspreis, bewertet. Wie bei petrochemischen Erzeugnissen üblich, ist der Preis stark von der Abnahmemenge oder Gebindegröße abhängig. Dennoch liefert der Vergleich des Preises pro kg eine gute qualitative Näherung. Das preisgünstigste Lösemittel erhält zwei Punkte. Substanzen, die bis zu einem Faktor von drei teurer sind, werden mit einem Punkt bewertet. Lösemittel mit noch höheren Einkaufspreisen erhalten keine Punkte.
- GHS: Gefahrenhinweise nach dem global harmonisierten System zur Einstufung und Kennzeichnung von Chemikalien werden für jedes Lösemittel den zugehörigen Sicherheitsdatenblättern entnommen. Bei kritischen Gefahrenhinweisen fungiert diese Bewertung als

Ausschlusskriterium (markiert mit '!'). Hierzu zählen Hinweise auf Schädigung der Organe, des zentralen Nervensystems oder von Wasserorganismen mit langfristiger Wirkung. Kanzerogene oder halogenhaltige Substanzen werden ebenfalls ausgeschlossen.

- ATEX: In dieser Kategorie finden Aspekte der Explosionssicherheit bzgl. Betriebssicherheitsverordnung und ATEX-Richtlinien Beachtung. In besonders kritischen Fällen, die eine technische Umsetzung der in dieser Arbeit untersuchten Systeme aus sicherheitstechnischen Gründen besonders unwahrscheinlich erscheinen lassen, werden bestimmte Substanzen disqualifiziert. Zum Ausschluss führt beispielsweise, wenn die Zündtemperatur der Siedetemperatur entspricht oder der Flammpunkt unterhalb der Raumtemperatur liegt.

In Tab. 4.2 und 4.3 sind die Lösemittel-Kandidaten als Ergebnis der Literaturrecherche und deren Bewertungen für Polyethylen und Polystyrol nach o.g. Kriterien dargestellt.

Tabelle 4.2: Lösemittel für Polystyrol: Auswertung des Kriterienkatalogs nach [138].

Lösemittel	c_p	Δh_V	$T_{\text{lösen}}$	$t_{\text{lösen}}$	N_{lit}	€	GHS	ATEX	Summe
Methyldiglykol	2	1	0	0	0,5	2	✓	✓	5,5
d-Limonen	1	1	1	1	2	0	!	✓	6
Dimethylcarbonat	1	1	1	1	1	2	✓	!	7
Butyldiglykol	2	1	1	1	1,5	2	✓	!	8,5
Butylacetat	2	2	1	1	2	1	!	✓	9
Xylol	2	2	1	1	2	2	!	✓	10
p-Cymol	1	1	1	1	2	1	✓	✓	7
Diethylcarbonat	1,5	1	1	1	2	2	✓	✓	8,5

Die jeweils unteren beiden Zeilen geben die geeignetsten Lösemittel des jeweiligen Polymers an. Für Polyethylen ergeben sich die Verbindungen n-Amylacetat und p-Cymol. Für Polystyrol werden p-Cymol und Diethylcarbonat identifiziert.

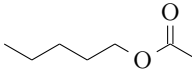
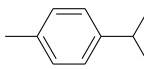
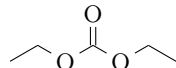
Tabelle 4.3: Lösemittel für Polyethylen: Auswertung des Kriterienkatalogs nach [138].

Lösemittel	c_p	Δh_V	$T_{\text{lösen}}$	$t_{\text{lösen}}$	N_{lit}	€	GHS	ATEX	Summe
1,2,4-Trichlorbenzol	1	1	0	0	0,5	0	!	✓	2,5
Methyldiglykol	2	1	0	0	0,5	2	✓	✓	5,5
Cumol	2	1	1	1	1	1	!	✓	7
1,2-Dichlorbenzol	2	1	1	1	1,5	1	!	✓	7,5
Butyldiglykol	2	1	1	1	1,5	2	✓	!	8,5
Toluol	2	1	1	1	3	2	!	!	10
Xylol	2	2	1	1	2	2	!	✓	10
n-Amylacetat	1	1	1	1	1,5	0	✓	✓	5,5
p-Cymol	1	1	1	1	2	1	✓	✓	7

In Tab. 4.4 sind die wichtigsten Informationen und Stoffdaten der ausgewählten Lösemittel, wie diese in vorliegender Arbeit eingesetzt werden, dargestellt. Die ermittelten und sich gegenseitig

beeinflussenden Werte für $T_{\text{lösen}}$ und $t_{\text{lösen}}$ werden ausführlich in [138] behandelt und diskutiert. Für alle vier identifizierten Polymer-Lösemittel-Systeme konnte kein negativer Einfluss der Inlösungnahme auf die Qualität des Kunststoffes berichtet werden. Somit ist die Grundvoraussetzung für den sinnvollen Einsatz dieser Verbindungen zur Bearbeitung der vorliegenden Fragestellung erfüllt.

Tabelle 4.4: Für die vorliegende Arbeit ausgewählte Lösemittel und deren relevante Stoffdaten.

Bezeichnung	CAS-Nr.	Hersteller	Struktur	T_{sied} [°C]	T_{flamm} [°C]	$T_{\text{zünd}}$ [°C]
n-Amylacetat > 99%, FG	628-63-7	Merck, Darmstadt, Sigma-Aldrich, Taufkirchen		149 [139]	41 [139]	350 [139]
p-Cymol > 97%, FG	99-87-6	Jobachem, Dassel, Alfa Aesar, Karlsruhe		176 [140]	47 [140]	435 [140]
Diethylcarbonat > 99%, TG	105-58-8	Jobachem, Dassel, Carl Roth, Karlsruhe		126 [141]	25 [141]	445 [141]

4.2 Vorversuche und begleitende Analytik

Vorversuche Zur Validierung und Reproduzierbarkeit von Literaturangaben, zur sinnvollen Planung der Messkampagnen und zur Vermeidung von Iterationsschleifen in größeren Maßstäben wird eine Reihe von Vorversuchen benötigt. Für die Bestimmung der exakten Lösetemperatur $T_{\text{lösen}}$ und -Zeit $t_{\text{lösen}}$ eines Polymer-Lösemittel-Systems sowie für orientierende Versuche zum Viskositätsverhalten bei unterschiedlichen Rührorganen und Polymerkonzentrationen ω_p werden diverse Experimente im Labormaßstab durchgeführt. Eingesetzt wird hierfür eine Labor-Standard-Ausrüstung mit Bechergläsern, Heizplatten, Thermoelementen und Rührern. Außerdem werden Voruntersuchungen zum Siedeverhalten von Lösemitteln und niederviskosen Polymerlösungen in einem Rotationsverdampfer durchgeführt. Die genaue Funktionsweise eines Rotationsverdampfers ist beispielsweise in [142] beschrieben. Zur Bestimmung und Überprüfung der Polymerkonzentration von Polymer-Lösemittel-Systemen wird ein Infrarot-Feuchtemessgerät nach dem Prinzip der Thermogravimetrie [143] eingesetzt. Daten zu den verwendeten Laborgeräten sind im Anhang A.2 aufgeführt.

Thermodynamische Eigenschaften Für die Planung und Evaluierung aller Versuchsreihen ist die Kenntnis über die (temperaturabhängigen) thermodynamischen Daten, insbesondere die spezifische Wärmekapazität c_p und spezifische Verdampfungsenthalpie Δh_V , der verwendeten Materialien von essentieller Bedeutung. In der Literatur finden sich hierzu mehr oder weniger präzise und teils voneinander abweichende Werte, sodass diese in vorliegender Arbeit zunächst auf empirischem Wege eindeutig bestimmt werden. Hierzu wird die dynamische Differenzkalorimetrie (Differential Scanning Calorimetry; DSC) eingesetzt. Die DSC ist ein Verfahren zur thermischen Analyse von festen und flüssigen Proben. Messgröße ist der Wärmestrom \dot{Q} als Funktion der Temperatur oder der Zeit. Auf diese Weise können sowohl chemische Reaktionen als auch physikalische Umwandlungsvorgänge quantitativ-thermisch bestimmt werden. Die Messanordnung besteht im Wesentlichen aus zwei symmetrisch in einem Ofen platzierten Aluminiumtiegel: einem leeren Referenztiegel und einem Probentiegel. Der Messraum wird mit Stickstoff gespült. Durch das Anlegen eines identischen Temperatur-Zeit-Programms resultieren aufgrund der verschiedenen Wärmekapazitäten unterschiedliche Wärmeströme in den jeweiligen Tiegel. Somit lässt sich die Wärmestromdifferenz ermitteln, welche proportional zur Temperaturdifferenz zwischen Proben- und Referenztiegel verläuft. Messprinzip und Funktionsweise der dynamischen Differenzkalorimetrie sind in [144] beschrieben. Um die Wärmekapazität einer Probe in der DSC zu bestimmen, wird die sog. Saphiermethode nach [145] angewendet. Zu beachten ist, dass bei dieser Messmethode keine chemische Reaktion oder physikalische Umwandlung stattfinden darf. Die Einstellungen des Messprogramms sind in Tab. 4.5 dargestellt. Zunächst wird mit einem leeren Tiegel eine Referenzkurve und anschließend eine Messung mit einem Saphir-Standard aufgenommen. Mithilfe tabellierter Werte der temperaturabhängigen Wärmekapazität $c_{p,\text{saphir}}$ des Saphirs wird das Messsystem kalibriert. Die Bestimmung der Wärmekapazität einer Probe erfolgt über die Wärmeströme \dot{Q}_{ref} und \dot{Q}_{saphir} des leeren Referenztiegels bzw. Saphirs sowie über die Massen der beiden Proben.

Tabelle 4.5: DSC-Messprogramm zur Ermittlung der spezifischen Wärmekapazität von Polymeren und Lösemitteln nach der Saphirmethode.

Messzyklus	Temperatur [°C]	Heiz-/Abkühlrate [$\frac{\text{K}}{\text{min}}$]	Haltezeit [s]	Stickstoff-Spülung [$\frac{\text{ml}}{\text{min}}$]
Haltephase	15	-	60	50
Heizlauf	15 ... 100	20	-	50

Die hierfür zu verwendende Gleichung ist am Beispiel für die Bestimmung der Wärmekapazität $c_{p,P}$ eines Polymers mit der Masse m_P wie folgt gegeben [145]:

$$c_{p,P} = \frac{\dot{Q}_P - \dot{Q}_{\text{ref}}}{m_P} \cdot \frac{m_{\text{saphir}}}{\dot{Q}_{\text{saphir}} - \dot{Q}_{\text{ref}}} \cdot c_{p,\text{saphir}}. \quad (4.1)$$

Die Ermittlung der spezifischen Verdampfungsenthalpie der eingesetzten Lösemittel wird ebenfalls mithilfe der DSC durchgeführt. Die Entwicklung der Methode und Anpassung an die vorliegende Fragestellung basiert im Wesentlichen auf Ansätzen, die in [146, 147, 148] beschrieben sind. Es werden ca. 10 mg des zu untersuchenden Lösemittels in einem Aluminiumtiegel eingewogen und der Tiegeldeckel mithilfe einer Verschleißpresse kaltverschweißt. Damit die Probe über die Versuchsdauer verdampfen kann, wird der Tiegeldeckel mit einer Nadel perforiert. Je nach Siedebereich der Lösemittel ergeben sich verschiedene Messprogramme, deren Parameter in Tab. 4.6 zusammengefasst sind.

Tabelle 4.6: DSC-Messprogramm zur Ermittlung der spezifischen Verdampfungsenthalpie der eingesetzten Lösemittel.

Lösemittel	Temperatur [°C]	Heizrate [$\frac{\text{K}}{\text{min}}$]	Stickstoff-Spülung [$\frac{\text{ml}}{\text{min}}$]
n-Amylacetat	25 ... 175	20	50
p-Cymol	50 ... 200	20	50
Diethylcarbonat	20 ... 150	20	50

Die Starttemperatur muss möglichst niedrig gewählt werden, um eine eindeutige Identifizierung der Basislinie in der Messkurve zu ermöglichen. Letztere entsteht durch die Auftragung des auf die Probenmasse bezogenen Wärmestroms $\frac{\dot{Q}}{m_L}$ als Funktion der Versuchsdauer. Im weiteren Verlauf der Messung wird das Lösemittel entsprechend der Heizrate kontinuierlich aufgeheizt, bis die maximale Temperatur erreicht und die Probe vollständig verdampft ist. Die Verdampfungsenthalpie entspricht dabei der Peakfläche, also dem Integral der Messkurve oberhalb der Basislinie. Sämtliche DSC-Messungen werden in Dreifachbestimmung durchgeführt.

Wie in Kap. 2.3.1 beschrieben, lässt sich Δh_V einer Flüssigkeit außerdem mithilfe der CLAUSIUS-CLAPEYRON-Gleichung (vgl. Gl. (2.7) und (2.8)) aus deren stoffspezifischer Dampfdruckkurve abschätzen. Aus diesem Grund werden die aus den Vorversuchen gewonnenen Daten des Rotationsverdampfers nach dieser Methode ausgewertet und mit den DSC-Daten verglichen.

Charakterisierung Polystyrol Zur Qualitätsbewertung des Polystyrols vor und nach dem Desolventierungsprozess wird die Gelpermeationschromatographie (GPC) eingesetzt. Eine umfangreiche Beschreibung der Methode ist in [149] aufgeführt. Dieses Verfahren ermöglicht die Separation der einzelnen Moleküle einer Substanz nach dem Größenausschlussverfahren zur Erstellung einer Molmassenverteilung. Die zu analysierende Probe wird in einem geeigneten Lösemittel gelöst und als mobile Phase durch eine stationäre Phase gefördert. Letztere besteht aus einer Säule, gefüllt mit makroporösem Gel mit Porendurchmessern von 5...500 nm. Je nach Größe der Moleküle treten diese unterschiedlich tief in das Gel ein, wodurch kleine Moleküle stärker retardiert werden als größere. Die Detektion der Proben basiert auf der Änderung des Brechungsindex gegenüber dem Laufmittel. Die Kalibrierung des Systems erfolgt mithilfe einer Substanz bekannter Molekülgröße. Zur Auswertung einer Messung werden üblicherweise Mittelwerte des Molekulargewichts in Form des Zahlenmittels \overline{M}_n und des Gewichtsmittels \overline{M}_w der Molmasse herangezogen. Die Berechnungen sind wie folgt definiert [150]:

$$\overline{M}_n = \sum_{i=0}^{\infty} x_i \cdot M_i; \overline{M}_w = \sum_{i=0}^{\infty} \omega_i \cdot M_i. \quad (4.2)$$

Für die Breite der Molmassenverteilung, bezeichnet als Polydispersitätsindex (PDI), gilt:

$$\text{PDI} = \frac{\overline{M}_w}{\overline{M}_n}. \quad (4.3)$$

In vorliegender Fragestellung wird die zu analysierende Polystyrol-Probe mit $\omega_{\text{PS}} = 0,0025$ in Tetrahydrofuran (THF, Merck, Darmstadt) bei Raumtemperatur in Lösung gebracht. Ungelöste Partikel werden anschließend mithilfe eines PTFE-Filters mit einer Porengröße von $20 \mu\text{m}$ entfernt. Jede Messung wird in Dreifachbestimmung ausgeführt, wobei jeweils wiederum doppelt injiziert wird. Die Charakterisierung des Polystyrols erfolgt durch die Betrachtung von \overline{M}_w und PDI, da auf diese Weise eine quantitative Aussage über die Größe des polymeren Makromoleküls getroffen werden kann. Durch einen Vergleich des Ausgangsmaterials (Polystyrol-Neuware) mit Intermediaten der Desolventierung kann der Einfluss dieses Prozesses auf die Polymerqualität bewertet werden. Details über das verwendete Messsystem und den Peripheriegeräten sind im Anhang A.2 aufgeführt.

Charakterisierung Polyethylen Die Bewertung der Qualität von Polyethylen-Proben erfolgt analog zu Polystyrol mithilfe der GPC-Messung. Die zu analysierende Polyethylen-Probe wird in 1,2,4-Trichlorbenzol (stabilisiert mit 0,1 % Butylhydroxytoluol) bei 150°C in Lösung gebracht, filtriert und in Dreifachbestimmung injiziert. Aufgrund der höheren Lösetemperatur werden die Messungen mithilfe eines angepassten Versuchsaufbaus am Leibniz-Institut für Polymerforschung Dresden e.V. durchgeführt. Technische Details der Messapparatur sind in Anhang A.2 zu finden.

Bei Polyethylen wird zusätzlich der Einfluss der Desolventierung auf die Kristallinität bewertet. Für das amorphe Polystyrol ist dies nicht anwendbar. Die Charakterisierung erfolgt mithilfe der

dynamischen Differenzkalorimetrie. Die Kristallinität eines Kunststoffes wird durch dessen thermische „Vorgeschichte“ und chemische Struktureigenschaften beeinflusst. Eine Degradation in Form einer Spaltung der Makromoleküle würde zu einer Erhöhung der freien Kettenenden und somit zu mehr Kristallisationskeimen führen [151]. Somit lässt ein Vergleich der Kristallinität von Prozessintermediaten mit denen des Neuware-Materials ebenfalls eine quantitative Aussage über den Einfluss der Desolventierung auf die Polyethylen-Qualität zu. Die Ermittlung des Kristallinitätsgrads K einer PE-Probe erfolgt über den Quotienten der spezifischen Schmelzenthalpie Δh_S und der spezifischen Schmelzenthalpie $\Delta h_{S,\text{ref}}$ einer vollkommen kristallinen PE-Referenzprobe [144]:

$$K = \frac{\Delta h_S}{\Delta h_{S,\text{ref}}} \cdot 100 \%. \quad (4.4)$$

Für LDPE wird ein Tabellenwert von $\Delta h_{S,\text{ref}} = 290 \frac{\text{J}}{\text{g}}$ verwendet. Die Probenvorbereitung erfolgt analog zur Bestimmung der spezifischen Verdampfungsenthalpie. Das DSC-Messprogramm ist in Tab. 4.7 aufgeführt. Durch ein einmaliges Aufschmelzen im ersten Heizlauf werden Verarbeitungseinflüsse auf die Schmelzenthalpie ausgeschlossen und die Probe homogenisiert. In einem anschließenden Kühllauf wird die Probe kontrolliert abgekühlt und auskristallisiert. Der zweite Heizlauf wird für die Bestimmung und den Vergleich des Kristallinitätsgrades herangezogen.

Tabelle 4.7: DSC-Messprogramm zur Ermittlung des Kristallinitätsgrades einer Polyethylen-Probe.

Messzyklus	Temperatur [°C]	Heiz-/Abkühlrate [$\frac{\text{K}}{\text{min}}$]
Heizlauf	23 ... 200	10

Aufgetragen wird $\frac{\dot{Q}}{m_P}$ als Funktion der Temperatur. Dabei entspricht die spezifische Schmelzenthalpie der Peakfläche oberhalb der Basislinie.

Charakterisierung Lösemittel Zur Qualitätsbewertung der Lösemittel-Destillate nach dem Schritt der Desolventierung muss zunächst die (physikalische) Reinheit der Substanzen überprüft werden. Dadurch soll eine mögliche Verschleppung von hochsiedenden Substanzen, z.B. niedermolekulare Anteile des Polymers oder Feststoff-Verunreinigungen aus der Versuchsanlage, festgestellt bzw. ausgeschlossen werden. In vorliegender Arbeit wird diese Analyse, analog zu der oben aufgeführten Bestimmung des Polymeranteils einer Lösung, mithilfe der Thermogravimetrie durchgeführt [143].

Die Untersuchung der Lösemittel bezüglich einer potentiellen Veränderung der chemischen Struktur durch den Desolventierungsprozess erfolgt anhand der Headspace-Gaschromatographie. Hierzu werden die zu analysierenden Proben gasförmig in eine Trennsäule, die die stationäre Phase darstellt, injiziert und anschließend von einem Helium-Trägergas, der mobilen Phase, durch die Säule transportiert. Je nach Siedepunkt bzw. Dampfdruck werden die transportierten Moleküle dort unterschiedlich stark retardiert und verlassen die Trennsäule zu verschiedenen Zeitpunk-

ten [152]. Die austretenden Substanzen und deren Retentionszeiten werden mithilfe eines Detektors ausgewertet und als Chromatogramm ausgegeben. Auf diese Weise können Proben der Lösemittel-Neuware den Destillaten gegenübergestellt und qualitativ bewertet werden. Das hier angewendete Messprogramm der Gaschromatographie sieht nach der Probenaufgabe eine Temperierung für 4 min bei 50 °C, eine anschließende Aufheizphase mit $20 \frac{\text{K}}{\text{min}}$ auf eine Temperatur von 320 °C und ein Halten auf dieser Temperatur für weitere 5 min vor. Technische Details zum verwendeten Messsystem sind in Anhang A.2 aufgeführt.

Rheologie Insbesondere zur Evaluierung der Vakuum-Entgasung werden Messungen des rheologischen Verhaltens der untersuchten Polymerlösungen durchgeführt. Dabei werden Parameter wie Polymerkonzentration ω_{P} , Temperatur T und Schergeschwindigkeit $\dot{\gamma}$ variiert und deren Einfluss bewertet. Die Einstellung dieser Parameter erfolgt in Einklang mit den experimentellen Untersuchungen im kleintechnischen Maßstab, sodass beispielsweise ein eindeutiges Viskositätsprofil der jeweiligen Polymerlösung über die Messkurve der Vakuum-Entgasung gelegt werden kann. Die Messungen erfolgen mithilfe eines Labor-Luftlager-Rotationsviskosimeters an der WEE-Solve GmbH, Mainz. Vorversuche haben gezeigt, dass sich offene gängige Geometrien wie Kegel-Platte und Platte-Platte als nicht geeignet erweisen. Durch die Messung bei erhöhter Temperatur und atmosphärischen Druckbedingungen tritt infolge von Lösemittel-Verdunstungen eine Phasenseparation auf, wodurch die Erfassung reproduzierbarer Daten unmöglich ist. Aus diesem Grund erfolgt die Untersuchung der Polymerlösungen in einer geschlossenen Messzelle, welche mit einem Druck von 10 bar(a) Stickstoff-Atmosphäre beaufschlagt wird. Die dadurch verursachte Siedepunktserhöhung des Lösemittelanteils führt zu einer homogenen Probe bei sämtlichen Parametereinstellungen. Da keine druckbedingten Entmischungserscheinungen der Lösungen zu beobachten sind, wird der Einfluss des erhöhten Drucks auf die Viskosität als vernachlässigbar bewertet. Die Druckmesszelle ist im Inneren mit einem kugel-gelagerten Messzylinder ausgestattet, welcher über eine Magnetkupplung angesteuert und ausgelesen wird. Bei niedrigen Schergeschwindigkeiten kann daher ein Rauschen der Messwerte auftreten, bei zu hohen Schergeschwindigkeiten reißt die Kupplung hingegen ab, was charakteristischerweise mit einem plötzlichen starken Abfall des Messwerts einhergeht. Vor jeder Messung werden die Proben bei Versuchstemperatur homogenisiert. Die Fließkurven, bei denen die dynamische Viskosität in Abhängigkeit der Schergeschwindigkeit bei konstanter Temperatur aufgenommen wird, werden in Dreifachbestimmung durchgeführt. Dabei erfolgt die Aufzeichnung mit einer Auflösung von 10 Messpunkten pro Frequenzdekade mit einem Zeitintervall pro Messpunkt von 10 auf 1 s logarithmisch abnehmend. Darüber hinaus werden orientierende Messreihen zur Homogenität der Polymerlösungen im Rahmen von Abkühlkurven oder Temperaturrampen betrachtet. Bei diesen Messungen wird $\dot{\gamma}$ auf einem konstanten Wert gehalten und die Temperatur variiert. Da hierdurch lediglich orientierende und/oder qualitative Bewertungen ermöglicht werden sollen, werden diese Messreihen in Einfachbestimmung durchgeführt. Die Aufnahme der Messwerte erfolgt nach einer temperierten Vorscherung von 300 s mit einer Abkühlrate von $1 \frac{\text{K}}{\text{min}}$ und vier Messpunkten pro Minute. Technische Details zum eingesetzten Messsystem und verwendeter Druckmesszelle sind in Anhang A.2 zu finden.

4.3 Versuchsapparaturen

Zur experimentellen Durchführung der in dieser Arbeit geplanten Versuchskampagnen werden drei Versuchsstände konzipiert. Untersuchungen zum Sättigungsdampfdruck und zur kontinuierlichen Entspannungsverdampfung werden im erweiterten Labormaßstab, Versuche zur Vakuum-Entgasung im kleintechnischen Maßstab durchgeführt. Wie in Kap. 1 aufgeführt, ergeben sich die Skalierungsgrößen aus dem Anspruch, die Prozesse bzgl. eines Scale-ups bewerten zu können. Dies ist bei der Entspannungsverdampfung - da unabhängig von geometrischen Abmessungen - bereits ausgehend von einem kleinen Maßstab möglich. Für die Vakuum-Entgasung muss aufgrund der Nicht-Linearität des Oberflächen-Volumen-Verhältnisses und der Scherkräfte mit größeren Versuchsständen gearbeitet werden. Die erhöhten Temperaturen sowie der Einsatz von Lösemitteln erfordern eine hohe Materialbeständigkeit der Anlagenkomponenten. In allen Versuchsständen sind die primär-produktberührenden Teile - sofern nicht anders angegeben - in 1.4301-Edelstahl oder höherwertig ausgeführt. Als Dichtungsmaterial wird ausschließlich Polytetrafluorethylen (PTFE) bzw. mit PTFE ummantelter Fluorkautschuk (FKM) eingesetzt. Entsprechend werden Sensoren für Temperatur oder Druck mittels Edelstahl-Schutzrohren bzw. -Druckmittlermembranen vom Messstoff entkoppelt. Da die Versuchsparameter eine Durchführung bei einer Temperatur oberhalb des Flammpunkts T_{flamm} der eingesetzten Lösemittel vorsehen, sind außerdem Anforderungen an den Explosionsschutz der Anlagen einzuhalten. Die eingesetzten elektrischen Betriebsmittel (Sensoren, Rührwerke, Pumpen etc.) müssen gemäß Baumusterprüfbescheinigung für den Einsatz in einem explosionsgefährdeten Bereich zugelassen sein. Im Folgenden wird die jeweilige verfahrenstechnische Auslegung und Versuchsdurchführung der verwendeten Apparaturen anhand von Prozessflussdiagrammen beschrieben. Die grünen Linien stehen dabei für den Hauptstrom des Prozesses. Hilfsmedien zur Beheizung und Kühlung sind rot bzw. blau dargestellt.

4.3.1 Erweiterter Labormaßstab

Die Bestimmung des Sättigungsdampfdrucks bzw. der Dampfdruckkurve von Polymerlösungen erfolgt in Anlehnung an den Standard E 1719-97 der American Society for Testing and Materials (ASTM International) [153]. Das Prozessflussdiagramm des hierfür eingesetzten Versuchsstands ist in Abb. 4.1 dargestellt. Die zu untersuchende Polymerlösung wird im geschlossenen Rührbehälter B-11 mit Klöpperboden-Ober- und -Unterseite (teilbar durch Maschinenflansch) und einem Nutzvolumen von 3l vorgelegt. B-11 ist vollständig thermisch isoliert und mit einem Doppelmantel zur Temperierung im Boden und zylindrischen Teil ausgestattet. Die Abtriebsdrehzahl $f_{\text{B-11}}$ des Rührorgans (Ankerrührer) wird über einen Frequenzumrichter (Messstelle SIC-111) eingestellt. Die Rührwelle wird über eine mit Glycerin gesperrte doppeltwirkende Gleitringdichtung am Behälterkopf abgedichtet. Die Beheizung von B-11 erfolgt über den Thermalölstrom TO-11, welcher über ein externes Thermostat temperiert wird. Mithilfe der Vakuumpumpe P-11 und der Messstelle PI-121 kann das System auf einen vorgegebenen Unterdruck eingestellt werden. Das in B-11 verdampfende Lösemittel wird im Geradrohrbündel-Wärmetauscher WT-11 kondensiert und fließt simultan wieder in den Behälter zurück. Somit

wird sichergestellt, dass die Zusammensetzung der zu untersuchenden Polymerlösung über die Versuchsdauer konstant bleibt. Zum Schutz der Vakuumpumpe ist der zum WT-11 in Reihe geschalteter Platten-Wärmetauscher WT-12 installiert. Der Kühlwasserstrom KW-11 wird über herkömmliches Kaltwasser (8 ... 12 °C) aus der Hausleitung bereitgestellt. Dämpfe, die in WT-11 nicht vollständig kondensieren, werden in WT-12 kondensiert und in Behälter B-12 (Werkstoff DURAN[®], Nutzvolumen 1 l) aufgefangen. Die Menge des auf diese Weise entstehenden Kondensats wird über die Messstelle WI-122 gravimetrisch ermittelt. Die Kombination aus Röhrbündel-Wärmetauscher mit geringer Austausch- und großer freier Querschnittsfläche und einem nachgeschalteten Platten-Wärmetauscher mit großer Austausch- und geringer freier Querschnittsfläche bewirkt ein sehr reaktionsschnelles System, da Druckverluste über die Wärmetauscher minimiert werden. Über die Messstellen TI-112, TI-114 und PI-113 werden Dampf-, Massetemperatur und Druck in Behälter B-11 ermittelt, wodurch das Aufstellen von Dampfdruckkurven ermöglicht wird. Nach Abschluss der Messung kann B-11 über den Bodenablass-Kugelhahn A-11 vollständig entleert werden.

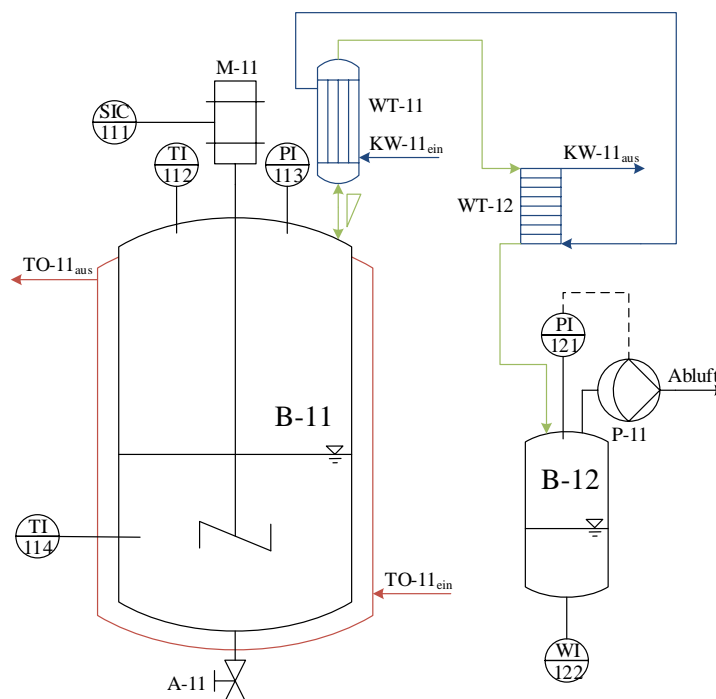


Abbildung 4.1: Prozessflussdiagramm der Versuchsapparatur zur Bestimmung des Sättigungsdampfdrucks von Polymerlösungen im Labormaßstab.

In Tab. 4.8 sind die Messstellen gemäß Abb. 4.1 aufgeführt. Modellbezeichnungen und Hersteller der eingesetzten Komponenten sowie deren relevanten technischen Details (Messbereiche, Leistungsdaten, Nennweiten, Materialeigenschaften etc.) sind in Anhang A.2 dokumentiert.

Tabelle 4.8: Messstellenübersicht gemäß Prozessflussdiagramm aus Abb. 4.1.

Messstelle	Bezeichnung	Messgröße
SIC-111	Drehzahl Rührwerk in B-11	min^{-1}
TI-112	Dampftemperatur in B-11	$^{\circ}\text{C}$
TI-114	Massetemperatur in B-11	$^{\circ}\text{C}$
PI-113	Druck in B-11	mbar
PI-121	Druck in B-12	mbar
WI-122	Gewicht Destillat in B-12	g

Die Durchführung von Messkampagnen zur kontinuierlichen Entspannungsverdampfung erfordert - im Vergleich zur Bestimmung des Sättigungsdampfdrucks - eine komplexere Auslegung des Versuchsstands. Das entsprechende Prozessflussdiagramm ist in Abb. 4.2 dargestellt. Die zu untersuchende Polymerlösung wird im Rührbehälter B-21 mit Klöpperboden-Ober- und Unterseite (teilbar durch Tri-Clamp-Verbindung) und einem Nutzvolumen von 2l vorgelegt. B-21 ist vollständig thermisch isoliert und mit einem Doppelmantel zur Temperierung im Boden und im zylindrischen Teil ausgestattet. Die Abtriebs-Drehzahl $f_{\text{B-21}}$ des Schrägblatt-Rührers wird über einen Frequenzumrichter (Messstelle SIC-211) eingestellt. Die Rührwelle wird über eine trockenlaufende PTFE-Stopfbuchse am Behälterkopf abgedichtet. Die Beheizung von B-21 erfolgt über den Thermalölstrom TO-21, welcher über ein externes Thermostat temperiert wird. Die Temperatur der vorgelegten Polymerlösung wird mithilfe der Messstelle TI-212 erfasst. B-21 ist nicht vollständig geschlossen, um das potentielle Auftreten eines Überdrucks während des Aufheizvorgangs zu verhindern. Gleichzeitig gewährleistet der Rückflusskondensator WT-21 eine konstante Zusammensetzung der Vorlage, da verdunstendes Lösemittel vollständig kondensiert wird. Mithilfe der Vakuumpumpe P-22 und der Messstelle PI-231 kann das System im Downstream vom Eck-Überströmventil A-23 auf einen vorgegebenen Unterdruck geregelt werden. Die Charakteristik von A-23 kann auf einen gewünschten Vordruck eingestellt werden, ab welchem das Ventil in Richtung des Entspannungsbehälters B-22 (Klöpperboden, Nutzvolumen 3l) öffnet. Somit verbleibt der Behälter B-21 zu jedem Zeitpunkt unter atmosphärischen Bedingungen. Der Behälter B-22 ist über die komplette Außenfläche (Boden, zylindrischer Teil und Deckel) mit einem vollständig thermisch-isolierten Doppelmantel zur Temperierung ausgestattet. Dies ist von besonderer Bedeutung, da kühle Stellen im System zu vorzeitiger Kondensation und somit zu einer Verfälschung der Massenbilanz führen würden. Die Temperierung von B-22 erfolgt mithilfe des Thermalölstroms TO-22, welcher über ein weiteres externes Thermostat eingestellt wird. Zu Beginn einer Messung werden der Bodenablass-Kugelhahn A-21 und der Absperr-Kugelhahn A-22 geöffnet und die Exzentrerschneckenpumpe P-21 gestartet. Die Förderleistung von P-21 wird über einen Frequenzumrichter (Messstelle SIC-213) geregelt. Der Pumpendruck kann lokal an der Messstelle PI-214 abgelesen werden. Um Wärmeverluste während der Förderung zu verhindern, ist der Doppelmantel-Schlauch WT-22 installiert, welcher in Reihe zu B-21 mit Thermalöl erhitzt wird. Außerdem sind die Armaturen A-22 und A-23 zusätzlich mit der elektrischen Begleitheizung EBH-21 ausgestattet, um zu verhindern, dass abgekühlte Polymerlösungen die Dichtflächen und Absperrmimik verkleben. Sobald der eingestellte Öffnungsdruck

an A-23 erreicht wird, kommt es zur Entspannung der Polymerlösung in B-22. Die Eintrittstemperatur wird an der Messstelle TI-221 erfasst. Der verdampfende Lösemittelanteil gelangt in den Rohrbündel-Wärmetauscher WT-23, wird dort kondensiert und in Behälter B-23 (Werkstoff DURAN[®], Nutzvolumen 1 l) gesammelt. Die Kühlwasserströme KW-21 und KW-22 werden über Kaltwasser (8 ... 12 °C) aus der Hausleitung bereitgestellt. Die Menge an Kondensat wird kontinuierlich gravimetrisch mithilfe der Waage WI-232 ermittelt. Der nicht-verdampfte Teil der Polymerlösung sammelt sich in Behälter B-24 (Klörperboden, Nutzvolumen 0,75 l) und wird somit aus dem Hauptsystem entfernt. Dadurch wird ein erneutes Sieden des Sumpfes, also eine Verfälschung der Massenbilanz der Entspannungsverdampfung, verhindert. Damit B-24 weder als Kondensator noch als Wärmequelle zur Verdampfung fungiert, wird dieser mit der elektrischen Begleitheizung EBH-22 separat temperiert. Über die Messstellen TI-222 und PI-223 werden Dampftemperatur $T_{\text{sied}}(p_E)$ und Druck p_E in Behälter B-22 erfasst.

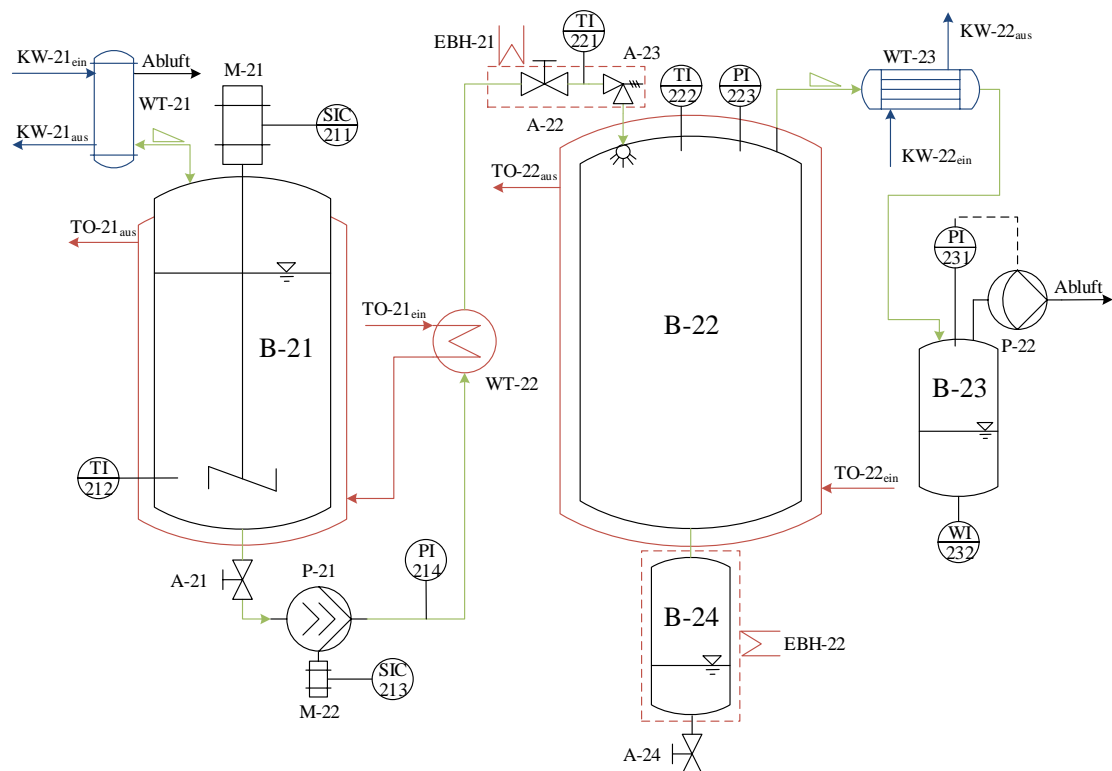


Abbildung 4.2: Prozessflussdiagramm der Versuchsapparatur zur Untersuchung der kontinuierlichen Entspannungsverdampfung im Labormaßstab.

Tab. 4.9 stellt die im Prozess gemäß Abb. 4.2 eingesetzten Messstellen dar. Ein Foto des Versuchsstands ist in Anhang A.1 dargestellt. Die technischen Details zu den verwendeten Komponenten finden sich in Anhang A.2.

Tabelle 4.9: Messstellenübersicht gemäß Prozessflussdiagramm aus Abb. 4.2.

Messstelle	Bezeichnung	Messgröße
PI-214	Druck nach P-21	mbar
PI-223	Druck in B-22	mbar
PI-231	Druck in B-23	mbar
SIC-211	Drehzahl Rührwerk in B-21	min^{-1}
SIC-213	Drehzahl P-21	min^{-1}
TI-212	Massetemperatur in B-21	$^{\circ}\text{C}$
TI-221	Eintrittstemperatur in B-22	$^{\circ}\text{C}$
TI-222	Dampftemperatur in B-22	$^{\circ}\text{C}$
WI-232	Masse Destillat in B-23	g

4.3.2 Kleintechnischer Maßstab

Zur experimentellen Untersuchung der Vakuum-Entgasung von Polymerlösungen kommt ein Versuchsstand gemäß Prozessflussdiagramm aus Abb. 4.3 zum Einsatz. Die zu untersuchende Polymerlösung wird im geschlossenen, vollständig thermisch-isolierten Rührbehälter B-31 mit einem Nutzvolumen von 50 l vorgelegt. B-31 besitzt eine Klöpperbodenoberseite (teilbar durch Maschinenflansch) und neben dem doppelwandigen zylindrischen Teil einen doppelwandigen konischen Bodenteil, um ein maximiertes Oberfläche-Volumen-Verhältnis zu erreichen. Dies ist bei mittel- und hochviskosen Medien von besonderer Bedeutung, da der Wärmeeintrag über die Behälterwand erschwert ist. Zudem ist ein geometrisch-optimiertes und wandgängiges Rührorgan eingebaut, welches eine möglichst hohe Scherung und eine intensive Oberflächenerneuerung des Mediums auch bei niedriger Drehzahl gewährleistet. Entsprechend ist die Welle in der Getriebeleiterne doppelt gelagert; sie besitzt ein sehr hohes Abtriebsdrehmoment und wird über trockene Wellendichtringe vakuumfest gegenüber der Atmosphäre abgedichtet. Die Abtriebsdrehzahl f_{B-31} wird über einen Frequenzumrichter (Messstelle SIC-312) eingestellt, die Leistungsaufnahme P_{M-31} (proportional zum Drehmoment) des Motors wird an der Messstelle JIC-311 erfasst. Die Beheizung von B-31 erfolgt über den Thermalölstrom TO-31, welcher über ein externes Thermostat temperiert und geregelt wird. Mediumtemperatur, Dampftemperatur und Druck in B-31 werden über die Messstellen TI-316, TI-313 und PI-314 erfasst. Für den Fall eines entstehenden Überdrucks während einer Aufheizphase öffnet das Sicherheitsüberdruckventil A-31 in Richtung des Abluftsystems. Über die Vakuumpumpe P-32 und die Messstelle P-321 wird das geforderte Vakuum im System geregelt. Das in Behälter B-31 verdampfende Lösemittel gelangt in den Rohrbündel-Wärmetauscher WT-31, wird dort kondensiert und in Behälter B-32 (Klöpperboden, Nutzvolumen 50 l) aufgefangen. Der Kühlwasserstrom KW-31 wird über Kaltwasser ($8 \dots 12^{\circ}\text{C}$) aus der Hausleitung bereitgestellt. Die Masse an Destillat in B-32 wird kontinuierlich gravimetrisch über Wägezellen (Messstelle WI-323) erfasst. Der Entgasungsprozess in B-31 kann über ein Schauglas beobachtet werden. Aufgrund der den Explosionsschutzmaßnahmen geschuldeten räumlichen Trennung von Versuchsstand und Messdatenvisualisierung am Computer, können die Prozessdrücke in B-31 und B-32 zusätzlich über die lokalen Messstellen PI-315 und PI-322 abgelesen werden. Nach Beendigung eines Versuchs kann B-31 über die beheizte Zahnradpumpe P-31 (Thermalölversorgung über TO-31) vollständig entleert werden.

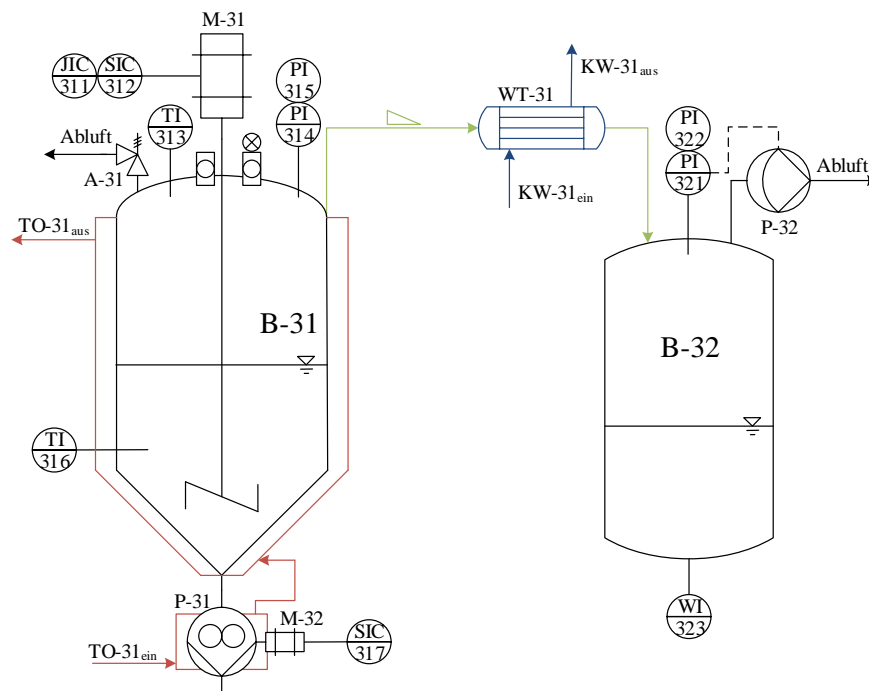


Abbildung 4.3: Prozessflussdiagramm der Versuchsapparatur zur Untersuchung der Vakuum-Entgasung im kleintechnischen Maßstab.

Analog zu den Ausführungen in Kap. 4.3.1 sind in Tab. 4.10 die für den Versuchsstand zur Vakuum-Entgasung eingesetzten Messstellen gemäß Abb. 4.3 aufgelistet. Ein Foto des Versuchsstands sowie die technischen Details zu diesem und allen weiteren Komponenten sind in Anhang A.1 bzw. Anhang A.2 aufgeführt.

Tabelle 4.10: Messstellenübersicht gemäß Prozessflussdiagramm aus Abb. 4.3.

Messstelle	Bezeichnung	Messgröße
JIC-312	Leistungsaufnahme Rührwerk in B-31	W
PI-314/315	Druck in B-31	mbar
PI-321/322	Druck in B-32	mbar
SIC-312	Drehzahl Rührwerk in B-31	min^{-1}
SIC-317	Drehzahl P-31	min^{-1}
TI-313	Dampftemperatur in B-21	$^{\circ}\text{C}$
TI-316	Massetemperatur in B-21	$^{\circ}\text{C}$
WI-323	Masse Destillat in B-32	g

4.3.3 Messdatenerfassung

Mess- und Regelstellen sind in den Prozessflussdiagrammen (Abbildungen 4.1 bis 4.3) gemäß EN 62424 dargestellt. Jeder Versuchsstand besitzt seine eigene unabhängige Architektur zur Messdatenerfassung, die nach folgendem Schema aufgebaut ist: Die Digitalisierung und das Ein-

lesen der Messdaten an einen angeschlossenen Computer aller Remote-Messstellen (gekennzeichnet durch eine waagerechte Linie) erfolgt über verschiedene PC-Schnittstellen. Bei Drucksensoren und Wägezellen werden die Stromsignale (i.d.R. 4 ... 20 mA) in Spannungssignale (0 ... 10 V) umgewandelt und über Analog-Digital-Umsetzer (A/D-Wandler) in den Computer eingespeist. Thermoelemente werden über ein spezielles Interface für Thermoelemente an den PC angeschlossen. Die Auslesedaten der Frequenzumrichter liegen im Profibus (Process Field Bus) vor und werden mit Hilfe eines RS485-RS232-Konverters in ein lesbares 16-bit-Array umgewandelt. Letzteres lässt sich ohne zusätzlichen Wandler direkt in den PC einspeisen. Im kleintechnischen Maßstab ist es zudem notwendig, die elektrischen Betriebsmittel gemäß Zündschutzart Ex-i eigensicher anzuschließen. Hierfür werden Sicherheitsbarrieren (Zenerbarrieren und galvanische Entkoppler) zwischen A/D-Wandler (außerhalb des explosionsgefährdeten Bereichs) und den eigensicheren Betriebsmitteln (innerhalb der ATEX-Zone) eingebunden. Details zur verwendeten Hardware sind in Anhang A.2 aufgeführt. Zur Implementierung einer für den jeweiligen Versuchsstand maßgeschneiderten Erfassung, Visualisierung, Verarbeitung und Aufzeichnung der Messdaten wird das grafische Programmiersystem LabVIEW von National Instruments eingesetzt. Die Programmierung erfolgt mithilfe der Programmiersprache 'G' über ein Blockdiagramm, welches die grafische Repräsentation der Programmlogik darstellt [154]. In der Benutzeroberfläche, dem Frontpanel, in welcher die Datenquellen und -senken zusammenlaufen, ist die Eingabe von Zahlenwerten und booleschen Variablen möglich. Entsprechend werden hier die Versuchsparameter hinterlegt, Aufzeichnungen gestartet/gestoppt, Kalibrierungen/Tarierungen vorgenommen und Sollwerte vorgegeben. Außerdem werden die eingespeisten Messdaten als Signalverlaufdiagramm in Echtzeit dargestellt. Bei allen durchgeführten Versuchskampagnen auf den drei beschriebenen Versuchsständen erfolgt die Aufzeichnung der Messdaten mit einer Auflösung von 10 s, also 6 Messwerte pro Messstelle und Minute.

4.4 Messreihen

In diesem Kapitel werden die Durchführung und die Parameterübersicht aller für die vorliegende Arbeit relevanten Messreihen vorgestellt. Teilweise berücksichtigen die hier aufgeführten Versuchspareme bereits Ergebnisse aus Vorversuchen (z.B. zur Viskosität), welche erst im Ergebnisteil diskutiert werden. In einem solchen Fall wird dies im jeweiligen Abschnitt explizit erwähnt.

4.4.1 Ermittlung des Sättigungsdampfdrucks

Der Sättigungsdampfdruck wird in der Versuchsanordnung gemäß Abb. 4.1 ermittelt. Hierzu werden 700 ml des zu untersuchenden Mediums in Behälter-B-11 vorgelegt und unter Rühren bei Atmosphärendruck aufgeheizt. In Abhängigkeit vom Siedebereich des Lösemittels erfolgt die Festlegung von fünf Messpunkten mit jeweils definiertem Systemdruck p_{B-11} . In Tab. 4.11 sind alle relevanten Messreihen zusammengefasst. In der ersten Spalte ist die jeweilige Messreihennummer angegeben. Insgesamt ergeben sich aufgrund der Dreifachbestimmung 36 Einzelmessungen. Um eine Entmischung von Polymer und Lösemittel zu verhindern, werden die Messpunkte bei niedrigeren Drücken so gewählt, dass die entsprechende Gleichgewichtstemperatur $T_{\text{sied}}(p)$ nicht unterhalb der Lösetemperatur $T_{\text{lösen}}$ liegt. Die Manteltemperatur $T_{\text{TO-11}}$ des Behälters B-11 wird auf ca. 40 K oberhalb der zu erwartenden Produkttemperatur eingestellt. Damit wird gewährleistet, dass in B-11 durchgehend Siedebedingungen vorherrschen. Mit Hilfe der Vakuumpumpe P-11 wird der Systemdruck langsam abgesenkt und die jeweiligen Messpunkte nacheinander angefahren. Bei jedem Messpunkt wird der Druck für mindestens 10 min konstant gehalten, bis sich das thermodynamische Gleichgewicht vollständig eingestellt hat und sich Dampf- und Massetemperatur in B-11 nicht mehr verändern.

Tabelle 4.11: Übersicht der durchgeführten Messreihen zur Bestimmung des Sättigungsdampfdrucks von Lösemitteln und Polymerlösungen bei unterschiedlichen Polymeranteilen ω_P und Variation des Systemdrucks p_{B-11} .

Messreihen-Nr.	System	ω_P [-]	Messpunkt für p_{B-11} [mbar]				
DDK_001, DDK_002, DDK_003		0					
DDK_004, DDK_005, DDK_006	p-Cymol-Polystyrol	0,2	280	200	150	100	60
DDK_007, DDK_008, DDK_009		0,4					
DDK_010, DDK_011, DDK_012		0					
DDK_013, DDK_014, DDK_015	Diethylcarbonat-Polystyrol	0,2	400	300	200	100	60
DDK_016, DDK_017, DDK_018		0,4					
DDK_019, DDK_020, DDK_021		0					
DDK_022, DDK_023, DDK_024	n-Amylacetat-Polyethylen	0,2	700	600	500	400	300
DDK_025, DDK_026, DDK_027		0,4					
DDK_028, DDK_029, DDK_030		0					
DDK_031, DDK_032, DDK_033	p-Cymol-Polyethylen	0,2	400	280	200	150	100
DDK_034, DDK_035, DDK_036		0,4					

Die Erstellung der jeweiligen Dampfdruckkurve erfolgt in Anlehnung an E 1719/97 [153] mithilfe

der ermittelten Temperatur des Mediums (Messstelle TI-114) pro Messpunkt. Es wird insofern von genannter Norm abgewichen, als dass die Messungen in vorliegender Arbeit von hohen zu niedrigen Drücken verlaufen anstatt andersherum. Dies ist damit begründet, dass sich Polymerlösungen bei höheren Temperaturen deutlich besser homogenisieren lassen und damit eine kontinuierliche Reduzierung der Temperatur kontrollierter ablaufen kann als ein kontinuierliches Aufheizen.

4.4.2 Bilanzierung der kontinuierlichen Entspannungsverdampfung

Die Aufnahme von Messreihen zur Evaluierung und Bilanzierung der kontinuierlichen Entspannungsverdampfung erfolgt mithilfe der Versuchsapparatur gemäß Abb. 4.2. Die Durchführung der Versuchskampagnen gliedert sich in die Untersuchung der reinen Lösemittel, also ohne gelöstem Polymer ($\omega_{P,0} = 0$), und einer Variation der Polymerkonzentration. Die wichtigsten Versuchsparameter sind in den Tabellen 4.12 und 4.13 dargestellt. Die maximale Konzentration wurde für den hierfür eingesetzten Versuchsstand durch Rheologie-Messungen in Vorversuchen mit $\omega_{PS,0} \leq 0,4$ und $\omega_{PE,0} \leq 0,2$ festgestellt. Details hierzu folgen im Ergebnisteil in Kap. 5.3. Die eingestellten Bereiche für die jeweilige Vorlagetemperatur T_{TO-21} werden durch die minimale Lösetemperatur (untere Grenze) gemäß [138] und durch die Annäherung an die Siedetemperatur des Lösemittels (obere Grenze) definiert. Ebenso darf die Gleichgewichtstemperatur im Entspannungsbehälter nicht unterhalb der Lösetemperatur liegen, da sonst eine Mischungslücke auftreten würde. Somit wird auch der mögliche Druckbereich p_E eingeschränkt. Da die Lösetemperatur beim System Diethylcarbonat-Polystyrol mit ca. 40 °C vergleichsweise niedrig ist, ergibt sich für dieses Lösemittel eine größere Anzahl an Kombinationen aus p_E und T_F .

Während des Versuchs entspricht die Öl-Vorlaufstemperatur T_{TO-22} im Entspannungsbehälter B-22 und die Beheizung von B-24 mittels EBH-22 der Gleichgewichtstemperatur $T_{sied}(p)$ des jeweiligen Lösemittels. Diese Einstellung gewährleistet eine optimale thermische Isolierung von B-22 und somit weitgehend adiabate Verhältnisse. Der Wert für $T_{sied}(p)$ wird aus den gemessenen Dampfdruckkurven ermittelt. Die elektrische Begleitheizung des Druchhalteventils kurz vor der Entspannung wird auf dieselbe Temperatur wie die Öl-Vorlaufstemperatur für den Feed eingestellt; es gilt $T_{TO-21} = T_{EBH-21}$. Es ergeben sich demnach für jedes Lösemittel unterschiedliche Überhitzungen auf verschiedenen Druckniveaus, um den Einfluss beider Parameter zuverlässig bewerten zu können. Nach Vorlage und Temperierung des zu untersuchenden Mediums in B-21 sowie Evakuierung des Systems dauert die Aufnahme einer Messreihe ca. 15 min, wobei davon 2 min die reine Entspannungsverdampfung und die verbleibenden 13 min die Beobachtung des Systems nach der Entspannung einnehmen. Letzterer Teil der Messung wird für die anschließende Korrektur der Bilanz aufgrund von überlagertem Behältersieden benötigt. Auch hier erfordert die statistische Validierung der Ergebnisse eine Versuchsdurchführung in Dreifachbestimmung.

Tabelle 4.12: Übersicht der durchgeführten Messreihen zur Evaluierung und Bilanzierung der kontinuierlichen Entspannungsverdampfung von reinen Lösemitteln und Variation der Vorlagetemperatur $T_{\text{TO-21}}$, des Drucks $p_{\text{B-22}}$ und der zugehörigen Gleichgewichtstemperatur $T_{\text{TO-22}}$ im Entspannungsbehälter. Die Angabe der minimalen Lösetemperatur bezieht sich auf eine Polymerkonzentration von $\omega_{\text{P}} = 0,1$

Messreihen-Nr.	Lösemittel	$T_{\text{TO-21}}$ [°C]	$p_{\text{B-22}}$ [mbar]	$T_{\text{TO-22}}$ [°C]
Flash_001, Flash_002, Flash_003	n-Amylacetat ($T_{\text{lösen, PE}} \approx 100$ °C)	120	300	108
Flash_004, Flash_005, Flash_006		120	350	112
Flash_007, Flash_008, Flash_009		130	300	108
Flash_010, Flash_011, Flash_012		130	350	112
Flash_013, Flash_014, Flash_015		130	400	116
Flash_016, Flash_017, Flash_018		140	300	108
Flash_019, Flash_020, Flash_021		140	350	112
Flash_022, Flash_023, Flash_024		p-Cymol ($T_{\text{lösen, PE}} \approx 90$ °C) ($T_{\text{lösen, PS}} \approx 40$ °C)	100	75
Flash_025, Flash_026, Flash_027	110		75	92
Flash_028, Flash_029, Flash_030	110		125	108
Flash_031, Flash_032, Flash_033	120		75	92
Flash_034, Flash_035, Flash_036	120		125	108
Flash_037, Flash_038, Flash_039	130		75	92
Flash_040, Flash_041, Flash_042	130		125	108
Flash_043, Flash_044, Flash_045	140		75	92
Flash_046, Flash_047, Flash_048	Diethylcarbonat ($T_{\text{lösen, PS}} \approx 40$ °C)	70	50	45
Flash_049, Flash_050, Flash_051		70	100	62
Flash_052, Flash_053, Flash_054		80	50	45
Flash_055, Flash_056, Flash_057		80	100	62
Flash_058, Flash_059, Flash_060		80	150	70
Flash_061, Flash_062, Flash_063		90	50	45
Flash_064, Flash_065, Flash_066		90	100	62
Flash_067, Flash_068, Flash_069		90	150	70
Flash_070, Flash_071, Flash_072		90	200	77
Flash_073, Flash_074, Flash_075		90	250	82
Flash_076, Flash_077, Flash_078		100	50	45
Flash_079, Flash_080, Flash_081		100	100	62
Flash_082, Flash_083, Flash_084		100	150	70
Flash_085, Flash_086, Flash_087		100	200	77
Flash_088, Flash_089, Flash_090		100	250	82
Flash_091, Flash_092, Flash_093		100	300	87

Tabelle 4.13: Übersicht der durchgeführten Messreihen zur Evaluierung und Bilanzierung der kontinuierlichen Entspannungsverdampfung von Polymerlösungen mit unterschiedlichen Polymeranteilen $\omega_{P,0}$ bei einer Vorlagetemperatur T_{TO-21} , dem Drucks p_{B-22} und der zugehörigen Gleichgewichtstemperatur T_{TO-22} im Entspannungsbehälter. Letztere wird durch die minimale Lösetemperatur des jeweiligen Systems festgelegt.

Messreihen-Nr.	System	$\omega_{P,0}$ [-]	T_{TO-21} [°C]	p_{B-22} [mbar]	T_{TO-22} [°C]
Flash_094	p-Cymol-Polystyrol	0,2	140	75	92
Flash_095					
Flash_096					
Flash_097	p-Cymol-Polystyrol	0,4	140	75	92
Flash_098					
Flash_099					
Flash_100	Diethylcarbonat-Polystyrol	0,2	100	50	45
Flash_101					
Flash_102					
Flash_103	Diethylcarbonat-Polystyrol	0,4	100	50	45
Flash_104					
Flash_105					
Flash_106	n-Amylacetat-Polyethylen	0,1	140	300	108
Flash_107					
Flash_108					
Flash_109	n-Amylacetat-Polyethylen	0,2	140	300	108
Flash_110					
Flash_111					
Flash_112	p-Cymol-Polyethylen	0,1	140	75	92
Flash_113					
Flash_114					
Flash_115	p-Cymol-Polyethylen	0,2	140	75	92
Flash_116					
Flash_117					

4.4.3 Bilanzierung der Vakuum-Entgasung

Zur Evaluierung der Vakuum-Entgasung von Polymerlösungen wird der kleintechnische Versuchsstand gemäß Prozessflussdiagramm aus Abb. 4.3 verwendet. Die zu untersuchende Polymerlösung wird in Behälter B-31 angesetzt. Dabei wird eine konstante Anfangskonzentration von $\omega_{P,1} = 0,3$ bei einer Gesamt-Vorlagenmasse von 35 kg eingestellt. Wie in Kap. 2.2 aufgeführt, ist eine Prozessführung der Vakuum-Entgasung bei möglichst niedrigem Druck zu bevorzugen. Auch hier darf der Druck nicht so gering gewählt werden, dass die entsprechende Gleichgewichtstemperatur unterhalb der Lösetemperatur des betrachteten Polymer-Lösemittel-Systems liegt. Da die Lösetemperatur mit steigendem Polymeranteil ebenfalls ansteigt, muss eine höhere Gleichgewichtstemperatur, also auch ein höherer Druck, als bei der Entspannungsverdampfung eingestellt werden. Vorab werden mithilfe von Laborversuchen die Entmischungstemperaturen der Systeme bei $\omega_P = 0,75$ bestimmt. Anhand der ermittelten Dampfdruckkurven wird anschließend die minimale Temperatur des jeweiligen Systems bestimmt, die der Entmischungstempe-

ratur +10 K entspricht. Da p-Cymol sowohl für Polystyrol als auch für Polyethylen eingesetzt wird, erfolgt die Einstellung des Drucks auf Basis der höheren Lösetemperatur des Polyethylens. Auf diese Weise ist ein adäquater Vergleich des Polymereinflusses bei sonst identischen Versuchsbedingungen im Rahmen der Ergebnisbewertung möglich. Um genügend Wärmeeintrag über die Behälterwand während der gesamten Versuchsdauer zu gewährleisten, wird die Temperatur $T_{\text{TO-31}}$ des Thermalöls auf ca. 10 % oberhalb der anvisierten Gleichgewichtstemperatur eingestellt. Die Berechnung erfolgt basierend auf der absoluten Temperatur. Durch Variation der Abtriebs-Drehzahl des Rührwerks $f_{\text{B-31}}$ soll außerdem der Einfluss der Schergeschwindigkeit $\dot{\gamma}$ auf das Entgasungsverhalten quantifiziert werden. Die durchgeführten Messreihen sind in Tab. 4.14 zusammengefasst. Zu Beginn einer Versuchsreihe wird die vorgelegte Lösung unter Rühren und atmosphärischen Druckbedingungen zunächst auf die Gleichgewichtstemperatur erhitzt. Anschließend wird das System auf den geforderten Druck $p_{\text{B-31}}$ eingestellt und der Prozess der Entgasung beobachtet, bis eine Polymerkonzentration von $\omega_{\text{P,2}} \approx 0,8$ erreicht ist. Je nach Verlauf der Messkurven und inwieweit sich eine Stagnation der Destillationsrate abzeichnet, wird $\omega_{\text{P,2}}$ ggf. geringfügig angepasst. Dies kann sowohl eine Verlängerung als auch eine Verkürzung der Versuchsdauer zur Folge haben. Die Versuchsdurchführung erfolgt in Dreifachbestimmung.

Tabelle 4.14: Übersicht der durchgeführten Messreihen zur Evaluierung und Bilanzierung der Vakuum-Entgasung von Polymerlösungen bei Thermalöl-Vorlaufstemperatur $T_{\text{TO-31}}$, Systemdruck $p_{\text{B-31}}$ und Variation der Rührerdrehzahl $f_{\text{B-31}}$.

Messreihen-Nr.	System	$T_{\text{TO-31}}$ [°C]	$p_{\text{B-31}}$ [mbar]	$f_{\text{B-31}}$ [min ⁻¹]
VE_001, VE_002, VE_003 VE_004, VE_005, VE_006	p-Cymol-Polystyrol	170	250	6 24
VE_007, VE_008, VE_009 VE_010, VE_011, VE_012	Diethylcarbonat-Polystyrol	140	240	6 24
VE_013, VE_014, VE_015 VE_016, VE_017, VE_018	n-Amylacetat-Polyethylen	155	400	6 24
VE_019, VE_020, VE_021 VE_022, VE_023, VE_024	p-Cymol-Polyethylen	170	250	6 24

Kapitel 5

Ergebnisse und Diskussion

Basierend auf dem Stand der Technik, der Arbeitshypothese und den Messkampagnen, erfolgt in diesem Abschnitt die Präsentation und Bewertung aller im Rahmen der vorliegenden Arbeit erzielten Ergebnisse. Zunächst werden die ermittelten thermodynamischen Stoffdaten der untersuchten Substanzen sowie Ergebnisse zum Sättigungsdampfdruck vorgestellt. Anschließend erfolgt die ausführliche Beschreibung und Auswertung der Messdaten zur kontinuierlichen Entspannungsverdampfung und zur Vakuum-Entgasung. Abgeschlossen wird dieses Kapitel mit einer technischen und ökonomischen Evaluierung des in dieser Arbeit aufgestellten Konzepts der zweistufigen Desolventierung.

5.1 Thermodynamische Stoffeigenschaften

In diesem Kapitel werden die ermittelten thermodynamischen Daten der eingesetzten Lösemittel und Polymere vorgestellt.

5.1.1 Spezifische Wärmekapazität

Die Bestimmung der spezifischen Wärmekapazität erfolgt mithilfe der dynamischen Differenzkalorimetrie (Index DSC) und des Saphir-Standards für alle drei Lösemittel sowie für das Polystyrol- und Polyethylen-Ausgangsgranulat im Temperaturbereich von 20...95 °C. Der Verlauf von c_p^{DSC} in Abhängigkeit von der Temperatur ist in Abb. 5.1 dargestellt. Die statistischen Fehler werden gemäß der Gauß'schen Fehlerfortpflanzung wie folgt bestimmt:

$$\sigma_{c_p^{\text{DSC}}} = \sqrt{\left(c_{p,\text{saphir}} \cdot \frac{\dot{Q}_P - \dot{Q}_{\text{ref}}}{m_P}\right)^2 \cdot \sigma_{\frac{m_{\text{saphir}}}{\dot{Q}_{\text{saphir}} - \dot{Q}_{\text{ref}}}}^2 + \left(c_{p,\text{saphir}} \cdot \frac{m_{\text{saphir}}}{\dot{Q}_{\text{saphir}} - \dot{Q}_{\text{ref}}}\right)^2 \cdot \sigma_{\frac{\dot{Q}_P - \dot{Q}_{\text{ref}}}{m_P}}^2} \quad (5.1)$$

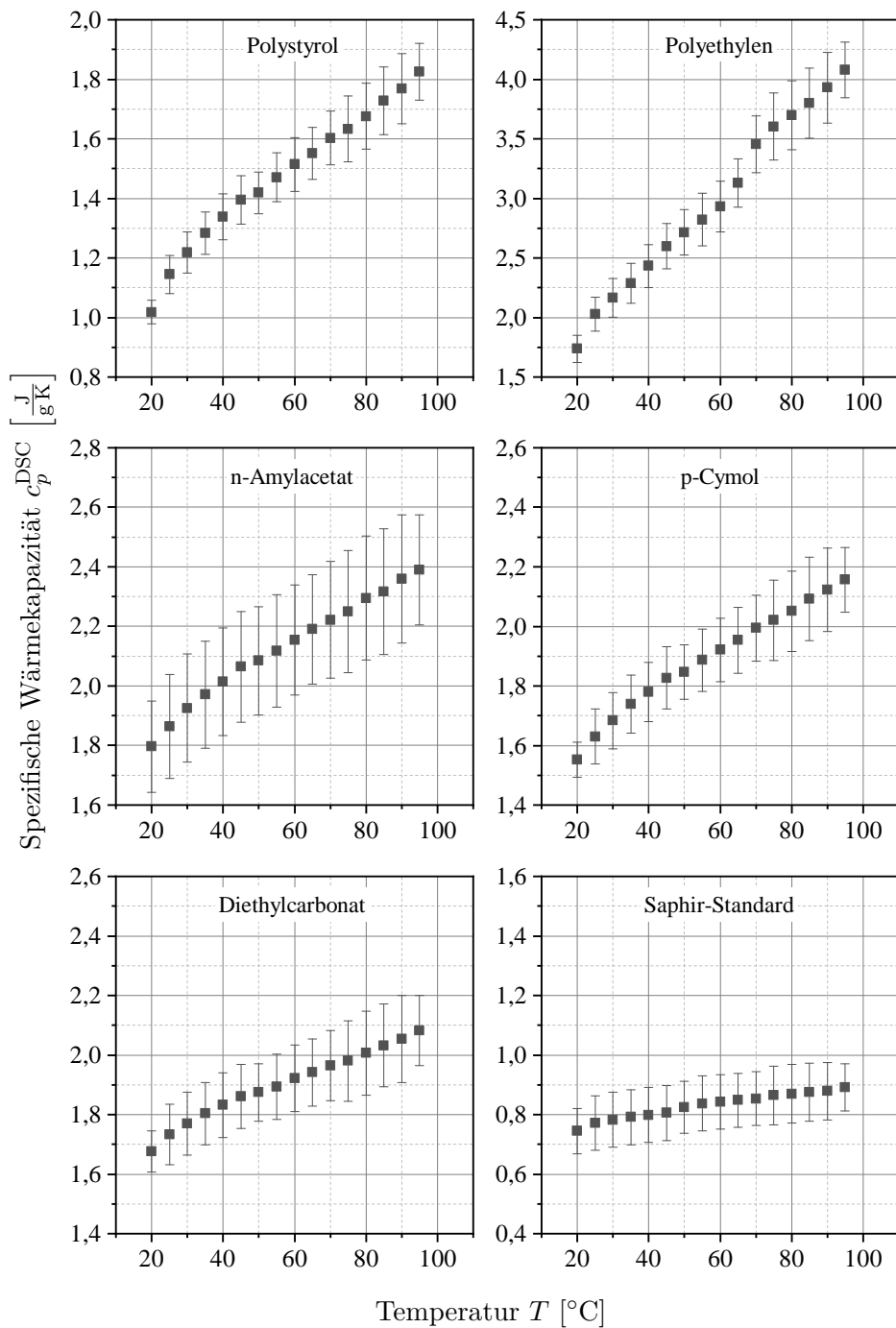


Abbildung 5.1: Mithilfe der DSC ermittelte spezifische Wärmekapazität der untersuchten Polymere, Lösemittel und des Saphir-Standards als Funktion der Temperatur.

Im betrachteten Temperaturbereich liegen die Werte für Polystyrol zwischen $1,02 \dots 1,83 \frac{\text{J}}{\text{gK}}$ und für Polyethylen im Bereich von $1,74 \dots 4,08 \frac{\text{J}}{\text{gK}}$. Auffällig ist, dass für beide Polymere die Standardabweichung mit höheren Temperaturen tendenziell zunimmt. Es wird eine maximale Streuung für Polystyrol mit $\pm 0,11 \frac{\text{J}}{\text{gK}}$ bei 75°C und für Polyethylen mit $\pm 0,30 \frac{\text{J}}{\text{gK}}$ bei 80°C festge-

stellt. Auch die Temperaturabhängigkeit von c_p^{DSC} der beiden Polymere ist unterschiedlich stark ausgeprägt. Dies wird nach [155] mit der teilkristallinen Struktur des Polyethylens begründet. Je höher der kristalline Anteil, desto steiler ist der Anstieg der Wärmekapazität, sobald man sich dem Schmelzbereich des Polymers annähert. Bei Polystyrol wird eine deutlich schwächer ausgeprägte Temperaturabhängigkeit von c_p^{DSC} beobachtet, was wiederum auf den amorphen Strukturcharakter zurückzuführen ist [155]. Bei den eingesetzten Lösemitteln ist ebenfalls ein Anstieg sowohl der Wärmekapazität als auch der Streuung bei höheren Temperaturen festzustellen. Beide Beobachtungen decken sich mit der Literatur [145], in welcher der Saphir-Methode eine sehr gute Reproduzierbarkeit insbesondere in niedrigen Temperaturbereichen zugeschrieben wird. In Tab. 5.1 sind die experimentell ermittelten Werte für c_p^{DSC} den Literaturwerten c_p^{lit} gegenübergestellt.

Tabelle 5.1: Vergleich der experimentell bestimmten Werte der spezifischen Wärmekapazität mit Literaturwerten der eingesetzten Polymere und Lösemittel.

Substanz	$c_p^{\text{lit}} \left[\frac{\text{J}}{\text{gK}} \right]$	$c_p^{\text{DSC}} \left[\frac{\text{J}}{\text{gK}} \right]$	Abweichung [%]
Polystyrol	1,22 ¹ (25 °C) [156]	1,14 ± 0,07 (25 °C)	6,6
Polyethylen	2,36 ¹ (25 °C) [156]	2,03 ± 0,14 (25 °C)	14,0
n-Amylacetat	2,12 (30 °C) [157]	1,91 ± 0,18 (30 °C)	9,9
p-Cymol	1,81 (25 °C) [158]	1,63 ± 0,09 (25 °C)	9,9
Diethylcarbonat	1,79 (21 °C) [159]	1,68 ± 0,07 (20 °C)	6,2

¹ Wert erhalten durch lineare Interpolation.

Bei Polystyrol und Polyethylen sind Abweichungen zur Literatur v.a. damit zu begründen, dass die dort publizierten Kunststoffe zwar demselben Polymertyp angehören, aber bzgl. makromolekularer Struktur nicht vollkommen identisch sind. Hierbei sind die Molekülgrößenverteilung und im Falle des Polyethylens dessen Kristallinität zu nennen. Die Abweichungen für die Lösemittel bewegen sich im Bereich 6,2 ... 9,9 %, wobei p-Cymol dabei die größte Abweichung aufweist. Dies kann auf die vergleichsweise geringe Reinheit der eingesetzten Charge zurückgeführt werden, welche mit 97 % zwei Prozentpunkte unterhalb der von n-Amylacetat und Diethylcarbonat liegt. Grundsätzlich werden für alle Lösemittel kleinere Werte ermittelt als in der Literatur angegeben. Dies könnte an systematischen Messfehlern bei der Probenvorbereitung liegen. Zwischen der gravimetrischen Ermittlung des Probengewichts und des Kaltverschweissens des Tiegels könnte eine Teilverdunstung geringer Lösemittelmengen auftreten, wodurch der Startwert der Masse zu hoch angesetzt wäre. Der auf m_L bezogene resultierende Wärmestrom \dot{Q}_L würde in diesem Fall niedriger ausfallen und das Messergebnis verfälschen. Nach [145] ist eine Abweichung von ±10 % bei der Bestimmung der Wärmekapazität mittels DSC üblich, womit die ermittelten Daten in einem tolerablen Bereich liegen. Um die Abweichung zu minimieren, wird beispielsweise der Einsatz von Drucktigeln [144], geringere Aufheizraten [160] oder größere Tigelvolumina [145] empfohlen. Insgesamt werden die durchgeführten Messungen und die angewendete Saphir-Methode im Rahmen der Fragestellung der Arbeit als ausreichend präzise bewertet.

5.1.2 Spezifische Verdampfungsenthalpie

Die Verdampfungsenthalpie der eingesetzten Lösemittel wird experimentell sowohl mithilfe der dynamischen Differenzkalorimetrie (Index DSC) als auch anhand der am Rotationsverdampfer gemessenen Dampfdruckkurven (Index DDK) ermittelt. Letztere werden über die CLAUSIUS-CLAPEYRON-Gleichung (vgl. Gl. (2.7) und (2.8)) ausgewertet. Dabei wird eine lineare Regression der Auftragung von $\ln p$ über $\frac{1}{T}$ vorgenommen und mithilfe des Steigungsabschnitts der Wert für Δh_V^{DDK} im jeweiligen Temperaturbereich bestimmt. Die Messungen in der DSC werden aufgrund der atmosphärischen Druckverhältnissen im Versuchsaufbau bei Siedetemperatur $T_{\text{sied}}(p_\infty)$ der eingesetzten Lösemittel durchgeführt. Aus diesem Grund ist die Bezugstemperatur von Δh_V^{DSC} stets höher als der Temperaturbereich von Δh_V^{DDK} . Die Gegenüberstellung mit Literaturwerten ist in Tab. 5.2 aufgeführt. Dabei werden sowohl die Referenzen herangezogen, die am häufigsten zitiert wurden, als auch jene, die den zeitlich aktuellsten Stand aufweisen. In der Literatur sind feste Bezugstemperaturen aber auch Temperaturbereiche zu finden: Für n-Amylacetat, p-Cymol und Diethylcarbonat wurden die jeweiligen ANTOINE-Parameter in Bereichen von 56 ... 150 °C, 107 ... 179 °C und 71 ... 125 °C ausgewertet [161, 162]. Wie die Bezugstemperaturen von 71, 122 °C und 86 °C festgelegt wurden, wird in den hier erwähnten Referenzen jedoch nicht aufgeführt. In [163] und [164] erfolgte die Bestimmung der Wärmekapazität über die Auswertung von empirisch bestimmten Dampfdruckkurven mithilfe der CLAUSIUS-CLAPEYRON-Gleichung und grafischer Auswertung. Eine alternative Methode zur Ermittlung der Wärmekapazität ist in [165] aufgeführt, in welcher Retentionszeiten von Gaschromatogrammen in Kombination mit einem semi-empirischen Ansatz herangezogen wurden. Für diese Methode wird eine Genauigkeit von $\pm 15\%$ angegeben.

Tabelle 5.2: Vergleich der experimentell bestimmten Werte der spezifischen Verdampfungsenthalpie mit Literaturwerten der eingesetzten Lösemittel.

Lösemittel	Δh_V^{lit} $\left[\frac{\text{J}}{\text{g}}\right]$	Δh_V^{DSC} $\left[\frac{\text{J}}{\text{g}}\right]$	Δh_V^{DDK} $\left[\frac{\text{J}}{\text{g}}\right]$
n-Amylacetat	331,8 ¹ (71 °C) [161]	320,0 ± 14,6 (142 °C)	399,1 (71 ... 106 °C)
	373,3 ² (48 ... 189 °C) [163]		
p-Cymol	327,9 ¹ (122 °C) [161]	351,6 ± 5,2 (176 °C)	354,0 (84 ... 132 °C)
	366,9 ² (25 °C) [165]		
Diethylcarbonat	331,2 ¹ (35 ... 95 °C)[164]	356,4 ± 13,8 (126 °C)	403,4 (50 ... 90 °C)
	358,0 ² (86 °C) [162]		

¹ Am häufigsten zitierte Literaturstelle

² Zeitlich aktuellste Literaturstelle

Der Vergleich von Literaturwerten mit den experimentell ermittelten Werten der spezifischen Verdampfungsenthalpie ist durch die unterschiedlichen Verfahren und Temperaturbereiche nur eingeschränkt möglich. Eine höhere Aussagekraft hat die Gegenüberstellung der beiden in dieser Arbeit angewendeten Methoden, also die dynamische Differenzkalorimetrie im Vergleich zur Auswertung von Dampfdruckkurven. Auffällig ist, dass die Werte von Δh_V^{DSC} stets niedriger sind als Δh_V^{DDK} . Dies ist auf die höheren Bezugstemperaturen der DSC-Messung zurückzuführen.

Da die Wärmekapazität einer Flüssigkeit stets höhere Werte einnimmt als die eines Gases, ergibt sich eine Abnahme der Verdampfungsenthalpie mit steigender Temperatur [110]. Dieser Zusammenhang lässt sich mithilfe des KIRCHHOFF'schen Satzes [166] für $T_2 > T_1$ wie folgt bestätigen:

$$\Delta h_V(T_2) = \Delta h_V(T_1) + (c_p(g) - c_p(l)) \cdot (T_2 - T_1). \quad (5.2)$$

Ähnlich wie bei der oben beschriebenen DSC-Messung zur Bestimmung der Wärmekapazität sind auch hier systematische Fehler bei der Einwaage nicht auszuschließen. Um einem Druckaufbau während der Messung vorzubeugen, wurden perforierte Tiegeldeckel verwendet. Es ist möglich, dass im Verlauf des Aufheizvorgangs bereits eine Teilverdunstung des Lösemittels und somit eine Verringerung des Probengewichts auftritt. Eine reduzierte Masse der Probe resultiert in einem geringeren Integral zwischen Messkurve und Basislinie und führt somit zu kleineren Enthalpiewerten. Da p-Cymol unter den eingesetzten Lösemitteln den höchsten Siedepunkt, also die geringste Flüchtigkeit besitzt, ist es wahrscheinlich, dass eine Teilverdunstung bei diesem Lösemittel weniger stark ausfällt. Dies könnte die geringe Abweichung von Δh_V^{DSC} zu Δh_V^{DDK} bei p-Cymol erklären. Von [147] wird empfohlen, der flüssigen Probe Feststoffe wie α -Aluminiumoxid zuzugeben, um einer Verdunstung vor Erreichen der Siedetemperatur vorzubeugen. Nachteilig ist hierbei wiederum, dass die Enthalpiewerte durch das α -Aluminiumoxid beeinflusst werden können. Eine Modifikation des Versuchsstands, um mithilfe einer Vakuumpumpe einen raschen Druckabfall herbeizuführen, ist ebenfalls als Optimierungsvorschlag in der Literatur zu finden [148]. Insgesamt scheinen die experimentell ermittelten Wärmekapazitäten Δh_V^{DSC} mit einer maximalen Streuung von rund $\pm 15 \frac{\text{J}}{\text{g}}$ jedoch eine gute Reproduzierbarkeit aufzuweisen. Die Qualität der Daten von Δh_V^{DDK} lässt sich zwar nur eingeschränkt evaluieren, dennoch ist auf Basis der CLAUSIUS-CLAPEYRON-Gleichung eine gute Ermittlung von Δh_V bei niedrigeren Temperaturen möglich, was für die Berechnungen bei der kontinuierlichen Entspannungsverdampfung in Kap. 5.3 von großer Bedeutung ist.

5.2 Dampf-Flüssigkeit-Gleichgewicht von Polymerlösungen

In diesem Abschnitt wird die Analyse des Dampfdruckverhaltens der vier betrachteten Polymer-Lösemittel-Systeme präsentiert. Dabei erfolgt zunächst die Auswertung der experimentellen Daten, die anschließend den Modellvorstellungen nach UNIFAC, FLORY-HUGGINS und den HANSEN Löslichkeitsparametern gegenübergestellt werden.

5.2.1 Experimentelle Auswertung

p-Cymol-Polystyrol Die aufgenommenen Dampfdruckkurven für das System p-Cymol-Polystyrol sind in Abb. 5.2 dargestellt. Der Vergleich der experimentell bestimmten Messdaten für das reine Lösemittel ($\omega_{PS} = 0$) in Abb. 5.2a mit Literaturwerten nach [167, 168] deutet auf eine leichte Abweichung hin - insbesondere bei niedrigen Drücken und Temperaturen. Da die experimentellen Daten in doppelter Dreifachbestimmung und sowohl im erweiterten Labor- als auch im kleintechnischen Maßstab reproduziert werden konnten, lässt sich die Abweichung zur Literatur nicht auflösen. Da jedoch in vorliegender Arbeit die qualitative Bewertung der experimentellen Daten zueinander im Vordergrund steht, wird auf eine tiefer gehende Analyse dieser Beobachtung verzichtet. Abb. 5.2b zeigt die Messwerte der Polymerlösungen mit $\omega_{PS} = 0,2$ und $0,4$ im Vergleich zu denen des reinen Lösemittels. Es lässt sich eine geringe und signifikante Dampfdruckerniedrigung mit steigendem Anteil an gelöstem Polymer beobachten. Zur Bewertung des RAOULT'schen Gesetzes, das besagt, dass sich der Dampfdruck proportional zum gelösten Stoff verringert, werden die mithilfe der Gelpermeationschromatographie gemessenen Molekülmassen herangezogen. Die detaillierten GPC-Messwerte mit zugehörigen Temperatur-Zeit-Belastungen der vier betrachteten Polymer-Lösemittel-Systeme sind in Tab. 5.3 aufgeführt.

Tabelle 5.3: Mithilfe der Gelpermeationschromatographie bestimmte Molmassenverteilung der eingesetzten Polymere: Ausgangszustand, nach geringer und nach hoher Temperatur-Zeit-Belastung im jeweiligen Lösemittel.

System	Bezeichnung	$\overline{M}_{n,P}$ [$\frac{g}{mol}$]	$\overline{M}_{\omega,P}$ [$\frac{g}{mol}$]	PDI
Polystyrol 158K	Ausgangsmaterial	102227 ± 2087	225912 ± 4611	$2,21 \pm 0,09$
	60°C und 60 min	101957 ± 2081	225254 ± 4598	$2,21 \pm 0,09$
p-Cymol-Polystyrol	100°C und 180 min	92510 ± 1888	219159 ± 4474	$2,37 \pm 0,10$
	60°C und 60 min	71887 ± 1467	219505 ± 4481	$3,05 \pm 0,12$
Diethylcarbonat-Polystyrol	90°C und 180 min	75152 ± 1534	161918 ± 3305	$2,15 \pm 0,09$
	Ausgangsmaterial	16433 ± 611	106000 ± 1000	$6,46 \pm 0,27$
n-Amylacetat-Polyethylen	60°C und 60 min	16400 ± 361	96100 ± 854	$5,86 \pm 0,08$
	120°C und 180 min	18667 ± 416	112333 ± 577	$6,02 \pm 0,11$
p-Cymol-Polyethylen	60°C und 60 min	17900 ± 265	107333 ± 577	$6,00 \pm 0,07$
	100°C und 180 min	17876 ± 306	107333 ± 1155	$6,00 \pm 0,07$

Das Polystyrol-Ausgangsmaterial weist einen Wert von $\overline{M}_{\omega,PS} = 225912 \frac{g}{mol}$ auf. Mit höheren Temperatur-Zeit-Belastungen kann kein nennenswerter Abbau der Kettenlänge festgestellt wer-

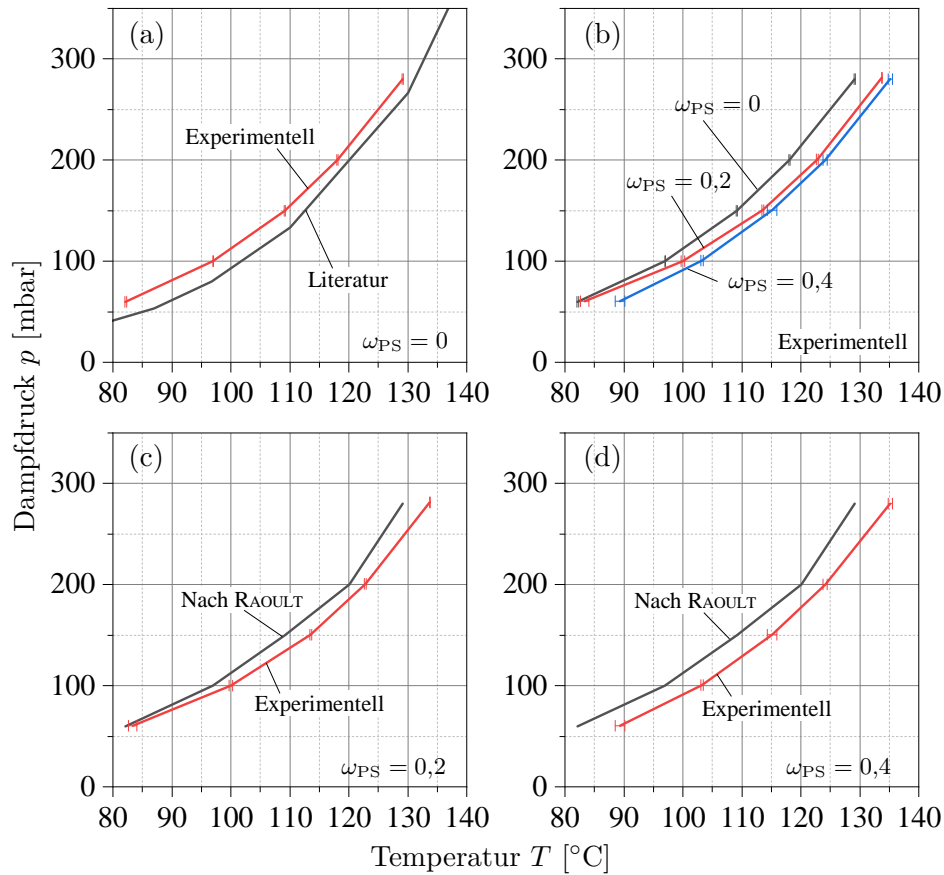


Abbildung 5.2: Dampfdruckkurven p-Cymol-Polystyrol: (a) Gegenüberstellung der experimentellen Daten des reinen Lösemittels ($\omega_{PS} = 0$) mit Literaturwerten nach [167, 168]. (b) Experimentelle Daten für $\omega_{PS} = 0, 0,2$ und $0,4$. (c)/(d) Gegenüberstellung der experimentellen Daten für $\omega_{PS} = 0,2$ bzw. $\omega_{PS} = 0,4$ mit denen einer idealen Lösung nach dem Gesetz von RAOULT.

den. Somit wird für das System p-Cymol-Polystyrol mit einer über die gesamte Versuchsdauer konstanten Molekülmasse gerechnet. In Abb. 5.2c und d sind die Dampfdruckkurven, die mithilfe des RAOULT'schen Gesetzes berechnet wurden, den experimentell bestimmten Messwerten für $\omega_{PS} = 0,2$ und $0,4$ gegenübergestellt. Die Berechnung erfolgt ausgehend von der Dampfdruckkurve des reinen Lösemittels gemäß

$$p_{PL} = x_L \cdot p_L = (1 - x_P) \cdot p_L = \left(1 - \frac{\frac{\omega_P}{M_P}}{\frac{\omega_P}{M_P} + \frac{\omega_L}{M_L}}\right) \cdot p_L. \quad (5.3)$$

Wie erwähnt, gilt das RAOULT'sche Gesetz in dieser Form ausschließlich für die Berechnung von idealen Lösungen. Aufgrund der hohen Molekülmasse des Polystyrols in Relation zu der des p-Cymols nimmt der Stoffmengenanteil x_{PS} mit $0,0001$ für $\omega_{PS} = 0,2$ und $0,0004$ für $\omega_{PS} = 0,4$ sehr kleine Werte an. Nach Gl. (5.3) resultiert dies in einer äußerst schwach ausgeprägten Dampfdruckerniedrigung der Polymerlösung im Falle eines idealen Verhaltens. Die Verläufe der experimentell ermittelten Daten weisen hingegen auf eine deutlich stärkere Dampfdruckerniedrigung

hin - sowohl im Falle der 20 % als auch 40 %-igen Polymerlösung. Unter Berücksichtigung der Fehlerbalken, welche den statistischen Fehler der Dreifachbestimmung abbilden, wird die eine signifikante negative Abweichung über den gesamten betrachteten Temperaturbereich der Kurven festgestellt.

Diethylcarbonat-Polystyrol Die Dampfdruckkurven des Systems Diethylcarbonat-Polystyrol sind in Abb. 5.3 dargestellt. Für die Bewertung des Kurvenverlaufs des reinen Lösemittels ($\omega_{\text{PS}} = 0$) wurden Literaturwerte nach [91] herangezogen. Wie aus Abb. 5.3a ersichtlich ist, zeigen die experimentellen Werte hier eine gute Übereinstimmung, wodurch die Zuverlässigkeit der implementierten Messdatenerfassung und eine ausreichende Kalibrierung der eingesetzten Sensoren bestätigt werden können. Bei den experimentell ermittelten Werten aus Abb. 5.3b zeigt sich eine leichte, aber nicht signifikante Dampfdruckerniedrigung mit steigendem Anteil an gelöstem Polymer. Auffällig ist hier, dass diese Dampfdruckerniedrigung nur bei den Messwerten oberhalb einer Gleichgewichtstemperatur von ca. 60 °C auftritt. Es ist sehr wahrscheinlich, dass hier die Annäherung an die minimale Lösetemperatur eine Teil-Entmischung von Polymer und Lösemittel bedingt. In diesem Fall können deren Wechselwirkungen nicht erfasst und der Dampfdruck nicht von dem des reinen Lösemittels unterschieden werden. Aus diesem Grund wird dieser untere Temperatur-Druckbereich für die Ergebnisbewertung im Folgenden außer Acht gelassen.

Der Einfluss der Temperatur-Zeit-Belastung auf die Molekülgröße des Polystyrols in Diethylcarbonat wird erneut mithilfe der GPC-Messwerte untersucht. Aus Tab. 5.3 geht hervor, dass eine moderate Degradation des Polymers im Verlauf der Messung berücksichtigt werden muss. Nach [169] verläuft der thermische Abbau von Polystyrol, sobald dieser initiiert ist, vergleichsweise rasch und verlangsamt sich mit zunehmender Belastung. Für die hier betrachtete Verweilzeit wird näherungsweise ein linearer Abbau angenommen, wodurch die Verwendung des arithmetischen Mittels zwischen Ausgangswert vor der Inlösungnahme ($\overline{M}_{\omega, \text{PS}} = 225912 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$) und Endwert nach maximaler Temperatur-Zeit-Belastung ($\overline{M}_{\omega, \text{PS}} = 161918 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$) realistisch erscheint. Somit ergibt sich eine mittlere Molekülmasse von $\overline{M}_{\omega, \text{PS}} = 193915 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$ und korrespondierende Stoffmengenanteile von $x_{\text{PS}} = 0,0001$ für $\omega_{\text{PS}} = 0,2$ und $x_{\text{PS}} = 0,0004$ für $\omega_{\text{PS}} = 0,4$.

Da diese Werte im Vergleich zur Stoffmenge des Diethylcarbonats sehr gering sind, lassen sich die Verläufe der RAOULT'schen Dampfdruckkurven unter der Annahme eines idealen Verhaltens in Abb. 5.3c und d nicht von denen des reinen Lösemittels zu unterscheiden. Die realen Dampfdruckkurven zeigen sowohl bei der 20 % als auch bei der 40 %-igen Polystyrol-Lösung eine schwache, aber eindeutig signifikante Dampfdruckerniedrigung, also eine negative Abweichung vom idealen Verhalten. Analog zum System p-Cymol-Polystyrol wäre demnach in diesem Druckbereich eine höhere Wärmemenge Q_H für den Desolventierungsprozess der Polymerlösung notwendig, da die Siedetemperatur T_{sied} im Vergleich zu reinem Diethylcarbonat ansteigt.

n-Amylacetat-Polyethylen In Abb. 5.4 sind die Dampfdruckkurven des Systems n-Amylacetat-Polyethylen dargestellt. Ein Vergleich mit Literaturwerten nach [170] in Abb. 5.4a zeigt erneut

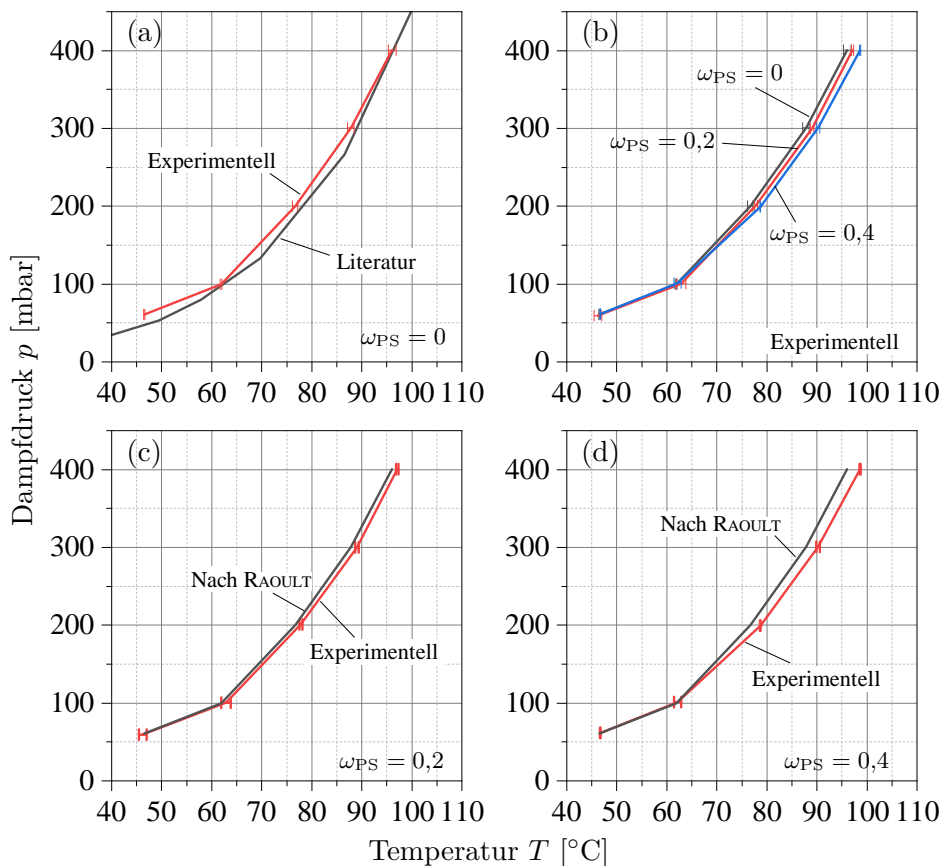


Abbildung 5.3: Dampfdruckkurven Diethylcarbonat-Polystyrol: (a) Gegenüberstellung der experimentellen Daten des reinen Lösemittels ($\omega_{\text{PS}} = 0$) mit Literaturwerten nach [91]. (b) Experimentelle Daten für $\omega_{\text{PS}} = 0, 0,2$ und $0,4$. (c)/(d) Gegenüberstellung der experimentellen Daten für $\omega_{\text{PS}} = 0,2$ bzw. $\omega_{\text{PS}} = 0,4$ mit denen einer idealen Lösung nach dem Gesetz von RAOULT.

eine gute Übereinstimmung. Die leichte Abweichung ist damit zu begründen, dass in der Literatur lediglich ANTOINE-Parameter verfügbar sind, die zwar eine gute Näherung, jedoch keine exakte Darstellung einer vollständigen Dampfdruckkurve zulassen. Die relative Betrachtung des gemessenen Dampfdrucks bei unterschiedlichen Anteilen an gelöstem Polyethylen zeigt Abb. 5.4b. Auffällig ist, dass bei diesem System alle Kurven exakt aufeinander liegen und der Polymeranteil ω_{PE} demnach keinen Einfluss auf das Phasengleichgewicht auszuüben scheint.

Zur Bewertung des idealen Verhaltens gemäß dem Gesetz von RAOULT werden die GPC-Messwerte aus Tab. 5.3 herangezogen. Aus diesen geht hervor, dass im Verlauf des Versuchs keine nennenswerte Veränderung der Molekülgröße zu berücksichtigen ist. Entsprechend wird für die Berechnung des Stoffmengenanteils ein konstanter Wert von $\bar{M}_{\omega, \text{PE}} = 106000 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$ verwendet. Für $\omega_{\text{PE}} = 0,2$ und $0,4$ ergeben sich für x_{PE} Werte von $0,0003$ bzw. $0,0008$, die erneut nur eine sehr geringe rechnerische Dampfdruckerniedrigung bewirken. Die zugehörigen Dampfdruckkurven sind gemeinsam mit den experimentellen Verläufen in Abb. 5.4c und d dargestellt. Da die Kurven deckungsgleich verlaufen, lassen die aufgetragenen Werte die Interpretation eines idealen

Verhaltens im betrachteten Konzentrations- und Temperaturbereich zu.

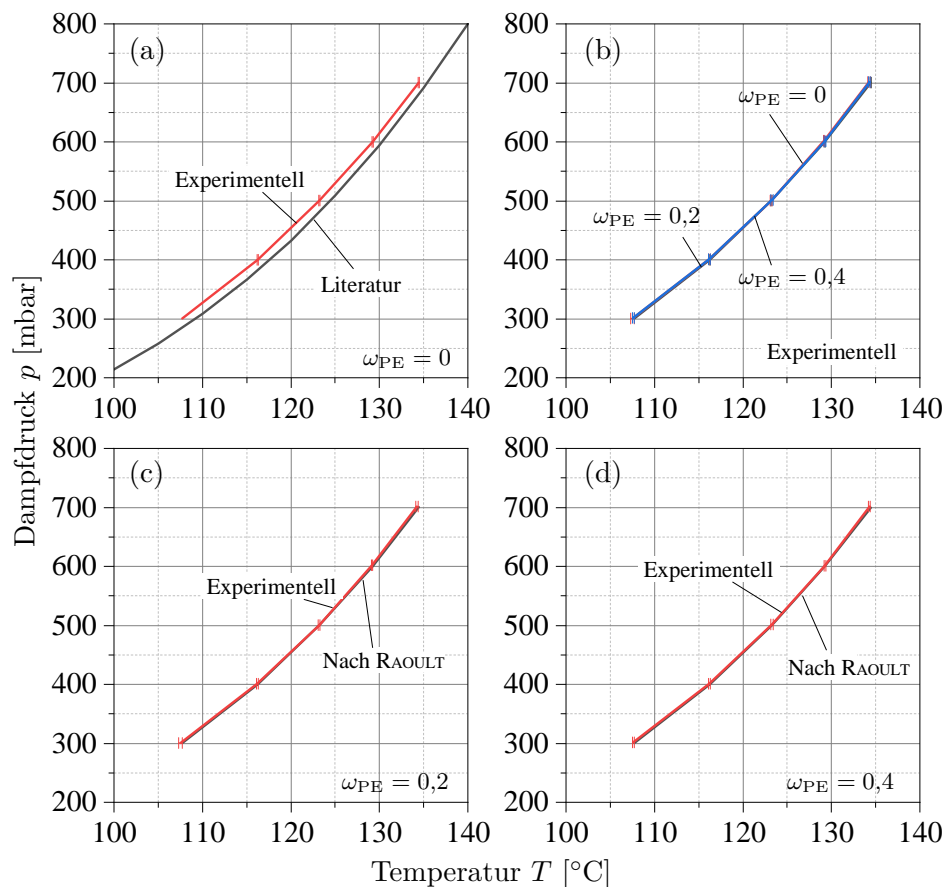


Abbildung 5.4: Dampfdruckkurven n-Amylacetat-Polyethylen: (a) Gegenüberstellung der experimentellen Daten des reinen Lösemittels ($\omega_{PE} = 0$) mit Literaturwerten nach [170]. (b) Experimentelle Daten für $\omega_{PE} = 0, 0,2$ und $0,4$. (c)/(d) Gegenüberstellung der experimentellen Daten für $\omega_{PE} = 0,2$ bzw. $\omega_{PE} = 0,4$ mit denen einer idealen Lösung nach dem Gesetz von RAOULT.

p-Cymol-Polyethylen Die Dampfdruckkurven des vierten betrachteten Systems, p-Cymol-Polyethylen, zeigt Abb. 5.5. Zunächst werden die experimentellen Daten des reinen Lösemittels ($\omega_{PE} = 0$) mit denen verglichen, die in der Literatur [167, 168] angegeben sind. Dies ist in Abb. 5.5a grafisch dargestellt. Analog zum System p-Cymol-Polystyrol aus Abb. 5.2 ist eine leichte Abweichung zur Literatur bei niedrigen Temperaturen zu beobachten, die oben bereits bewertet wurde. Beim Betrachten der empirisch ermittelten Kurvenverläufe der Polymerlösungen aus Abb. 5.5b ist eine eindeutige und signifikante Verschiebung der Kurve für $\omega_{PE} = 0,2$ über den gesamten Temperaturbereich zu verzeichnen. Eine weitere Dampfdruckerniedrigung mit steigendem Polymeranteil ($\omega_{PE} = 0,4$) ist nur bei höheren Temperaturen und Drücken signifikant feststellbar. Eine Gegenüberstellung mit den berechneten Dampfdruckkurven mithilfe des RAOULT'schen Gesetzes für ideale Lösungen ist in Abb. 5.5c und d dargestellt.

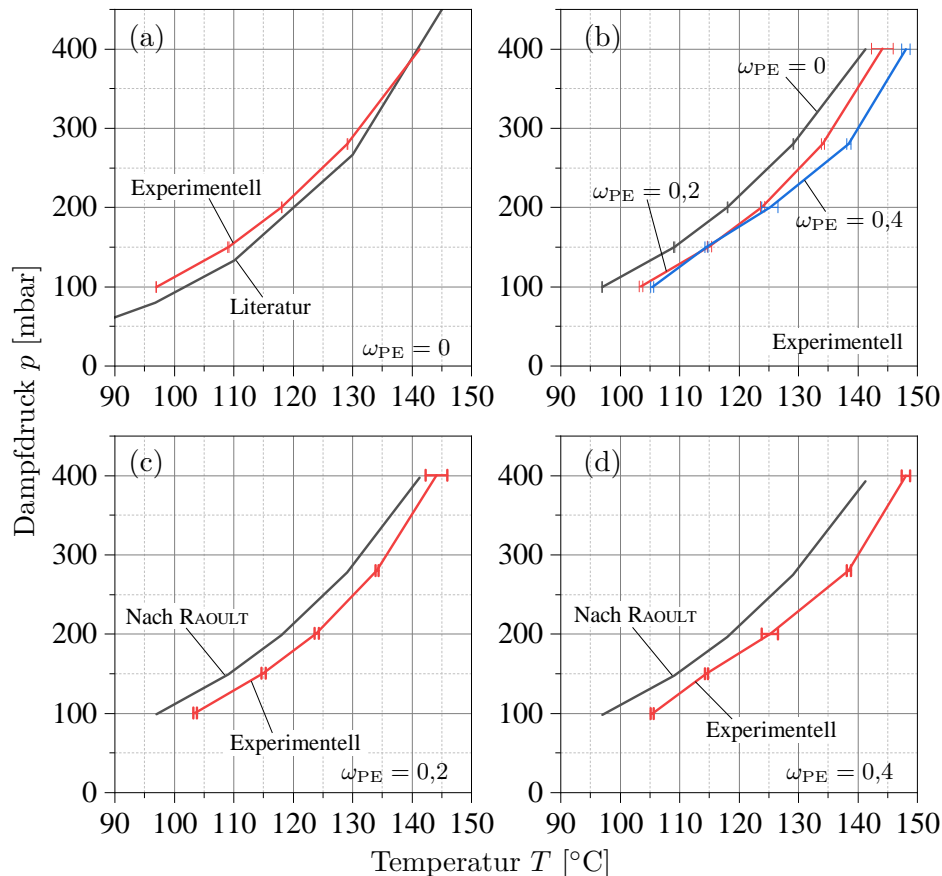


Abbildung 5.5: Dampfdruckkurven p-Cymol-Polyethylen: (a) Gegenüberstellung der experimentellen Daten des reinen Lösemittels ($\omega_{\text{PE}} = 0$) mit Literaturwerten nach [167, 168]. (b) Experimentelle Daten für $\omega_{\text{PE}} = 0, 0,2$ und $0,4$. (c)/(d) Gegenüberstellung der experimentellen Daten für $\omega_{\text{PE}} = 0,2$ bzw. $\omega_{\text{PE}} = 0,4$ mit denen einer idealen Lösung nach dem Gesetz von RAOULT.

Da gemäß Tab. 5.3 die Molekülgröße des Polyethylens auch bei diesem System über die Versuchsdauer als konstant angesehen werden kann, ergeben sich Stoffmengenanteile x_{PE} von 0,0003 für $\omega_{\text{PE}} = 0,2$ und 0,0009 für $\omega_{\text{PE}} = 0,4$. Die beiden gemessenen Kurven weisen auf eine Dampfdruckerniedrigung hin, die stärker auszufallen scheint, als für eine ideale Lösung berechnet wurde. Es wird in beiden Fällen eine statistische Signifikanz festgestellt, womit für diese Polymerkonzentration im betrachteten Temperaturbereich eine eindeutige negative Abweichung vom idealen Verhalten interpretiert werden kann. Wie bereits bei den Systemen p-Cymol-Polystyrol und Diethylcarbonat-Polystyrol hätte dies für sich genommen einen höheren energetischen Bedarf bei der Polymerentgasung zur Folge, da sich die Siedetemperatur T_{sied} in Relation zu reinem p-Cymol zu höheren Werten verschiebt.

5.2.2 Rechnerische Auswertung

Im Folgenden werden die modellbildenden Ansätze nach Kap. 2.4 herangezogen. Zur Evaluierung der jeweiligen Methode werden die berechneten Aktivitätskoeffizienten γ_L den experimentellen Daten aus dem vorhergegangenen Abschnitt gegenübergestellt.

UNIFAC Das Vorgehen bei der Anwendung des UNIFAC-Modells ist in Kap. 2.4.2 beschrieben. Die Grundlage der Berechnungen wird, neben der Kenntnis der chemischen Struktur der beteiligten Stoffe, durch deren Stoffmengenanteile dargestellt. Erstere beinhaltet u.a. die Art der beteiligten Strukturgruppen, Letztere bestimmen die jeweilige Anzahl. In vorliegender Arbeit wird die Einteilung gemäß [111] in Kombinationen möglichst großer Strukturgruppen durchgeführt. Im Falle des Polystyrols müssen zwei Fälle unterschieden werden, da sich - wie in vorhergegangenen Abschnitten beschrieben - die Molekülmasse $\overline{M}_{\omega,PS}$ für die beiden betrachteten Polymer-Lösemittel-Systeme unterscheidet. Im System p-Cymol-Polystyrol wird mit $\overline{M}_{\omega,PS} = 225912 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$ kalkuliert. Für das System Diethylcarbonat-Polystyrol gilt $\overline{M}_{\omega,PS} = 193915 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$ (arithmetisches Mittel aus Ausgangs- und Endwert). Für letzteres System werden in den folgenden Ausführungen die Werte in Klammern angegeben. Da ein Monomer des Polystyrols eine Masse von $104,15 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$ besitzt, ergeben sich 2170 (1863) Wiederholeinheiten. Außerdem ist ein Polystyrol-Molekül unverzweigt und weist demnach fünf ACH-Gruppen, eine CH_2 - und eine ACCH-Gruppe auf. Die molare Masse eines Polyethylen-Monomers beträgt $28,05 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$, womit sich für die ermittelte Molekülmasse von $\overline{M}_{\omega,PE} = 106000 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$ eine Anzahl von 3743 solcher Einheiten ergibt. Nach [150] liegen für LDPE innerhalb von 100 Kohlenstoffatomen durchschnittlich 20 bis 40 Verzweigungen vor. Da ein Polyethylen-Monomer zwei Kohlenstoffatome besitzt, werden 30 Verzweigungen pro 50 Kohlenstoffatome definiert. In vorliegendem Fall ergeben sich also $\frac{3743}{50} \cdot 30 = 2246$ Verzweigungen mit der Strukturgruppe CH. Ferner wird angenommen, dass diese Verzweigungen im Verhältnis 1:1 von Haupt- zu Nebenkettverzweigungen auftreten. Da Letztere eine abschließende CH_3 -Verbindung besitzen und die Hauptpolymerkette außerdem noch zwei solcher Gruppen an dessen beiden Enden enthält, kann von $\frac{2246}{2} + 2 = 1125$ CH_3 -Strukturgruppen im betrachteten Makromolekül ausgegangen werden. Entsprechend weisen die verbleibenden $2 \cdot 3743 - 2246 - 1125 = 4115$ Kohlenstoffatome eine CH_2 -Struktur auf. In Tab. 5.4 sind die Art und Anzahl N der Strukturgruppen der betrachteten Polymere und Lösemittel zusammenfassend dargestellt. Eine detaillierte Auflistung aller erforderlichen Rechenschritte am Beispiel einer 20 %-igen n-Amylacetat-Polyethylen-Lösung ist in Anhang A.3 aufgeführt. Für die beiden Polymerkonzentrationen $\omega_P = 0,2$ und $0,4$ sind in Tab. 5.5 die für die vier untersuchten Polymer-Lösemittel-Systeme relevanten Parameter zusammengestellt. Als Bezugstemperatur wurde die mittlere Temperatur des betrachteten Bereichs der Dampfdruckkurven aus Kap. 5.2.1 gewählt. Es zeigt sich jedoch anhand des Rechenwegs, dass die Temperatur nur einen geringen Einfluss auf das Endergebnis ausübt. Bei einer Temperaturänderung von 20 K verändert sich i.d.R. die vierte Nachkommastelle des Aktivitätskoeffizienten. Wie auch bei der Anwendung des RAULT'schen Gesetzes beeinflusst in erster Linie der Stoffmengenanteil x_P des Polymers den Wert für γ_L^{UNIFAC} . Für Moleküle, die eine schlecht zu definierende molare Masse besitzen, wird nach [109] empfohlen, anstelle des Stoffmengenanteils x_P den Massenanteil ω_P für die Berechnung nach UNIFAC zu

Tabelle 5.4: Strukturgruppen gemäß [111] zur Bestimmung des Aktivitätskoeffizienten nach UNIFAC. Die Anzahl N wurde auf ganze Zahlen gerundet. Die in Klammern angegebenen Werte stehen für das System Diethylcarbonat-Polystyrol.

Bezeichnung	Strukturgruppen	N pro Molekül
Polystyrol	CH ₂	2170(1863)
	ACH	10850(9315)
	ACCH	2170(1863)
Polyethylen	CH ₃	1125
	CH ₂	4115
	CH	2246
p-Cymol	CH ₃	2
	ACH	4
	ACCH ₃	1
	ACCH	1
Diethylcarbonat	CH ₃	2
	CH ₂	1
	CH ₂ O	1
	COO	1
n-Amylacetat	CH ₃	1
	CH ₂	4
	CH ₃ COO	1

verwenden. Diese Vorgehensweise wurde vergleichend ebenfalls in einer weiteren Berechnungsreihe angewendet. Der Vollständigkeit halber wurden außerdem die Rechenschritte in einer dritten Berechnungsreihe unter der Annahme durchgeführt, dass eine Wiederholeinheit der Polymerkette einem vollständigem Polymermolekül entspricht. In Abb. 5.6 sind die entsprechenden Kurvenverläufe der Aktivitätskoeffizienten γ_L^{UNIFAC} in Abhängigkeit des Massenanteils an gelöstem Polymer für die vier Polymer-Lösemittel-Systeme dargestellt. Dabei werden die Werte, die durch den Stoffmengenanteil x_P ermittelt werden, durch die schwarze Linie repräsentiert. Die Aktivitätskoeffizienten, die mithilfe der genannten alternativen Rechenwege bestimmt wurden, sind rot (Einsatz des Stoffmengenanteils auf Basis einer Wiederholeinheit; $\gamma_L^{\text{UNIFAC}^*}$) bzw. blau (Einsatz des Massenanteils; $\gamma_L^{\text{UNIFAC}^{**}}$) dargestellt.

Wie aus Abb. 5.6 ersichtlich ist, führen die oben erwähnten drei Ansätze, die den Polymeranteil in unterschiedlicher Weise in die Berechnung einfließen lassen, zu stark divergenten Verläufen der Aktivitätskoeffizienten. Die ermittelten Werte für γ_L^{UNIFAC} als Funktion von ω_P , die nach dem ursprünglichen Modell nach [111] den tatsächlichen Stoffmengenanteil berücksichtigen, zeigen für alle vier Polymer-Lösemittel-Systeme eine ähnliche Entwicklung. Die Kurve weist stets ein rechts-gekrümmtes Verhalten auf, wobei die beiden Grenzwerte für $\gamma_L^{\text{UNIFAC}}(0) = 1$ und $\gamma_L^{\text{UNIFAC}}(1) = 0$ in Einklang mit den Erwartungen liegen. Anders ausgedrückt: solange kein Polymer gelöst ist, also $\omega_P = 0$, besitzt das reine Lösemittel per Definition ausschließlich dessen Dampfdruck p_L . Da das Polymer einen vernachlässigbaren Dampfdruck aufweist, gilt bei $\omega_P = 1$

Tabelle 5.5: Parameterübersicht zur Bestimmung des Aktivitätskoeffizienten nach UNIFAC.

Parameter	p-Cymol-Polystyrol		Diethylcarbonat-Polystyrol		n-Amylacetat-Polyethylen		p-Cymol-Polyethylen	
T [°C]	110	110	80	80	130	130	110	110
ω_L [-]	0,8	0,6	0,8	0,6	0,8	0,6	0,8	0,6
ω_P [-]	0,2	0,4	0,2	0,4	0,2	0,4	0,2	0,4
x_L [-]	0,9999	0,9996	0,9999	0,9997	0,9997	0,9992	0,9997	0,9991
x_P [-]	0,0001	0,0004	0,0001	0,0004	0,0003	0,0008	0,0003	0,0009
r_L [-]	6,0058	6,0058	4,7749	4,7749	5,5018	5,5018	6,0058	6,0058
r_P^1 [-]	8991,1	8991,1	7718,2	7718,2	4793,1	4793,1	4793,1	4793,1
q_L [-]	4,6120	4,6120	4,2160	4,2160	4,7360	4,7360	4,6120	4,6120
q_P^1 [-]	6267,6	6267,6	5380,3	5380,3	3688,5	3688,5	3688,5	3688,5
ϕ_L [-]	0,8181	0,6279	0,8025	0,6038	0,7874	0,5814	0,7968	0,5952
ϕ_P [-]	0,1819	0,3721	0,1975	0,3962	0,2126	0,4186	0,2032	0,4048
θ_L [-]	0,8321	0,6502	0,8373	0,6587	0,8055	0,6084	0,7964	0,5947
θ_P [-]	0,1679	0,3498	0,1627	0,3413	0,1945	0,3916	0,2036	0,4053
l_L [-]	1,9632	1,9632	-0,9804	-0,9804	-0,6728	-0,6728	1,9632	1,9632
l_P^1 [-]	4627,5	4627,5	3972,5	3972,5	730,58	731,58	730,58	730,58
γ_L^C [-]	-0,0156	-0,0792	-0,0038	-0,0305	-0,0203	-0,0994	-0,0239	-0,1137
γ_L^R [-]	0,0005	0,0023	0,0855	0,1836	0,0192	0,0801	0,0046	0,0201
γ_L^{UNIFAC} [-]	0,9851	0,9259	1,0851	1,1654	0,9990	0,9809	0,9809	0,9107

¹ Aus Gründen der Übersichtlichkeit gerundet auf fünf signifikante Stellen.

im Umkehrschluss, dass der Dampfdruck den Wert Null einnimmt. In Summe sind die schwarz dargestellten Verläufe aus thermodynamischer Sicht plausibel. Im Vergleich dazu erscheinen die blauen und roten Kurvenverläufe nicht plausibel: Auffällig ist, dass v.a. die Anwendung des Massenanteils anstelle der Stoffmenge dazu führt, dass die eben beschriebene Grenzwertbetrachtung für alle vier Systeme nicht erfüllt wird. Eine weitere Interpretation der Kurvenverläufe wird damit hinfällig. Bei der Anwendung des Stoffmengenanteils auf Basis einer Wiederholeinheit sind die Grenzwerte für $\gamma_L^{\text{UNIFAC}^*}(0) = 1$ zwar plausibel, die Werte $\gamma_L^{\text{UNIFAC}^*}(1)$ jedoch aus thermodynamischer Sicht nicht für alle betrachteten Systeme logisch. Dass die Kurven einen links-gekrümmten Verlauf aufweisen, wird als Folge des vermeintlich deutlich stärkeren Einflusses des Polymers aufgefasst. V.a. in den Polyethylen-Systemen besitzt in dieser Betrachtung das Lösemittel eine erheblich höhere molare Masse als das Polymer, womit auch diese Berechnungsgrundlage für weitere Interpretation in vorliegender Arbeit disqualifiziert wird. Der direkte Vergleich zwischen experimentellen Daten und berechneten Werten mithilfe des UNIFAC-Modells wird im Folgenden also ausschließlich anhand der Aktivitätskoeffizienten durchgeführt, die mithilfe des Stoffmengenanteils x_P nach [111] ermittelt wurden und in Tab. 5.5 aufgeführt sind.

Gemäß den Ausführungen im vorhergegangenen Abschnitt wird für das System p-Cymol-Polystyrol für $\omega_{PS} = 0,2$ eine eindeutig negative Abweichung vom idealen Verhalten anhand der experimentell ermittelten Daten festgestellt. Dieselbe Interpretation lässt der berechnete Wert von $\gamma_L^{\text{UNIFAC}} = 0,9851 < 1$ übereinstimmend zu. Im Falle von $\omega_{PS} = 0,4$ wird mit 0,9259 eben-

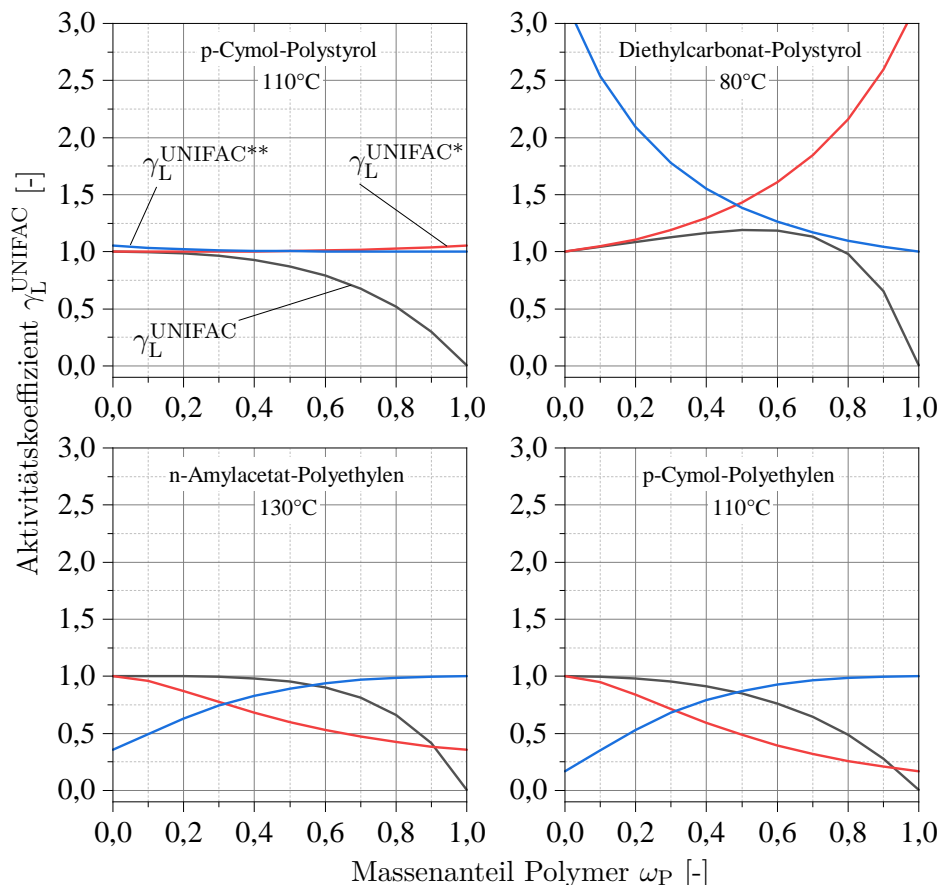


Abbildung 5.6: Nach der UNIFAC-Methode berechneter Aktivitätskoeffizient des Lösemittels in Abhängigkeit des Polymer-Lösemittel-Systems und des Massenanteils des gelösten Polymers. γ_L^{UNIFAC} repräsentiert die Berechnung auf Basis der Stoffmengenanteile (schwarze Linie). $\gamma_L^{\text{UNIFAC}*}$ repräsentiert die berechneten Werte auf Basis der Stoffmengenanteile, beruhend auf der Annahme, dass eine Wiederholeinheit einem vollständigen Polymermolekül entspricht (rote Linie). Der Einsatz der Massenanteile anstelle der Stoffmenge wird mit $\gamma_L^{\text{UNIFAC}**}$ bezeichnet (blaue Linie).

falls ein Aktivitätskoeffizient kleiner Eins berechnet, was auf eine negative Abweichung vom idealen Verhalten hindeutet und mithilfe der experimentellen Daten bestätigt werden kann. Für das System Diethylcarbonat-Polystyrol werden mithilfe des UNIFAC-Modells für beide Polymerkonzentrationen Aktivitätskoeffizienten mit einem Wert größer Eins (1,0851 und 1,1654) ermittelt. Da der Dampfdruck einer Polymerlösung per Definition nicht höher sein kann als der des reinen Lösemittels, lässt ein Aktivitätskoeffizient, der einen Wert oberhalb von Eins besitzt, die Interpretation eines weitgehend idealen Verhaltens zu. Dies lässt sich im Falle von Diethylcarbonat-Polystyrol jedoch weder für $\omega_{\text{PS}} = 0,2$ noch für $\omega_{\text{PS}} = 0,4$ bestätigen, da in beiden Fällen eine negative Abweichung des idealen Verhaltens beobachtet wird. Das System n-Amylacetat-Polyethylen zeigt für $\omega_{\text{PE}} = 0,2$ eine gute qualitative Übereinstimmung mit den experimentellen Daten. Das ideale Verhalten kann anhand der berechneten Werte für γ_L^{UNIFAC} mit $0,9990 \approx 1$ bestätigt werden. Das experimentell ermittelte ideale Verhalten bei einem Polymeranteil von $\omega_{\text{PE}} = 0,4$ wird hingegen mithilfe der UNIFAC-Methode und einem berechne-

ten Aktivitätskoeffizienten von $0,9809 < 1$ nicht abgebildet. Beim System p-Cymol-Polyethylen deckt sich die beobachtete negative Abweichung vom idealen Verhalten der Polymerlösung bei $\omega_{PE} = 0,2$ mit $\gamma_L^{\text{UNIFAC}} = 0,9809 < 1$. Ebenso ist die negative Abweichung bei $\omega_{PE} = 0,4$ in gutem Einklang mit $\gamma_L^{\text{UNIFAC}} = 0,9104 < 1$.

Die beschriebenen Ergebnisse des UNIFAC-Modells und deren Vergleich mit den experimentellen Daten zeigen, dass mithilfe dieses Ansatzes eine Aussage über die Verschiebung des Dampf-Flüssigkeit-Gleichgewichts einer definierten Polymerlösung grundsätzlich möglich ist. Allerdings gilt dies in Bezug auf die vorliegenden Ergebnisse nur für qualitative Bewertungen mit einer Übereinstimmung von $\frac{5}{8} = 62,5\%$. Der in [109] berichteten Schwachstelle des Modells, dass die Stoffmengenanteile des Polymers schlecht definiert sind, konnte durch GPC-Messungen der Substanzen und Verwendung der realen molaren Masse entgegengewirkt werden. Es treten jedoch v.a. bei den Polyethylen-Messungen verhältnismäßig hohe Werte für den Polydispersitätsindex auf, was wiederum für eine relativ breite Verteilung der Molmasse spricht. Eine weitere kritisch zu betrachtende Einflussgröße ist die Unterteilung der Moleküle in Strukturgruppen. Die Empfehlung nach [111], die besagt, dass möglichst große Gruppen definiert werden sollten, wird von [118] insofern kritisiert, als dass auch die Positionen der Strukturgruppen innerhalb des Moleküls berücksichtigt werden müssen. Dies wäre insbesondere bei der Betrachtung von unterschiedlichen Isomeren eines Lösemittels von Bedeutung, da in diesem Fall die Wechselwirkungen zu Polymermolekülen je nach Isomer unterschiedlich ausfallen können, auch wenn die Strukturgruppen identisch sind. Wie in Kap. 2.4.2 beschrieben, sind diverse Erweiterungen des UNIFAC-Modells in den letzten Jahren entwickelt worden. Nach [114] sei das ursprüngliche Modell v.a. für niedermolekulare Gemische ein vielfach bewährtes Instrument zur Berechnung des Aktivitätskoeffizienten, nach [115] jedoch für Polymerlösungen oft nicht zuverlässig genug. Die Erweiterung des Modells um das sog. freie Volumen (UNIFAC-FV-Modell) kann nach [121] eine bessere Abschätzung des Dampf-Flüssigkeit-Gleichgewichts von Polymer-Lösemittel-Systemen ermöglichen. Dies ist jedoch mit einem deutlich höheren Rechenaufwand verbunden und bedarf der Kenntnis über teilweise nicht frei-zugängliche stoffspezifische Rechenparameter [109]. Mittlerweile werden für diese Art der Berechnungen kommerzielle Software-Produkte eingesetzt (zu erwerben beispielsweise bei der DDBST Dortmund Data Bank Software & Separation Technology GmbH).

FLORY-HUGGINS Die quantitative Abschätzung des Aktivitätskoeffizienten eines Lösemittels für eine definierte Polymerlösung kann auch mithilfe der FLORY-HUGGINS-Beziehung gemäß Gl. (2.33) erfolgen. Im Vergleich zum UNIFAC-Modell verläuft die Berechnung weniger komplex. Eine exemplarische Beschreibung des Rechenwegs ist in Anhang A.3 aufgeführt. Analog zum vorherigen Abschnitt sind in Tab. 5.6 die relevanten Parameter zur Anwendung der FLORY-HUGGINS-Berechnung auf die betrachteten Polymer-Lösemittel-Systeme für $\omega_P = 0,2$ und $0,4$ dargestellt. Da die Bezugstemperatur lediglich für die Berechnung des FLORY-Parameters χ_{PL} verwendet wird, besitzt diese einen zu T^{-1} proportionalen und damit im betrachteten Temperaturbereich vernachlässigbaren Einfluss. Wie auch bei der Auswertung des UNIFAC-Modells werden deshalb feste Bezugstemperaturen gemäß der experimentell ermittelten Dampfdruckkurven aus Kap. 5.2.1 verwendet. Sämtliche Stoffdaten der Lösemittel wurden [167] entnommen.

Tabelle 5.6: Parameterübersicht zur Bestimmung des Aktivitätskoeffizienten nach FLORY-HUGGINS.

Parameter	p-Cymol-Polystyrol		Diethylcarbonat-Polystyrol		n-Amylacetat-Polyethylen		p-Cymol-Polyethylen	
T [°C]	110	110	80	80	130	130	110	110
ω_L [-]	0,8	0,6	0,8	0,6	0,8	0,6	0,8	0,6
ω_P [-]	0,2	0,4	0,2	0,4	0,2	0,4	0,2	0,4
Φ_L [-]	0,8300	0,6468	0,8108	0,6164	0,8076	0,6116	0,8112	0,6170
Φ_P [-]	0,1699	0,3531	0,1891	0,3835	0,1923	0,3883	0,1887	0,3829
δ_L [$\sqrt{\text{MPa}}$]	16,5109	16,5109	16,7317	16,7317	17,2551	17,2551	16,5109	16,5109
δ_P [$\sqrt{\text{MPa}}$]	22,4904	22,4904	22,4904	22,4904	17,8131	17,8131	17,8131	17,8131
χ_{PL} [-]	1,6649	1,6649	1,2885	1,2885	0,0138	0,0138	0,0790	0,0790
γ_L^{FH} [-]	1,0322	1,1333	1,0259	1,0934	0,9794	0,9037	0,9825	0,9155

Der Verlauf der Aktivitätskoeffizienten γ_L^{FH} in Abhängigkeit der Polymerkonzentration ω_P der vier betrachteten Polymer-Lösemittel-Systeme ist in Abb. 5.7 dargestellt. Die qualitative Interpretation des Kurvenverlaufs lässt Ähnlichkeiten zu den Berechnungen nach UNIFAC (vgl. Abb. 5.6) in Bezug auf Kurvenform und Krümmungsverhalten zu. Die Grenzwertbetrachtungen für $\gamma_L^{\text{FH}}(0) = 1$ und $\gamma_L^{\text{FH}}(1) = 0$ gemäß den oben genannten Ausführungen sind erfüllt. Für das System p-Cymol-Polystyrol werden für beide Polymerkonzentrationen Werte größer Eins (1,0322 und 1,1333) ermittelt. Somit ist für dieses System eine Diskrepanz zum UNIFAC-Modell festzustellen. Für das System Diethylcarbonat-Polystyrol werden wie beim UNIFAC-Modell stets Werte für $\gamma_L^{\text{FH}} > 1$ berechnet (1,0259 und 1,0934), was für beide Polymerkonzentrationen nicht in Einklang mit den experimentellen Beobachtungen steht. Bei der Betrachtung des Systems n-Amylacetat-Polyethylen stimmt der berechnete Aktivitätskoeffizient nicht mit dem idealen Kurvenverlauf bei $\omega_{PE} = 0,2$ überein. Es wird ein korrespondierender Wert von $\gamma_L^{\text{FH}} = 0,9794 < 1$ ermittelt. Für das System mit $\omega_{PE} = 0,4$, das - basierend auf den experimentellen Daten - ebenfalls ein ideales Verhalten aufweist, deckt sich der berechnete Aktivitätskoeffizient mit einem Wert von 0,9155 nicht mit dieser Beobachtung. Für das System p-Cymol-Polyethylen stimmen

die mithilfe des FLORY-HUGGINS-Modell berechneten Werte für γ_L^{FH} qualitativ gut mit dem experimentell ermittelten Verhalten überein. Für $\omega_{\text{PE}} = 0,2$ wird eine negative Abweichung vom idealen Verhalten beobachtet, das mit $\gamma_L^{\text{FH}} = 0,9825 < 1$ in Einklang steht. Bei der 40%igen Polyethylen-p-Cymol-Lösung ergibt sich ebenfalls eine negative Abweichung vom idealen Verhalten und ein berechneter Aktivitätskoeffizient von 0,9155. Auch hier wird eine gute Übereinstimmung beobachtet.

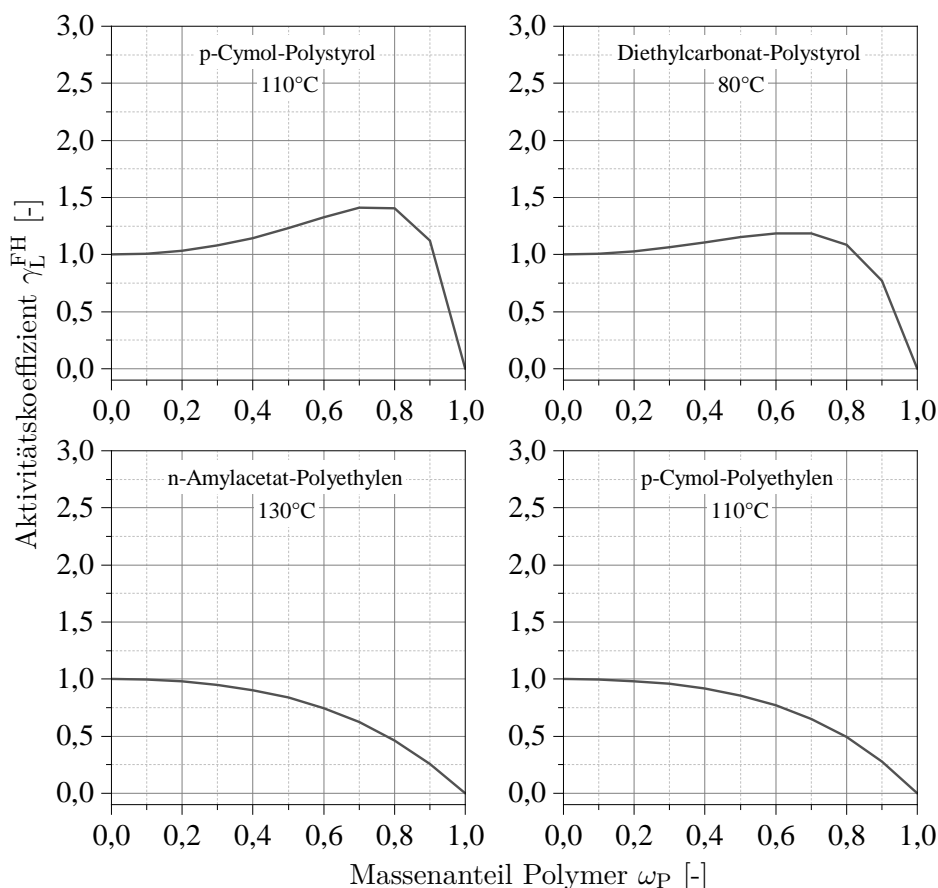


Abbildung 5.7: Nach der FLORY-HUGGINS-Methode berechneter Aktivitätskoeffizient des Lösemittels in Abhängigkeit des Massenanteils des gelösten Polymers.

Ähnlich wie bei der Evaluierung der UNIFAC-Methode und deren Vergleich mit experimentellen Daten, lässt sich zunächst keine allgemeingültige Aussage über die Zuverlässigkeit des FLORY-HUGGINS-Modells anstellen. Die Übereinstimmung von berechneten Werten mit den Verläufen der gemessenen Dampfdruckkurven liegt lediglich bei $\frac{2}{8} = 25\%$, wobei Aktivitätskoeffizienten einer realen Polymerlösung nach [108] konsequent Werte kleiner Eins besitzen müssten. Dies wird jedoch mithilfe der diskutierten Dampfdruckkurven in einigen Fällen weder bestätigt noch widerlegt. Nach [128] weist das FLORY-HUGGINS-Modell diverse Schwachstellen auf, weshalb mit dieser Berechnungsgrundlage, wenn überhaupt, nur eine qualitative Aussage über das Dampf-Flüssigkeit-Gleichgewicht von Polymerlösungen möglich ist. So ist beispielsweise der FLORY-Parameter χ_{PL} per Definition unabhängig von der Polymerkonzentration der Lösung. Aus ex-

perimentellen Daten nach [171] geht jedoch hervor, dass χ_{PL} mit höheren Polymerkonzentrationen höhere Werte annimmt und somit die Bewertung der intermolekularen Wechselwirkungen verfälscht werden kann. Außerdem ist χ_{PL} gemäß Gl. (2.34) von den Löslichkeitsparametern abhängig. Da Letztere jedoch v.a. für Polymere entweder nicht vollständig erfassbar oder in der Literatur voneinander abweichend aufgeführt sind, ergeben sich weitere Unsicherheiten in der Berechnung [135]. Nach [120] wird außerdem die geringe Temperaturempfindlichkeit des FLO-RY-Parameters kritisch bewertet und die Proportionalität als deutlich komplexer als zu T^{-1} beschrieben. Nach dieser Vorstellung wird empfohlen, die Genauigkeit durch die Aufspaltung von χ_{PL} in einen enthalpischen und einen entropischen Anteil zu erhöhen. Da das Exzessvolumen der Mischung in diesem Modell vernachlässigt wird, wird darüber hinaus dessen Einfluss auf das Phasenverhalten nicht erfasst [129, 109]. Dies steht jedoch im Widerspruch mit empirischen Messungen nach [128], die sowohl positive als auch negative Volumenänderungen der Mischung aufweisen. Wie erwähnt, basiert die FLO-RY-HUGGINS-Theorie auf statistischen Überlegungen, welche die Besetzungswahrscheinlichkeit in einem hypothetischen Gitter beschreiben. Da in der Realität die Zugangsmöglichkeit zu freien Gitterplätzen nicht für alle beteiligten Moleküle identisch ist, besteht nach [129] die Gefahr, dass zu hohe Werte für die Mischungsentropie ΔS_{PL} angenommen werden. Den Schwächen dieses Modells lässt sich jedoch die im Vergleich zur UNIFAC-Methode deutlich einfachere Handhabung und weniger komplexe Rechenoperation gegenüberstellen.

HANSEN Löslichkeitsparameter Um ein weniger komplizierteres Modell zur qualitativen Vorhersage des Dampf-Flüssigkeit-Gleichgewichts von Polymerlösungen zu evaluieren, werden in diesem Abschnitt die HANSEN Löslichkeitsparameter δ_{i-j} betrachtet. Wie in Kap. 2.4.4 beschrieben, lassen sich über die Löslichkeitsparameter die kohäsiven Eigenschaften von Lösemitteln und Polymeren beschreiben. Anders als die Modelle nach UNIFAC und FLO-RY-HUGGINS behandelt dieses Modell in erster Linie Fragestellungen zum Löslichkeitsverhalten zweier Stoffe. Um mithilfe dieses simplen Ansatzes eine Aussage zum Dampfdruckverhalten von Polymerlösungen anzustellen, wird ein Ausdruck formuliert, der die Anziehungskräfte zwischen den Lösemittelmolekülen untereinander mit den Anziehungskräften zwischen Lösemittel- und Polymermolekülen ins Verhältnis setzt. Es wird die Annahme getroffen, dass der Abschnitt der Polymerkette, welcher mit dem Lösemittelmolekül wechselwirkt, das selbe molare Volumen wie Letzteres besitzt. Unter Verwendung der Kohäsionsenergie $\epsilon_{\text{K},i-j}$, der HANSEN-Löslichkeitsparameter und Gl. (2.36) könnte ein solcher Ausdruck proportional zum Aktivitätskoeffizienten wie folgt dargestellt werden:

$$\gamma_{\text{L}}^{\text{HSP}} \propto \frac{\epsilon_{\text{K},\text{L-L}}}{\epsilon_{\text{K},\text{L-P}}} \approx \frac{\delta_{\text{L-L}}^2}{\delta_{\text{L-P}}^2}. \quad (5.4)$$

Für die betrachteten Systeme ergeben sich somit qualitative Aktivitätskoeffizienten $\gamma_{\text{L}}^{\text{HSP}}$ gemäß Tab. 5.7. Die verwendeten Löslichkeitsparameter sind in [132] und [172] aufgeführt.

Tabelle 5.7: Abschätzung des Aktivitätskoeffizienten mithilfe der HANSEN Löslichkeitsparameter [132, 172].

Parameter	p-Cymol-Polystyrol	Diethylcarbonat-Polystyrol	n-Amylacetat-Polyethylen	p-Cymol-Polyethylen
δ_{L-L}^2 [MPa]	272,61	279,95	297,74	272,61
δ_{L-P}^2 [MPa]	354,93	373,22	302,02	272,49
γ_L^{HSP} [-]	0,7681	0,7501	0,9858	1,0004

Bei dieser stark vereinfachten Herangehensweise gemäß Gl. (5.4) ist klar ersichtlich, dass kein Einfluss der Polymerkonzentration berücksichtigt wird. Ein Vergleich mit den experimentell ermittelten Daten ist aus diesem Grund nur eingeschränkt möglich. Bei der Betrachtung der vier Polymer-Lösemittel-Systeme finden sich qualitative Übereinstimmungen bei den Systemen p-Cymol-Polystyrol und Diethylcarbonat-Polystyrol (negative Abweichungen vom idealen Verhalten), was einer Quote von lediglich 50% entspricht. Auch hierfür könnten, zusätzlich zur unberücksichtigten Polymerkonzentration, die bereits erwähnten Abweichungen bei den in der Literatur aufgeführten Löslichkeitsparametern der Polymere als mögliche Erklärung herangezogen werden. Trotz der unbefriedigenden Ergebnisse soll das hier aufgestellte Modell nach Gl. (5.4) als grundlegender Ansatz verstanden werden, der mithilfe von experimentellen Auswertungen von weiteren Polymer-Lösemittel-Systemen evaluiert, weiterentwickelt oder als Instrument zu vorliegender Fragestellung ausgeschlossen werden kann. Für eine Disqualifizierung dieser Methode reichen die vorhandenen Daten nicht aus.

Tab. 5.8 zeigt zusammenfassend die Evaluierung der drei beschriebenen Modelle UNIFAC, FLORY-HUGGINS (FH) und HANSEN Löslichkeitsparameter (HSP) mithilfe der experimentellen Beobachtungen als qualitative Übersicht.

Tabelle 5.8: Zusammenfassung der Gegenüberstellung der drei numerischen Modelle mit den experimentellen Daten.

Parameter	p-Cymol-Polystyrol		Diethylcarbonat-Polystyrol		n-Amylacetat-Polyethylen		p-Cymol-Polyethylen	
ω_L [-]	0,8	0,6	0,8	0,6	0,8	0,6	0,8	0,6
ω_P [-]	0,2	0,4	0,2	0,4	0,2	0,4	0,2	0,4
Abweichung ¹	neg.	neg.	neg.	neg.	id./pos.	id./pos.	neg.	neg.
UNIFAC	✓	✓	×	×	✓	×	✓	✓
FH	×	×	×	×	×	×	✓	✓
HSP	✓	✓	✓	✓	×	×	×	×

¹ Auswertung der experimentellen Daten gemäß Kap. 5.2.1. Bei uneinheitlichem Gesamttrend der Messwerte erfolgt die Bewertung anhand der Mehrzahl entsprechender Messpunkte.

Wie bereits erwähnt, lässt diese Auswertung keine Aussage zu, ob eines der Modelle den beiden anderen Ansätzen eindeutig überlegen ist oder nicht. Die ermittelten Daten stellen jedoch eine

hervorragende Grundlage dar, um in weiterführenden Arbeiten die in der Literatur aufgeführten Erweiterungen der jeweiligen Modelle vergleichend anzuwenden und somit das Verständnis der auftretenden Wechselwirkungen zu vertiefen. Die Durchführung von Messreihen mit weiteren Polymer-Lösemittel-Systemen auf Basis der vorliegenden Daten kann zusätzliche Erkenntnisse in Bezug auf die Reproduzierbarkeit der Modelle liefern. Nichtsdestotrotz sind die beschriebenen experimentellen Messdaten des Sättigungsdampfdrucks in Abhängigkeit des Polymer-Lösemittel-Systems, der Temperatur und der Massenanteile von essentieller Bedeutung für die Durchführung und Auswertung der Entspannungsverdampfung, deren Ergebnisse im nächsten Kapitel dieser Arbeit präsentiert werden.

5.3 Kontinuierliche Entspannungsverdampfung

In diesem Abschnitt erfolgt die Auswertung der durchgeführten Messreihen am Versuchsstand gemäß Prozessflussdiagramm in Abb. 4.2. Neben der Variation des Polymer-Lösemittel-Systems soll der Einfluss der Überhitzung ΔT und der Polymerkonzentration ω_P im Feed auf die kontinuierliche Entspannungsverdampfung evaluiert werden. Ergebnisse zu dieser Thematik, die bislang wissenschaftlich publiziert wurden, sind entweder rein qualitativer Natur [55, 57, 58, 69, 75], ungenügend präzise [64, 66, 83] oder führen die Versuchsparameter ohne Nennung entscheidender thermophysikalischer Stoffdaten auf [56, 73]. Aus diesem Grund wird in vorliegender Arbeit zunächst eine Beziehung auf thermodynamischer Ebene aufgestellt, um einen Vergleich zwischen Theorie und experimentellen Daten zu ermöglichen, welcher in den darauffolgenden Abschnitten evaluiert wird.

5.3.1 Entwicklung eines thermodynamischen Modells

Für die verfahrenstechnische Auslegung eines Prozesses zur Entspannungsverdampfung ist die Kenntnis und Vorhersagbarkeit der Massenanteile der Kopf- und Sumpfprodukte von zentraler Bedeutung. In [60] wird der Verdampfungsprozess bei der Entspannung von Polymerlösungen in Abhängigkeit von den flüchtigen Komponenten in drei Phasen eingeteilt:

1. „Freies Sieden“: Hohe Anteile an flüchtigen Bestandteilen führen zu einer geringen Viskosität, weshalb sich entstehende Blasen sehr schnell durch die Matrix an die Phasengrenze bewegen können. Die dabei auftretende konvektive Durchmischung sorgt zusätzlich für eine ständige Neuausbildung der Grenzfläche und des Konzentrationsgefälles.
2. „Blasenwachstum“: Bei mittleren Viskositätsbereichen ist die Blasenbildung und deren Wachstum geschwindigkeitsbestimmend und sorgt für eine Verlangsamung der Verdampfung.
3. „Diffusionskontrolle“: Ist der Anteil an flüchtigen Bestandteilen zu gering, so führt die erhöhte Viskosität dazu, dass entweder kaum neue Blasen entstehen oder diese nicht mehr an die Phasengrenze transportiert werden können.

Wie in Kap. 2.2 erläutert wurde, sind die zweite und dritte Phase bei einer statischen Verdampfung aufgrund fehlender erzwungener Konvektion nicht anzustreben. Aus diesem Grund wird der Prozess der Entspannungsverdampfung im Folgenden aus rein thermodynamischer Sicht betrachtet. Diffusionsvorgänge werden außer Acht gelassen. Unter dieser Prämisse kann die Berechnung der Sumpfzusammensetzung bei der Entspannungsverdampfung mithilfe der spezifischen Enthalpien von Dampf und Kondensat berechnet werden, deren Werte für gängige Stoffe tabelliert sind (z.B. Wasserdampf- und Sauerstoffdampf-Tafel) [173]. Für (organische) Lösemittel ist dieses Vorgehen aufgrund fehlender Stoffdaten meist nicht anwendbar. Aus dem Temperatur-Entropie-Diagramm (vgl. Abb. 2.8 in Kap. 2.3.4) geht hervor, dass die Abschätzung der Massenverhältnisse auch über die Anwendung der Konodenregel möglich sein sollte. Dies ist eine gängige Vorgehensweise

bei der Auswertung von Phasendiagrammen. Um diese These zu belegen, wird zunächst erneut die integrale Gesamt-Massenbilanz des Systems aufgestellt:

$$m_F = m_B + m_S. \quad (5.5)$$

Der Eintrittstrom m_F teilt sich während der Entspannungsverdampfung in ein gasförmiges Kopf- und ein flüssiges Sumpfprodukt, m_B und m_S , auf. Im verwendeten Versuchsstand wird der nicht verdampfte Anteil kontinuierlich aus dem System entfernt - es findet kein zusätzliches Verdampfen aus dem Sumpf statt. Der relative Sumpfanteil q wird als

$$q = \frac{m_S}{m_F} = \frac{m_F - m_B}{m_F} = 1 - \frac{m_B}{m_F} \quad (5.6)$$

definiert. Entsprechend gilt für den Kopfanteil

$$u = 1 - q = \frac{m_B}{m_F} = \frac{m_F - m_S}{m_F} = 1 - \frac{m_S}{m_F}. \quad (5.7)$$

Analog zu Gl. (2.11) aus Kap. 2.3.2 gilt: Die Wärmemenge Q_H , die benötigt wird, um einen Stoff der Masse m und der spezifischen Wärmekapazität c_p um eine Temperaturdifferenz ΔT zu erhöhen, ist

$$Q_H = c_p \cdot m \cdot \Delta T. \quad (5.8)$$

Der gleiche Wärmeinhalt wird bei der Abkühlung des Stoffes um die gleiche Temperaturdifferenz wieder frei. Wird aus einer gesättigt siedenden Flüssigkeit mit der Verdampfungsenthalpie Δh_V die differentielle Masse dm verdampft, so ist dazu die Energie

$$Q_V = \Delta h_V \cdot dm \quad (5.9)$$

nötig. Erfährt eine siedende Flüssigkeit am Sättigungspunkt einen plötzlichen Druckabfall mit einer einhergehenden Siedepunkterniedrigung von der Siedetemperatur $T_{\text{sied}}(p_F)$ vor dem Eintritt auf die Siedetemperatur $T_{\text{sied}}(p_E)$ im Entspannungsbehälter, so ist diese zunächst überhitzt und befindet sich nicht mehr im thermodynamischen Gleichgewicht (vgl. Abb. 2.8). Gemäß des ersten Hauptsatzes der Thermodynamik kann die Wärmemenge, die nun durch den Temperaturabfall zur Verfügung steht, für den Phasenübergang eines bestimmten Masseanteils dm des Feeds bereit gestellt werden. Basierend auf einem isenthalpischen Druckabfall folgt aus der Energiebilanz um das Überströmventil am Behältereintritt [96, 106]:

$$\Delta h_V \cdot dm = c_p \cdot m \cdot \Delta T. \quad (5.10)$$

Dies entspricht der Gleichstellung von Gl. (5.8) und (5.9). Um den Kopfanteil u zu beschreiben, würde sich die Umstellung von Gl. (5.10) nach $\frac{dm}{m}$ anbieten. Da, mathematisch betrachtet, jedoch nun ein differentieller Zusammenhang zwischen dm und ΔT hergestellt wurde, muss die entstandene Gleichung durch Variablentrennung wie folgt aufgelöst werden:

$$\frac{1}{m} \cdot dm = \frac{c_p}{\Delta h_V} \cdot dT. \quad (5.11)$$

Für die entstandene Differentialgleichung wurde ΔT durch dT ersetzt. Mit der Integration vom Eintritts- bis zum Austrittszustand ergeben sich

$$\int_{m_F}^{m_S} \frac{1}{m} \cdot dm = \int_{T_F}^{T_{\text{sied}}(p_E)} \frac{c_p}{\Delta h_V} \cdot dT \quad (5.12)$$

und schließlich

$$\ln\left(\frac{m_S}{m_F}\right) = \ln(q) = \frac{c_p}{\Delta h_V} \cdot (T_{\text{sied}}(p_E) - T_F). \quad (5.13)$$

Wird nun der Sumpfteil unter Zuhilfenahme von Gl. (5.6) und (5.7) gemäß

$$\ln(1 - u) = \frac{c_p}{\Delta h_V} \cdot (T_{\text{sied}}(p_E) - T_F) \quad (5.14)$$

umgeformt und nach dem Kopfanteil u aufgelöst, erhält man

$$u = 1 - e^{\frac{c_p}{\Delta h_V} \cdot (T_{\text{sied}}(p_E) - T_F)} = 1 - e^{-\frac{c_p}{\Delta h_V} \cdot (T_F - T_{\text{sied}}(p_E))}. \quad (5.15)$$

An dieser Stelle wird die Jakobzahl Ja eingeführt. Diese dimensionslose Kennzahl ist definiert als das Verhältnis der Wärme, die zur isobaren Temperaturänderung eines Stoffes benötigt wird, zur Wärme, die zu dessen Phasenübergang aufgenommen wird (latente Wärme) [174, 175]. Sie findet vereinzelt Anwendung bei der Verdampfung von ruhenden, überhitzten Flüssigkeiten [107, 176]. Da eben diese Gegenüberstellung über die in Gl. (5.10) aufgestellte Beziehung ausgedrückt wird, wird im Folgenden die These überprüft, dass Ja für die energetische Bilanzierung einer kontinuierlichen Entspannungsverdampfung angewendet werden kann. Die allgemeine Darstellung wird hierfür zunächst auf die vorliegende Fragestellung angepasst:

$$Ja \equiv \frac{c_p \cdot dT}{\Delta h_V} \stackrel{!}{=} \frac{c_p}{\Delta h_V} \cdot (T_F - T_{\text{sied}}(p_E)). \quad (5.16)$$

Wird der exponentielle Funktionsterm aus Gleichung (5.15) polynomialisch mit Hilfe der Taylorentwicklung gemäß

$$T(x; a) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{f^{(n)}(a)}{n!} \cdot (x - a)^n \quad (5.17)$$

angenähert, wobei a die Entwicklungsstelle und $f^{(n)}(a)$ die n -te Ableitung der Funktion an dieser Entwicklungsstelle beschreibt, kann der Dampfanteil u , wie nachfolgend dargestellt, als

$$u = 1 - [1 + (-Ja) + \frac{1}{2!} \cdot (-Ja)^2 + \frac{1}{3!} \cdot (-Ja)^3 + \dots] \quad (5.18)$$

beschrieben werden. Hierbei wurde der Exponent der Funktion mit $(-Ja)$ nach Gl. (5.16) ersetzt. Bei einem Abbruch der Taylorentwicklung nach dem linearen Glied, kann die oben aufgestellte

These bestätigt werden und der Kopfanteil mithilfe der Jakobzahl abgeschätzt werden:

$$u = 1 - e^{(-Ja)} \approx 1 - [1 + (-Ja)] = Ja. \quad (5.19)$$

Für binäre Polymer-Lösemittel-Systeme muss Gl. (5.16) entsprechend erweitert werden. Es wird erneut angenommen, dass der Dampfdruck des Polymers mit dem Massenanteil ω_P in dem hier betrachteten Temperaturbereich vernachlässigbar ist. Es muss jedoch die Temperaturabhängigkeit der Wärmekapazität und der Verdampfungsenthalpie berücksichtigt werden. Damit ergibt sich der Ausdruck

$$Ja = \frac{\omega_P \cdot c_{p,P}(T_{\text{sied}}(p_E)) + (1 - \omega_P) \cdot c_{p,L}(T_{\text{sied}}(p_E))}{\Delta h_{V,L}(T_{\text{sied}}(p_E))} \cdot (T_F - T_{\text{sied}}(p_E)). \quad (5.20)$$

Rein rechnerisch kann mit dieser Gleichung der Kopfanteil einer Entspannungsverdampfung mithilfe der beiden Stoffgrößen c_p und Δh_V und der Kenntnis über die jeweilige Sättigungstemperatur abgeschätzt werden - vollkommen unabhängig von den beteiligten Massen. Dabei bezieht sich die Jakobzahl stets auf den gesamten Feed, also inkl. Polymer. In den folgenden Abschnitten wird die Jakobzahl als rechnerischer Parameter herangezogen, um die experimentell ermittelte Massenbilanz der kontinuierlichen Entspannungsverdampfung mit der thermodynamischen Theorie bewertend gegenüberzustellen. Es soll also der empirische Wert u mit dem berechneten Wert Ja verglichen werden.

5.3.2 Vorbereitung der Messdaten

Verwendet werden die Parametereinstellungen gemäß Tab. 4.12 und 4.13. Wie in Kap. 4.4.2 beschrieben, besteht eine Messreihe aus zwei Zeitabschnitten: der eigentlichen Entspannungsverdampfung und der sich anschließenden stationären Betrachtung einer unvermeidbaren Verdampfung aus dem Sumpf von B-22 und B-24. Die Daten aus letzterem Abschnitt werden verwendet, um die Massenbilanz während der Entspannungsverdampfung zu korrigieren und eine isolierte Bilanzierung zu ermöglichen. Der typische Verlauf der Messdaten ist in Abb. 5.8 anhand von Messreihe 'Flash_077' exemplarisch dargestellt. Da es sich hier um eine Einzelmessung handelt, ist die statistische Streuung nicht abgebildet.

Mithilfe der erhaltenen Messdaten werden der Kopfanteil u (vgl. Gl. (5.7)) und die Jakobzahl Ja (vgl. Gl. (5.20)) bestimmt. Dabei erfolgt die Aufstellung der Massenbilanz über die Messstelle WT-23 bzw. die gravimetrische Analyse des Sumpfes in B-24. Die Gleichgewichts- und Eintrittstemperatur des Feeds $T_{\text{sied}}(p_E)$ und T_F werden über die Auswertung der Dampfdruckkurven bzw. die Messstelle TI-221 ermittelt. Der Druck p_E wird an der Messstelle PI-223 aufgezeichnet. Durch die Verwendung der tatsächlichen Parameterwerte werden geringfügige Abweichungen dieser entscheidenden Einflussgrößen zum Sollwert berücksichtigt und eine Verfälschung der Resultate vermieden.

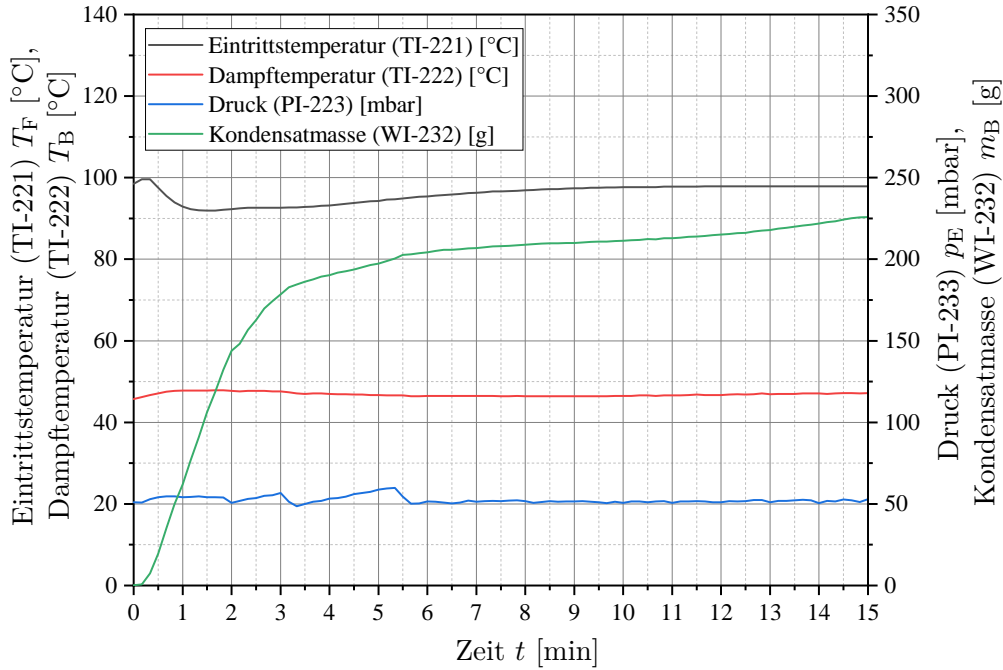


Abbildung 5.8: Verlauf der Messwerte bei der Entspannungsverdampfung am Beispiel von Diethylcarbonat (Messreihe 'Flash_077').

Zur Darstellung der statistischen Abweichung von u wird die Gauß'sche Fehlerfortpflanzung wie folgt aufgestellt:

$$\sigma_u = \sqrt{\left(\frac{1}{m_F}\right)^2 \cdot \sigma_{m_B}^2 + \left(-\frac{m_B}{m_F^2}\right)^2 \cdot \sigma_{m_F}^2}. \quad (5.21)$$

Wie erwähnt, werden für Δh_V diejenigen Werte verwendet, die mithilfe der CLAUSIUS-CLAPEYRON-Gleichung (Gl. (2.8) aus Kap. 2.3.1) für den betrachteten Temperaturbereich bestimmt wurden. Für die Wärmekapazitäten werden die Ergebnisse der dynamischen Differenzkalorimetrie aus Kap. 5.1 eingesetzt. Für Ja ergibt sich der statistische Fehler entsprechend folgender Gleichung:

$$\sigma_{Ja} = \sqrt{\left(\frac{c_p^{\text{DSC}}}{\Delta h_V^{\text{DDK}}}\right)^2 \cdot \sigma_{\Delta T}^2 + \left(\frac{\Delta T}{\Delta h_V^{\text{DDK}}}\right)^2 \cdot \sigma_{c_p^{\text{DSC}}}^2}. \quad (5.22)$$

Gemäß Gl. (5.20) gilt dabei: $c_p^{\text{DSC}} = \omega_P \cdot c_{p,P}^{\text{DSC}}(T_{\text{sied}}(p_E)) + (1 - \omega_P) \cdot c_{p,L}^{\text{DSC}}(T_{\text{sied}}(p_E))$ und $\Delta T = (T_F - T_{\text{sied}}(p_E))$.

5.3.3 Darstellung der Ergebnisse

Die Verläufe der Jakobzahl Ja und des experimentell bestimmten Kopfanteils u als Funktion der Überhitzung ΔT bei der kontinuierlichen Entspannungsverdampfung von reinem n-Amylacetat ($\omega_P = 0$) sind in Abb. 5.9 links dargestellt. Unter Berücksichtigung des statistischen Fehlers

zeigen die Messwerte mit den theoretisch berechneten Daten eine recht gute Übereinstimmung. Erwartungsgemäß steigt der Anteil an Destillat mit ΔT an, wobei u jedoch bei stärkerer Überhitzung abflacht. Auffällig ist, dass auch die Streuung der Werte von u bei höherem ΔT tendenziell zunimmt. Ebenso verhält es sich für Ja , wobei der Grund hierfür in einem Anstieg von $\sigma_{\Delta T}$, aufgrund von Druckschwankungen bei niedrigen Werten von p_E , zu finden ist. In Abb. 5.9 rechts ist u in Abhängigkeit der Eintrittstemperatur T_F und des Drucks p_E im Entspannungsbehälter dargestellt. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Fehlerbalken in letztgenannter Darstellung nicht abgebildet. Bei näherungsweise gleichem Betrag für ΔT ist der empirisch ermittelte Destillatanteil u bei geringerem Druck p_E höher.

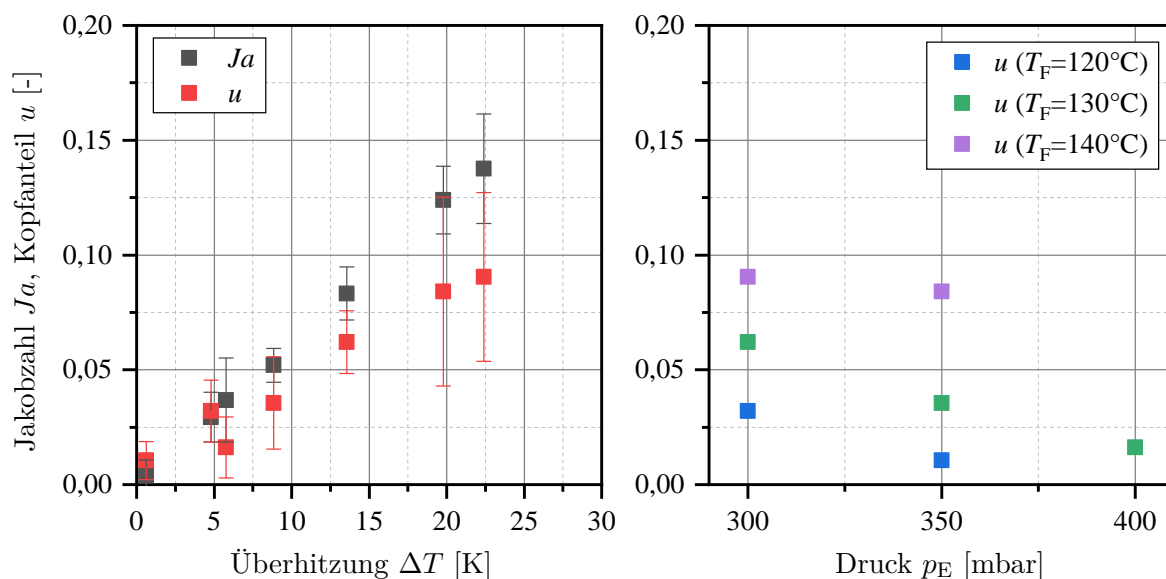


Abbildung 5.9: Kontinuierliche Entspannungsverdampfung von n-Amylacetat: Darstellung des experimentell bestimmten Kopfanteils u und der korrespondierenden Jakobzahl Ja als Funktion der Überhitzung ΔT (links) und differenzierte Betrachtung von u bei Variation der Eintrittstemperatur T_F und des Entspannungsdrucks p_E (rechts).

In Abb. 5.10 sind die Ergebnisse für p-Cymol dargestellt. Der Anstieg von u mit höherer Überhitzung ist auch bei dieser Messreihe eindeutig feststellbar, jedoch zeigt sich eine deutlich stärker ausgeprägte Abflachung bei höheren Werten von ΔT und in diesem Bereich auch eine signifikante Abweichung zur Jakobzahl. Die aufgetragenen Messpunkte aus Abb. 5.10 rechts zeigen - wie auch bei n-Amylacetat - einen höheren Destillatanteil bei geringerem Druck p_E und höherer Eintrittstemperatur T_F .

Die Ergebnisse der Flash-Verdampfung von Diethylcarbonat sind in Abb. 5.11 dargestellt. Wie in Kap. 4.4.2 beschrieben, ist für dieses Lösemittel eine größere Anzahl an Kombinationsmöglichkeiten aus p_E und T_F möglich. Der Kopfanteil u zeigt überwiegend eine gute Übereinstimmung mit den mithilfe der Jakobzahl berechneten Werten. Wie auch bei den beiden anderen Lösemitteln ist tendenziell eine größere Streuung der Daten bei höherer Überhitzung zu beobachten, wobei hier eine einhergehende Abflachung von u im Vergleich zu Ja nicht eindeutig festgestellt

werden kann. Vielmehr zeigen in dieser Messreihe einige der Messwerte im mittleren Bereich des betrachteten Überhitzungsspektrums eine signifikante und reproduzierbare Abweichung zur Jakobzahl. Der qualitative Verlauf von u aus Abb. 5.11 rechts deckt sich wiederum mit den Ergebnissen für n-Amylacetat und p-Cymol.

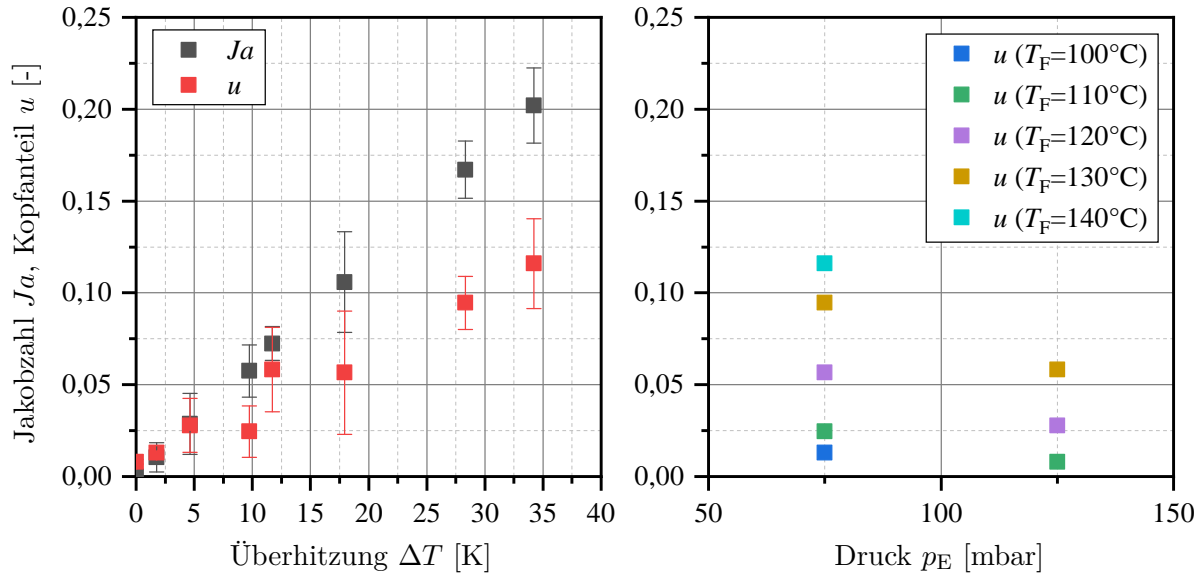


Abbildung 5.10: Kontinuierliche Entspannungsverdampfung von p-Cymol: Darstellung des experimentell bestimmten Kopfanteils u und der korrespondierenden Jakobzahl Ja als Funktion der Überhitzung ΔT (links) und differenzierte Betrachtung von u bei Variation der Eintrittstemperatur T_F und des Entspannungsdrucks p_E (rechts).

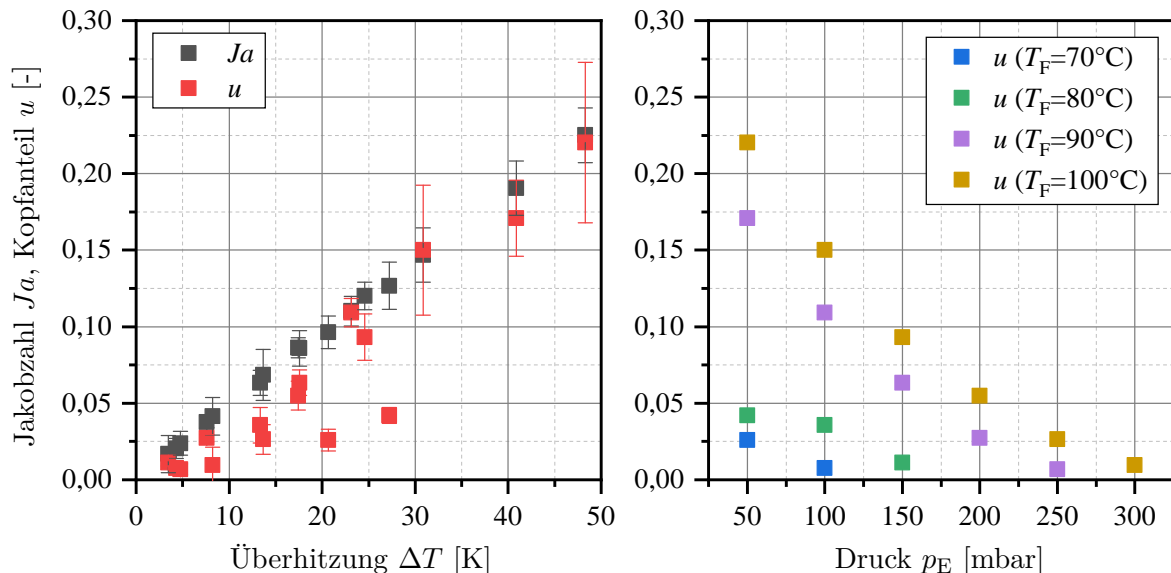


Abbildung 5.11: Kontinuierliche Entspannungsverdampfung von Diethylcarbonat: Darstellung des experimentell bestimmten Kopfanteils u und der korrespondierenden Jakobzahl Ja als Funktion der Überhitzung ΔT (links) und differenzierte Betrachtung von u bei Variation der Eintrittstemperatur T_F und des Entspannungsdrucks p_E (rechts).

Basierend auf den Parametern für die kontinuierliche Entspannungsverdampfung der Lösemittel ohne gelöstem Polymer werden für die Messreihen mit Polymerlösungen die Kombinationen mit den maximal resultierenden Werten für ΔT ausgewählt. Als erste Randbedingung hierfür erfolgt zunächst die Ermittlung der maximal möglichen Polymerkonzentration $\omega_{P,0}$ des jeweiligen Polymer-Lösemittel-Systems (bei jeweiliger Vorlagetemperatur), mit welcher der Versuchstand betrieben werden kann. Dies ist für eine erfolgreiche Versuchsdurchführung von großer Bedeutung, da eine gleichmäßige Beschickung der Exzentrerschneckenpumpe P-21 zu jedem Zeitpunkt gewährleistet sein muss. Die zweite Randbedingung sieht vor, dass die Polymerlösung bei Gleichgewichtstemperatur $T_{\text{sied}}(p_E)$ noch keine Anzeichen einer Entmischung aufweist. Für beide Randbedingungen wird die dynamische Viskosität η_{PL} in Abhängigkeit von der Temperatur T bei konstanter Schergeschwindigkeit $\dot{\gamma}$ der vier Polymer-Lösemittelsysteme betrachtet. Die Größenordnung von $\dot{\gamma}$ in vorliegender Rohrströmung wird nach [177] mithilfe des folgenden Ansatzes abgeschätzt:

$$\dot{\gamma} = \frac{4 \cdot \dot{V}}{\pi \cdot r^3}. \quad (5.23)$$

Dabei steht \dot{V} für den Volumenstrom des Fluids in $\frac{\text{m}^3}{\text{s}}$ und r für den Rohrradius in m. Die Auswertung der durchgeführten Messreihen ergibt einen arithmetischen Mittelwert des Pumdurchsatzes von P-21 mit $\dot{M} \approx 550 \frac{\text{g}}{\text{min}}$ bzw. $\dot{V} \approx 9,17 \cdot 10^{-6} \frac{\text{m}^3}{\text{s}}$. Für den zu betrachtenden Radius gilt $r \approx 0,005$ m, welcher durch den elliptischen Spalt des geöffneten Überströmventils A-23 definiert wird. Mit Gl. (5.23) ergibt sich für den eingesetzten Versuchstand eine mittlere Schergeschwindigkeit von $\dot{\gamma} \approx 100 \text{ s}^{-1}$. Der entsprechende Verlauf der Temperaturrampen ist in Abb. 5.12 dargestellt.

Auf Basis von Vorversuchen wurde eine maximale dynamische Viskosität von $\eta_{PL} \leq 3,0 \text{ Pa s}$ für die Pumpe P-21 ermittelt, wodurch sich für die betrachteten Systeme maximale Polymerkonzentrationen von $\omega_{PS} = 0,4$ und $\omega_{PE} = 0,2$ ergeben. Diese Beobachtung steht qualitativ in Einklang mit der bereits diskutierten höheren Lösetemperatur und den kristallinen Struktureigenschaften von Polyethylen im Vergleich zu Polystyrol. Außerdem ergibt sich aus den Verläufen aus Abb. 5.12, dass die gewählten Parameter bezüglich Vorlage-/Eintrittstemperatur und Polymeranteil in keiner der Messreihen eine Entmischung des Polymer-Lösemittel-Systems bewirken und somit die oben definierte zweite Randbedingung ebenfalls erfüllt ist. Die auf diese Weise ermittelten Versuchsparameter wurden bereits in Tab. 4.13 aus Kap. 4.4.2 vorgestellt.

In Abb. 5.13 sind die ermittelten Kopfanteile u der untersuchten Polymer-Lösemittel-Systeme bei jeweiliger Polymerkonzentration ω_P der berechneten Jakobzahl Ja gegenübergestellt. Die Werte für u decken sich mit den Werten aus den Messreihen der reinen Lösemittel bei identischen Parametereinstellungen. Analog verhält es sich mit den Übereinstimmungen zwischen u und Ja . Besonders auffällig ist die teilweise deutliche Streuung der Messwerte bei den jeweils höheren Polymerkonzentrationen. Alle bei diesen Messreihen angefallenen Destillate weisen optisch keine Feststoffe in Form von Gelen, Schwebstoffen oder physikalischen Phasen auf. Dies

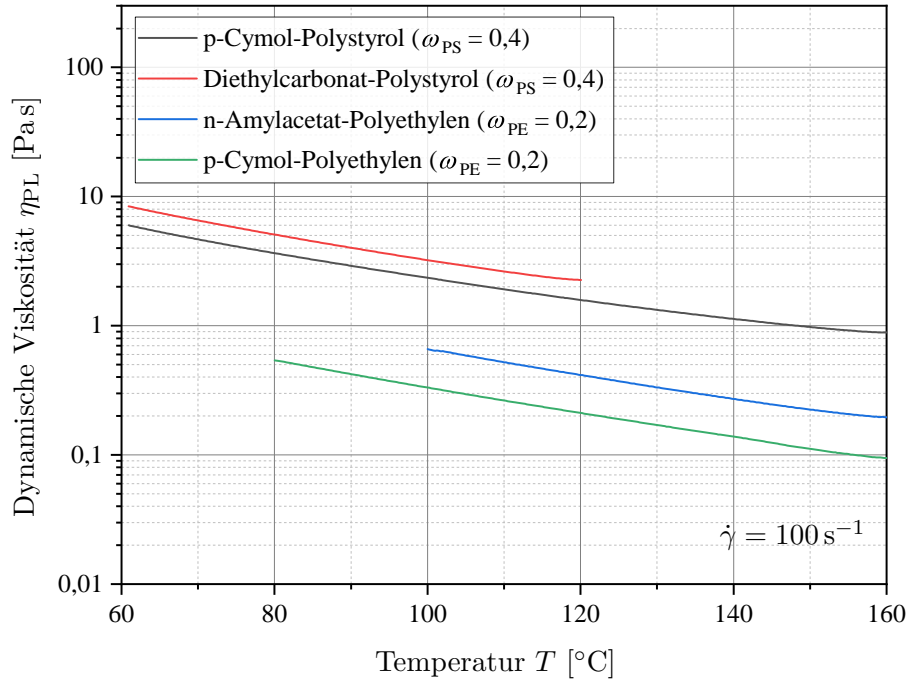


Abbildung 5.12: Temperaturrampen der untersuchten Polymerlösungen mit maximaler Polymerkonzentration ω_P für die Entspannungsverdampfung bei einer konstanten Schergeschwindigkeit von $\dot{\gamma} = 100 \text{ s}^{-1}$ in dem für die jeweilige Messreihe relevanten Temperaturbereich.

deckt sich mit den Ergebnissen der Thermogravimetrie, mit welcher für alle Destillatproben eine Polymerkonzentration von $\omega_P = 0,0$ bestimmt wurde. Im Rahmen von optischen Inspektionen des Kondensators WT-23, die zwischen den einzelnen Messreihen durchgeführt wurden, konnten ebenfalls keine abgeschiedenen Feststoffe gefunden werden. Auch die Analyse mittels Gaschromatographie weist auf keine chemische Veränderung der Lösemittel hin. Die zugehörigen Chromatogramme sind in Anhang A.1 aufgeführt. Ein Mitreißen von Polymeranteilen mit dem Lösemittel im Brüden ist damit auszuschließen.

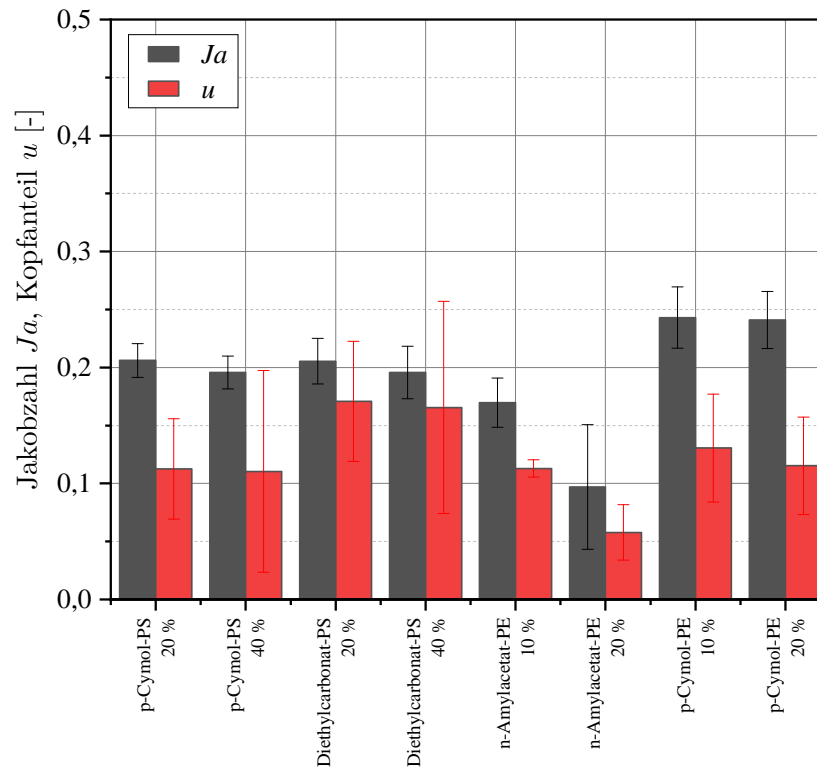


Abbildung 5.13: Kontinuierliche Entspannungsverdampfung von Polymerlösungen: Darstellung des experimentell bestimmten Kopfanteils u und der korrespondierenden Jakobzahl Ja in Abhängigkeit von den betrachteten Polymer-Lösemittel-Systemen und Polymerkonzentrationen $\omega_{P,0}$.

5.3.4 Interpretation der Ergebnisse

Zur Interpretation der in diesem Kapitel erzielten Ergebnisse auf Basis der experimentellen und theoretischen Auswertung werden in erster Linie thermodynamische und physikalische Zusammenhänge herangezogen und mithilfe der in der Literatur aufgeführten Ansätze zur Beschreibung der auftretenden Phänomene bewertet.

Nach Gl. (5.20) besteht folgender Zusammenhang: Je höher die Überhitzung ΔT , desto größer der Wert der Jakobzahl Ja und somit der zu erwartende Kopfanteil u . Die Überhitzung lässt sich sowohl durch eine höhere Eintrittstemperatur T_F (1. Steuergröße) als auch durch einen geringeren Druck p_E (2. Steuergröße), resultierend in einer geringeren Gleichgewichtstemperatur $T_{\text{sied}}(p_E)$, erhöhen. Als 3. Steuergröße seien der Vollständigkeit halber die Stoffdaten, also die Verdampfungsenthalpie und die Wärmekapazität, zu nennen, deren Werte die Jakobzahl noch deutlich stärker beeinflussen können als ΔT und p_E . Da die Zuverlässigkeit der vorhandenen Daten von Δh_V und c_p bereits ausführlich in Kap. 5.1 diskutiert wurde und in die Fehlerfortpflanzung von Ja gemäß Gl. (5.22) einfließt, wird auf weitere Interpretationen dieser beiden Größen verzichtet. Somit verbleibt der Fokus auf den Steuergrößen 1 und 2, die in den aufgeführten Messreihen durch entsprechende Variation berücksichtigt werden. Wie beschrieben,

kann für die drei betrachteten Lösemittel-Systeme der Einfluss von ΔT und p_E auf u qualitativ bestätigt werden, obgleich die Messreihen nicht durchgehend signifikant sind. Es stellt sich die Frage, welche der beiden Steuergrößen die stärkere Wirkung auf den Prozess der Flash-Verdampfung ausübt. Hierzu werden alle Wertepaare betrachtet, die eine ähnliche Überhitzung besitzen. Wie in Kap. 5.3.2 aufgeführt, ist eine präzise Ermittlung aussagefähiger Wertepaare aufgrund geringfügiger Temperatur- und Druckschwankungen nicht immer möglich. Dennoch lassen die Messdaten für n-Amylacetat (Abb. 5.9 links) bei $u(\Delta T \approx 5 \text{ K})$, für p-Cymol (Abb. 5.10 links) bei $u(\Delta T \approx 11 \text{ K})$ und für Diethylcarbonat (Abb. 5.11 links) bei $u(\Delta T \approx 7; 14; 17; 24 \text{ K})$ eine eindeutige Aussage zu: Bei identischer Überhitzung nimmt der gemessene Kopfanteil u mit geringerem Absolutdruck p_E höhere Werte ein. Dieser Zusammenhang lässt sich anhand der Jakobzahl, welche auf der reinen Energiebilanz beruht, nicht ausdrücken. Unter Berücksichtigung der Temperaturabhängigkeit der Stoffdaten wäre eigentlich der umgekehrte Fall zu erwarten:

$$\downarrow p_E \Rightarrow \downarrow T_{\text{sied}} \Rightarrow \uparrow \Delta h_V \wedge \downarrow c_p \implies \downarrow Ja.$$

Diese Diskrepanz kann mithilfe des geringeren Absolutdrucks in B-22 interpretiert werden, der bei konstantem Rohrleitungsdruck des Mediums vor der Entspannung zu einer höheren Druckdifferenz über das Überströmventil A-22 führt. Die Schlussfolgerung ist das Auftreten von höheren Gasgeschwindigkeiten der verdampfenden Lösemittelmoleküle. Dadurch sinkt deren Verweilzeit innerhalb dieses Prozessabschnitts und somit die statistische Wahrscheinlichkeit einer vorzeitigen Kondensation während der Bewegung durch die flüssige Phase. Basierend auf den oben genannten Analysen der Destillate bei der Entspannungsverdampfung der Polymerlösungen, ist ein Mitreißen der (noch) flüssigen Lösemittelmoleküle in Richtung des Brüdens auch bei den Messreihen mit reinem Lösemittel als unwahrscheinlich zu bewerten.

Wie zu Beginn dieses Kapitels erwähnt, existieren in der wissenschaftlichen Literatur keine adäquat beschriebenen Auswertungen dieses Prozesses auf Basis von realen experimentellen Daten. Beispielsweise werden in [81] sowohl Stoffdaten als auch Ergebnisse der Massenbilanz einer Flash-Verdampfung präsentiert. Wie Letztere praktisch erfasst wurde, wird jedoch nicht berichtet. Die Probennahme und isolierte Betrachtung der kontinuierlichen Entspannungsverdampfung scheitert in diesem Fall am konstruktiven Aufbau des in genannter Publikation dargestellten Versuchsstands. Dies lässt die Schlussfolgerung zu, dass die Werte lediglich theoretisch abgeschätzt wurden. Das Einsetzen der aufgeführten Stoffdaten in Gl. (5.20) belegt diese These - die berechnete Jakobzahl stimmt mit den in [81] publizierten Werten für u präzise überein. Diese Beobachtung steht exemplarisch für die Herausforderungen, denen die Ergebnisdiskussion dieses Prozesses gegenübersteht. Die Analogie zur statischen Entspannungsverdampfung, also einer Entspannungsverdampfung einer ruhenden überhitzten Flüssigkeit eröffnet jedoch eine Reihe von Modellvorstellungen und Theorien, mit deren Hilfe eine qualitative Evaluierung der hier präsentierten Datenlage möglich erscheint. Laut [178] darf der kontinuierliche Entspannungsprozess mit einer statischen Entspannungsverdampfung nur dann gleichgesetzt werden, wenn eine turbulente Strömung ($Re > 2300$) vorliegt. Die Auswertung der Messdaten zeigt, dass bei

den Versuchsreihen der reinen Lösemittel Mittelwerte der Reynoldszahl von $Re_L > 4000$ vorliegen, womit diese Betrachtung und somit die Anwendung der Jakobzahl zulässig erscheint.

In [179] werden sog. „Verdampfungswellen“ bei der statischen Entspannungsverdampfung in Glasrohren untersucht. Dieses Phänomen soll im Folgenden näher betrachtet werden. Berichtet wird von einer axial bzw. in Strömungsrichtung verlaufenden 2-Phasen-Wellenfront, bestehend aus Dampf als kontinuierliche Phase und flüssigen Tröpfchen als disperse Phase. Auftreten und Erscheinungsbild dieser Wellenfront werden durch den Rohrdurchmesser, die Überhitzung und die Dekompressionsrate beeinflusst. Dies bedeutet für den vorliegenden Fall, dass, bei konstanter Förderrate durch den Bilanzraum des Überströmventils, die Dekompressionsrate $\frac{\Delta p}{\Delta t}$ mit geringerem p_E ansteigt. Nach [179] tritt die 2-Phasen-Wellenfront bei konstantem Rohrquerschnitt und konstanter Dekompressionsrate nur ab einem bestimmten Schwellwert der Überhitzung in Erscheinung. Bei geringerer Überhitzung kommt es vermehrt zum Phasenübergang an der freien Oberfläche anstatt einer heftig ablaufenden Verdampfung des Fluids. Des Weiteren wird von einem Übergangsbereich mittlerer Überhitzung berichtet, in dem eine diffuse Überlagerung dieser beiden Regime auftritt [180]. Auch nach [107] sind diese Verdampfungswellen, insbesondere bei geringerem Entspannungsdruck und höherer Überhitzung, zu beobachten. Die Geschwindigkeit der Wellenfront verhält sich konstant, deren Oberfläche ist jedoch uneben und instationär, mit Anzeichen einer Instabilität und ablaufenden Fragmentierung an der Grenzfläche zwischen der Flüssigkeit und dem 2-Phasen-Gebiet [107]. Basierend auf diesen Beschreibungen scheint es denkbar, dass sich in den durchgeführten Experimenten dieser Arbeit die betrachteten Bereiche der Überhitzung zu größeren Teilen unterhalb des genannten Schwellwerts für die Ausbildung der Wellenfront, also im ersten Regime, befinden. Im Falle von n-Amylacetat und p-Cymol könnte die verhältnismäßig große und ungerichtete Streuung der Daten oberhalb von $\Delta T \approx 17$ K mit einem Erreichen des Übergangsbereichs zwischen beiden Regimen erklärt werden. Für Diethylcarbonat ist ein breiteres Spektrum der Überhitzung abgedeckt. Bei diesen Messwerten ist eine Abbildung des ersten Regimes bei $\Delta T < 10$ K, einem Übergangsbereich bei $\Delta T \approx 20 \dots 30$ K und das Erreichen des Regimes der Verdampfungswellen bei $\Delta T > 30$ K interpretierbar.

Der Vergleich der Messwerte der untersuchten Polymerlösungen mit den korrelierenden Werten der Jakobzahl wurde weiter oben bereits angestellt. Der jeweilige Kopfanteil u steht gut in Einklang mit den korrespondierenden Messreihen der jeweiligen Lösemittel ohne gelöstem Polymer - allerdings wird eine stärkere Streuung der Messwerte festgestellt. Makromolekulare Effekte sind für die hier betrachteten Polymerkonzentrationen gemäß den Erkenntnissen aus Kap. 5.2 zu vernachlässigen. Somit verbleibt als einzige zusätzliche Einflussgröße die Viskosität η_{PL} der Lösung. In diesem Zusammenhang wird das Auftreten einer 2-Phasen-Wellenfront erneut betrachtet. Diese kann sich nur dann ausbilden, wenn ausreichend (große) Dampfblasen innerhalb der Flüssigkeit vorhanden sind. Nach [179, 181, 182] entstehen Dampfblasen bei geringer Überhitzung an einigen wenigen Stellen der Rohrwand, bei mittlerer Überhitzung an vielen Stellen der Rohrwand und bei starker Überhitzung an unzähligen willkürlichen Stellen der Flüssigkeitsgrenzfläche. Für die eingesetzten Polymerlösungen wird eine Reynoldszahl von $Re_{PL} = 10 \dots 50$

bestimmt, womit der direkte Vergleich mit einer statischen Entspannungsverdampfung, im Gegensatz zu den Messreihen mit reinem Lösemittel, nach [178] nicht zulässig ist. Dies wird als Folge der verminderten Keimbildung der Dampfblasen und deren Transportgeschwindigkeit an die Phasengrenze während der initiierten Entspannung beschrieben [181]. Es ist vielmehr davon auszugehen, dass die Polymerlösung nach dem Eintreten in den Entspannungsbehälter nur zum Teil desolventiert wird und als teilüberhitztes Sumpfprodukt auf Behälterboden oder -wand auftrifft und durch die resultierende Oberflächenerneuerung erst dort einen Teil des Lösemittels freisetzt. Die Überhitzung könnte dann nach wie vor für die Verdampfung des Lösemittels umgewandelt oder über die Behälterwand an das Thermalöl abgegeben werden. In letzterem Fall würde die Energie also aus dem System entfernt werden, was einem Wärmeverlust innerhalb der betrachteten Bilanzgrenzen gleichzusetzen ist. In dieser Interpretation hat die Morphologie des Sumpfprodukts also einen direkten jedoch nicht quantifizierbaren Einfluss auf die Menge an verdampftem Lösemittel. Da dies weder numerisch erfassbar noch reproduzierbar ist, ist hiermit der vergleichsweise große zufällige Fehler der Messreihen zu erklären.

Die präsentierte Ergebnislage lässt außerdem die Identifizierung von potentiellen technischen Schwachstellen des eingesetzten Versuchsaufbaus zu. Trotz ausreichender Isolierung sind Wärmeverluste an die Umgebung über thermisch entkoppelte Anlagenkomponenten wie die Temperaturhülse, den Druckaufnehmer oder die Flanschverbindung nicht vollständig auszuschließen, die eine energetische Betrachtung des Prozesses verfälschen können. Die somit nicht vollständig adiabaten Bedingungen führen bei der Berechnung der Jakobzahl zu einer unvollständigen Bilanzierung. Wie erwähnt, ist außerdem die Quantifizierung der beschriebenen vorzeitigen Kondensation innerhalb der Flüssigphase nicht möglich, da die an die Flüssigkeit übertragene Kondensationswärme stets an den Thermalölkreislauf abgegeben wird und somit nicht erfassbar ist. Da sich das Thermalöl auf Gleichgewichtstemperatur befindet, wird in diesem Fall ein Teil der Überhitzung über das Thermostat aus dem Bilanzraum entfernt. In beiden Fällen liefert die Jakobzahl stets höhere Werte, als experimentell durchführbar wäre.

Ogleich die Übereinstimmung von u und Ja mit den präsentierten Versuchsergebnissen nicht für jede Parametereinstellung bestätigt werden kann und diese zudem einen relativ großen Interpretationsspielraum eröffnen, scheint die Jakobzahl eine gute Näherung darzustellen, mit deren Hilfe eine orientierende Abschätzung der Massenbilanz einer kontinuierlichen Entspannungsverdampfung erfolgen kann. Da alle Mittelwerte für u unterhalb der korrespondierenden Jakobzahl liegen, könnte Letztere als ein praktisch anzuwendender Richtwert für das maximal mögliche Destillationsvermögen bei einem Wirkungsgrad von $\eta_V = 100\%$ und als Basis zur Auslegung und Dimensionierung der in diesem Prozessschritt relevanten Anlagenkomponenten fungieren. Basierend auf diesem Zwischenfazit erfolgt in Kap. 5.5 eine weiterführende und tiefer gehende technische Evaluierung.

5.4 Vakuum-Entgasung

In diesem Abschnitt erfolgt die Vorstellung, Bewertung und Diskussion der Ergebnisse, die aus den Messreihen zur Vakuum-Entgasung gemäß der Parametereinstellungen aus Tab. 4.14 in Kap. 4.4.3 gewonnen werden konnten.

5.4.1 Vorbereitung der Messdaten

Da alle Messdaten der durchgeführten Versuchsreihen in dreifacher Bestimmung vorliegen, müssen diese zunächst unter Berücksichtigung der statistischen Streuung, in eine einheitliche Darstellung überführt werden. Für jede Parametereinstellung wird der arithmetische Mittelwert der Versuchsdauer bis zum Erreichen des anvisierten Polymeranteils von $\omega_{P,2} \approx 0,8$ bestimmt. Bei einer negativen Abweichung vom Mittelwert werden alle Messdaten innerhalb einer Versuchsreihe linear extrapoliert und bei einer positiven Abweichung vom Mittelwert linear interpoliert. Da nach dieser zeitlichen Normierung kein zusätzlicher Informationsgehalt der Standardabweichung der Versuchsdauer für die Interpretation der Messdaten zu erwarten ist, wird im Folgenden auf die Darstellung der Abszissen-Fehlerbalken verzichtet.

Zur Einbindung der rheologischen Daten der vier Polymer-Lösemittel-Systeme bei unterschiedlichen Polymeranteilen ω_P , die im Rahmen von Offline-Messungen gemäß Kap. 4.2 durchgeführt wurden, wird zunächst die vorliegende Schergeschwindigkeit $\dot{\gamma}$ betrachtet. Nach [183] lässt sich $\dot{\gamma}$ in einem gerührten Behälter nach folgender Gleichung abschätzen:

$$\dot{\gamma} = \frac{\pi \cdot d \cdot \frac{f}{60 \frac{\text{s}}{\text{min}}}}{b} \quad (5.24)$$

Dabei stehen d und b für den Durchmesser und Wandabstand des Rührorgans in m und f für dessen Abtriebsdrehzahl in min^{-1} . Für den eingesetzten Versuchsstand zur Vakuum-Entgasung ergeben sich gemäß Gl. (5.24) mit $d = 0,398 \text{ m}$ und $b = 0,01 \text{ m}$ Schergeschwindigkeiten mit folgenden Werten: $\dot{\gamma} (f_{B-31} = 6 \text{ min}^{-1}) \approx 12 \text{ s}^{-1}$ und $\dot{\gamma} (f_{B-31} = 24 \text{ min}^{-1}) \approx 50 \text{ s}^{-1}$.

In Abb. 5.14 sind die Fließkurven, also die Abhängigkeit der dynamischen Viskosität η_{PL} von der Schergeschwindigkeit $\dot{\gamma}$, für vier verschiedene Polymeranteile dargestellt. Dabei entspricht die konstante Temperatur während der Messung der Gleichgewichtstemperatur gemäß der Versuchsbedingungen zur Vakuum-Entgasung. Bemerkenswert ist, dass alle vier Polymer-Lösemittel-Systeme mit einem Polymeranteil von $\omega_P \leq 0,5$ ein nahezu ideal-viskoses (newtonsches) Fließverhalten aufweisen. Die Viskosität wird nicht von der Schergeschwindigkeit beeinflusst. Erst mit steigendem ω_P sind die scherverdünnenden (strukturviskosen) Eigenschaften deutlich auszumachen. Ab einem bestimmten Schwellwert führen höhere Schergeschwindigkeiten dazu, dass sich die als verschlaufte Knäuel vorliegenden polymeren Anteile entlang des Schergradienten ausrichten und somit die Anzahl an Verschlaufungen abnimmt [184]. Dies führt wiederum zu einem geringeren Fließwiderstand und einer niedrigeren Viskosität.

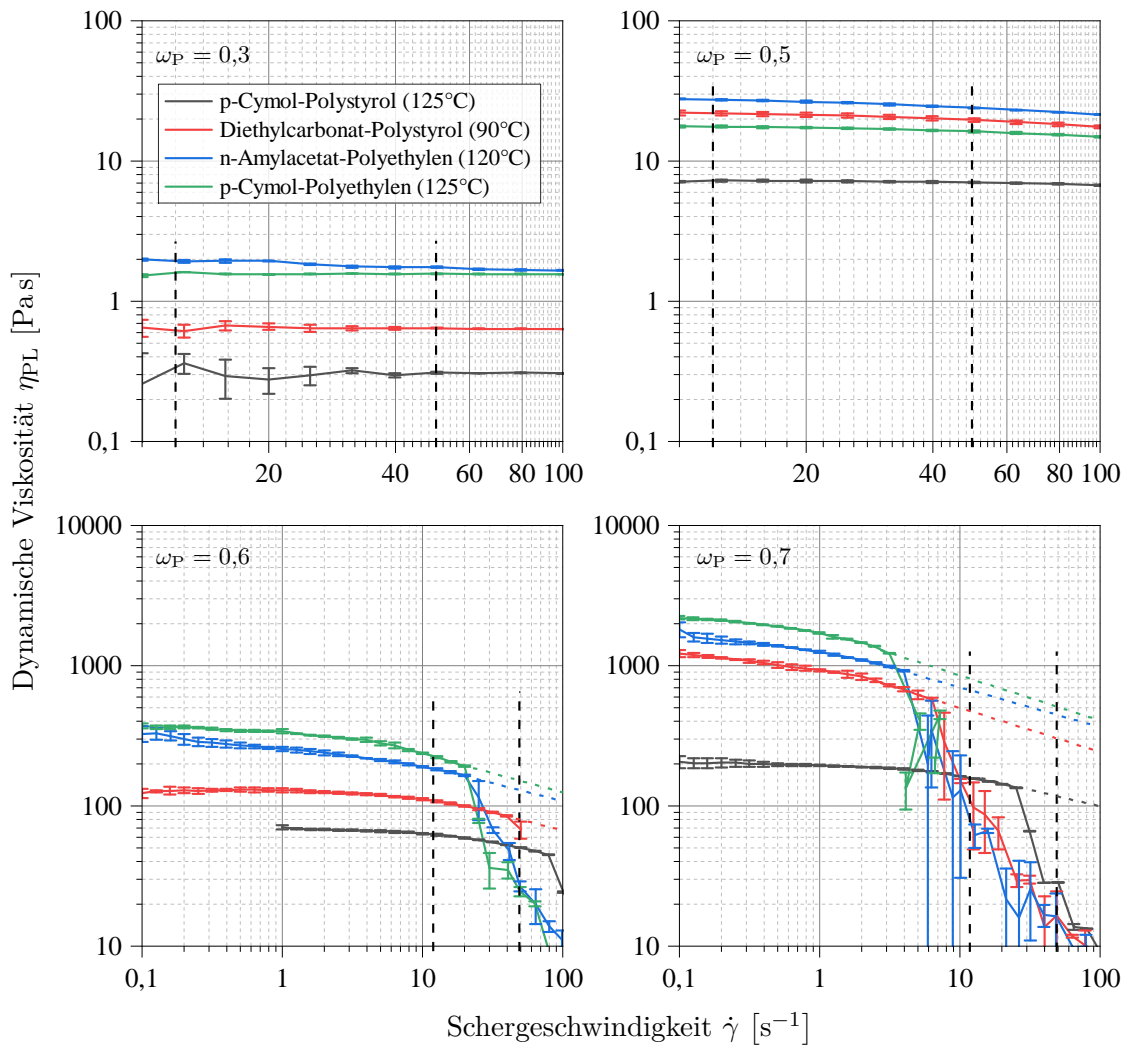


Abbildung 5.14: Abhängigkeit der dynamischen Viskosität η_{PL} von der Schergeschwindigkeit $\dot{\gamma}$ bei konstanter Temperatur T und vier unterschiedlichen Polymeranteilen ω_P . Die gestrichelt-dargestellte Markierung gibt die für die Vakuum-Entgasung relevanten Abszissenwerte auf Basis der Rührerdrehzahl an.

Wie in Kap. 5.3.3 aufgeführt, besitzen die beiden Polyethylen-Systeme bei gleichem Polymeranteil eine höhere Grundviskosität im Vergleich zu Polystyrol. Abgesehen von p-Cymol-Polystyrol befinden sich die Polymer-Lösemittel-Systeme auf einem ähnlichen relativen Temperaturniveau (Lösetemperatur +10 K), wodurch diese Beobachtung erneut bestätigt werden kann. Im Falle des Systems p-Cymol-Polystyrol sind die Viskositätswerte, aufgrund der in Relation zu den anderen Systemen deutlich höheren Temperatur (Lösetemperatur +50 K), stark reduziert. Des Weiteren ist auffällig, dass das verwendete Messsystem bei zu hohen Schergeschwindigkeiten und Viskositätswerten seine Grenzen erreicht. Dies wurde bereits in Kap. 4.2 mit einem „Abreißen“ der Messkurve beschrieben. Zur Abschätzung der Größenordnung der Viskosität in den Messbereichen, in denen keine sinnvolle Erfassung möglich ist, werden die Verläufe der Fließkurvenkurven linear extrapoliert. Dies ist in Abb. 5.14 mithilfe der gestrichelten Fortführung der Messwerte

dargestellt. Insgesamt entsprechen die dargestellten Fließkurven den theoretischen Annahmen und werden somit als Hilfsmittel für die weitere Interpretation und Diskussionen der in diesem Kapitel aufgeführten Ergebnisse zugelassen.

Mithilfe der auf diese Weise vorbereiteten Messdaten lassen sich die Verläufe einer dreifachbestimmten Versuchsreihe in Abhängigkeit von der normierten Zeit in einem einzigen Diagramm zusammenführen. Der Fehler in Ordinate-Richtung repräsentiert die statistische Streuung der Dreifachbestimmung und wird aus Gründen der Übersichtlichkeit auf eine Anzahl von 50 Fehlerbalken pro Messreihe reduziert dargestellt. Die Messwerte der beiden Drucksensoren an den Messstellen PI-314 und PI-321 werden mithilfe eines Savitzky-Golay-Filters mit einer Fensterbreite von 50 Punkten und einer polynomiellen Ordnung von 2 ohne Informationsverluste geglättet. Die Viskositätswerte sind als Einzelpunkte ohne Angabe des Fehlers aufgeführt, da dieser bereits in den Verläufen aus Abb. 5.14 inkludiert ist und an dieser Stelle keinen informativen Mehrwert besitzt. Zur qualitativen Interpretation sind die Abschnitte zwischen den Viskositätswerten linear interpoliert dargestellt. Die Verläufe der Sumpfmasse m_S sowie des korrelierenden Polymeranteils w_P sind mithilfe der gemessenen Destillatmasse m_B berechnet und deshalb ohne Fehlerbalken abgebildet. Die Messstelle TI-316 zur Ermittlung der Massetemperatur T_S wird nicht dargestellt, da diese lediglich zur Temperaturkontrolle vor Versuchsbeginn verwendet wurde. Während der Vakuum-Entgasung ist dieser Messwert - insbesondere bei höheren Viskositäten - aufgrund der Einbaulage in der Nähe des Heizmantels des Behälters B-31 sehr träge und deshalb nur zur qualitativen Beurteilung verwendbar.

5.4.2 Darstellung der Ergebnisse

Im Folgenden werden die Messdaten der vier untersuchten Polymer-Lösemittel-Systeme präsentiert. Die Abbildungen 5.15 und 5.16 zeigen exemplarisch die Vakuum-Entgasung von p-Cymol-Polyethylen bei hohen und niedrigen Abtriebsdrehzahlen des Rührorgans in B-31. Die Messdatenverläufe aller weiteren Messreihen sind in Anhang A.1 aufgeführt. Eine Übersicht der jeweils durchschnittlichen Versuchsdauer, auf denen die zeitliche Normierung basiert, zeigt Tab. 5.9.

Tabelle 5.9: Durchschnittliche Versuchsdauer der durchgeführten Messreihen bei der Vakuum-Entgasung.

Messreihen-Nr.	System	Versuchsdauer [h]
VE_001, VE_002, VE_003 VE_004, VE_005, VE_006	p-Cymol-Polystyrol	$2,40 \pm 0,04$ $2,08 \pm 0,10$
VE_007, VE_008, VE_009 VE_010, VE_011, VE_012	Diethylcarbonat-Polystyrol	$8,28 \pm 0,57$ $5,65 \pm 0,13$
VE_013, VE_014, VE_015 VE_016, VE_017, VE_018	n-Amylacetat-Polyethylen	$4,47 \pm 0,33$ $3,14 \pm 0,03$
VE_019, VE_020, VE_021 VE_022, VE_023, VE_024	p-Cymol-Polyethylen	$3,07 \pm 0,05$ $2,16 \pm 0,09$

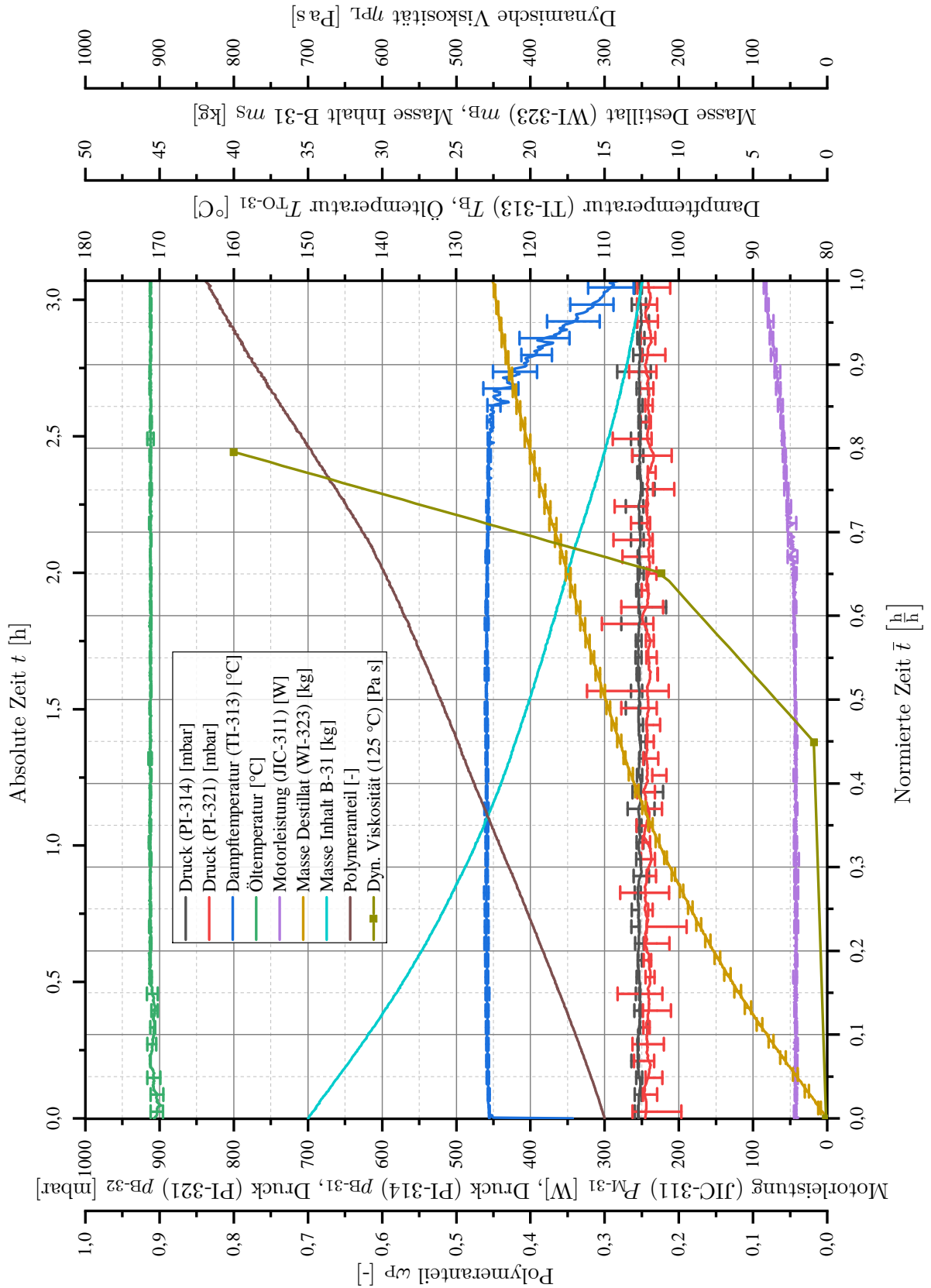


Abbildung 5.15: Vakuum-Entgasung von p-Cymol-Polyethylen bei einer Abtriebsdrehzahl des Rührers von $f_{B-31} = 6 \frac{1}{\text{min}}$ (Messreihen 'VE_019', 'VE_020' und 'VE_021'). Die jeweilige Messstelle ist in Klammern angegeben.

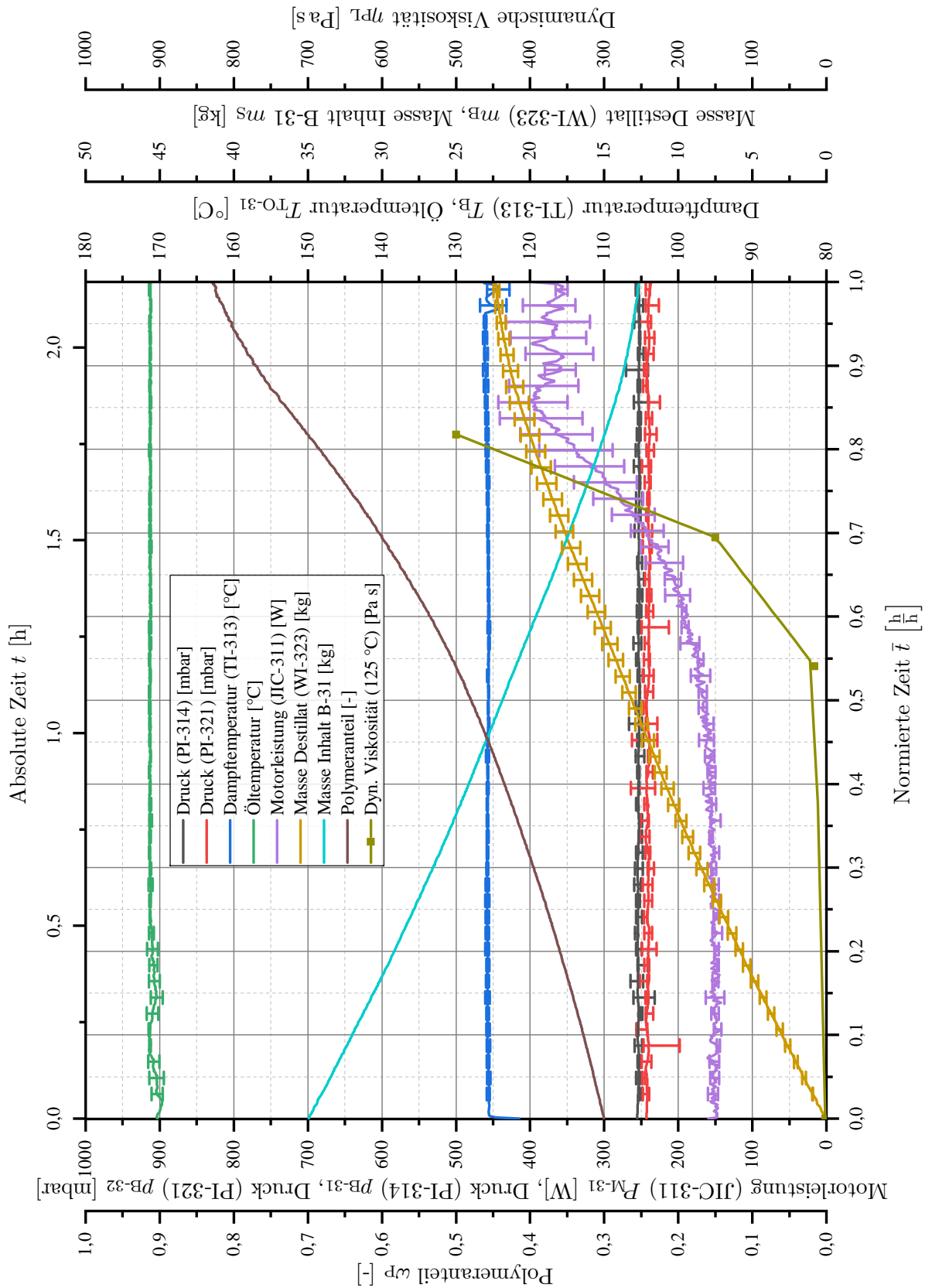


Abbildung 5.16: Vakuum-Entgasung des Systems p-Cymol-Polyethylen mit einer Abtriebsdrehzahl des Rührers von $f_{B-31} = 24 \frac{1}{\text{min}}$ (Messreihen 'VE_022', 'VE_023' und 'VE_024'). Die jeweilige Messstelle ist in Klammern angegeben.

p-Cymol-Polystyrol Wie aus den Verläufen der Messdaten in den Abbildungen A.6 und A.7 des Anhangs A ersichtlich, verbleibt bei diesem System die Dampftemperatur T_B über die gesamte Versuchsdauer in beiden Messreihen konstant auf dem Wert der anvisierten Gleichgewichtstemperatur. Lediglich bei Polymeranteilen von $\omega_{PS} > 0,6$ kommt es zu einem leichten Anstieg und größeren Schwankungen von T_B . Begründet werden kann diese Beobachtung durch die Dampfdruckerniedrigung von p-Cymol-Polystyrol in diesem Temperaturbereich, welche bereits in Kap. 5.2.1 vorgestellt wurde. Gleichwohl lässt dies die Folgerung zu, dass sich das System während der Vakuum-Entgasung durchgehend im thermodynamischen Gleichgewicht befindet. Die unterschiedlichen Ausgangswerte der Leistungsaufnahme P_{M-31} des Rührwerksmotors ist den beiden Drehzahleinstellungen geschuldet und unabhängig vom gerührten Medium oder dessen Füllstand. Die Gesamtversuchsdauer ist bei den Versuchen mit $f_{B-31} = 6 \text{ min}^{-1}$ im Vergleich zu denen mit $f_{B-31} = 24 \text{ min}^{-1}$ erwartungsgemäß leicht erhöht. Bei der letztgenannten Messreihe steigt P_{M-31} gegen Ende des Versuchs minimal an.

Diethylcarbonat-Polystyrol Die Verläufe der aufbereiteten Messdaten für dieses System sind in den Abbildungen A.8 und A.9 in Anhang A dargestellt. Auch hier verläuft die Dampftemperatur T_B bei beiden Versuchsreihen weitgehend konstant auf der mit dem angelegten Unterdruck korrelierenden Sättigungstemperatur. Das System befindet sich während der gesamten Versuchsdauer im thermodynamischen Gleichgewicht. Die höhere Viskosität führt im Verlauf der Vakuum-Entgasung im Falle $f_{B-31} = 6 \text{ min}^{-1}$ zu einer leichten und im Falle $f_{B-31} = 24 \text{ min}^{-1}$ zu einer starken Erhöhung von P_{M-31} . Die Gesamtversuchsdauer bei der geringeren Schergeschwindigkeit ist um den Faktor 1,5 länger als bei den Messreihen mit starker Scherung.

n-Amylacetat-Polyethylen Die Messdatenverläufe für dieses System zeigen die Abbildungen A.10 und A.11 des Anhangs A. Auffällig ist im Falle der niedrigen Abtriebsdrehzahl des Rührwerks ($f_{B-31} = 6 \text{ min}^{-1}$), dass die Dampftemperatur T_B ab einem Polymeranteil von $\omega_{PE} > 0,4$ bis zum Ende der Versuchsreihe abfällt, obwohl weder Druckschwankungen noch Änderungen der Thermalöl-Vorlauftemperatur auftreten. Aufgrund der eindeutigen Reproduzierbarkeit dieser Messwerte, wird eine Fehlfunktion der Sensoren oder der Signalverarbeitung ausgeschlossen. Da sich die Sumpftemperatur, erfasst über die Messstelle TI-316, durchgehend auf $T_S > 117^\circ\text{C}$, also einem Wert oberhalb der Gleichgewichtstemperatur, befindet und keine Auffälligkeit im Kurvenverlauf des Destillats beobachtet wird, ist dieser Messreihe dennoch das thermodynamische Gleichgewicht über die gesamte Versuchsdauer zuzusprechen. Aufgrund der im Vergleich zu Polystyrol höheren Grundviskosität wird der Entgasungsvorgang erwartungsgemäß bereits bei geringeren Polymeranteilen von der Schergeschwindigkeit beeinflusst. Demzufolge verläuft die Destillation über den gesamten Bereich bei geringerer Abtriebsdrehzahl f_{B-31} deutlich langsamer und die Versuchsdauer fällt entsprechend länger aus. Außerdem wird bei beiden Parameter-einstellungen ein Anstieg der Leistungsaufnahme P_{M-31} des Rührwerksmotors mit steigendem Polymeranteil festgestellt, welcher bei der höheren Abtriebsdrehzahl stärker ausgeprägt ist.

p-Cymol-Polyethylen Die oben bereits aufgeführten Abbildungen 5.15 und 5.16 zeigen die Verläufe der Messdaten für p-Cymol-Polyethylen bei niedriger und hoher Abtriebsdrehzahl f_{B-31} des Rührwerks. Die Dampftemperatur T_B verläuft weitgehend konstant auf dem Wert der Sättigungstemperatur bei anliegendem Unterdruck. Analog zu n-Amylacetat-Polyethylen ist ein Abfallen der Dampftemperatur gegen Ende der Versuchsdauer auszumachen. Da der Verlauf der Destillatmasse m_B an dieser Stelle keine Auffälligkeiten aufweist, wird auch in diesen Messreihen ein durchgehend vorliegendes thermodynamisches Gleichgewicht interpretiert. P_{M-31} des Rührwerksmotors nimmt im Verlauf der Vakuum-Entgasung bei beiden Rührgeschwindigkeiten zu, wobei auch bei diesem System die höhere Scherung zu einem deutlich stärker ausgeprägten Kurvenverlauf mit einer höheren Gesamtleistungsaufnahme führt.

5.4.3 Interpretation der Ergebnisse

Zur Interpretation der Versuchsreihen werden die aufbereiteten Messwerte mit Fokus auf die Verläufe des Wärmestroms \dot{Q}_V für die Verdampfung, der benetzten Wärmeübertragungsfläche A_{B-31} der Behälterwand, und der Leistungsaufnahme P_{M-31} des Rührwerksmotors differenziert betrachtet. Dabei lässt sich \dot{Q}_V aus dem Verlauf der Destillationsrate $\frac{dm_B(t)}{dt}$ wie folgt berechnen:

$$\dot{Q}_V = \frac{dm_B(t)}{dt} \cdot \Delta h_V. \quad (5.25)$$

Der Wert für A_{B-31} wird anhand der Stoffdichten und der Behältergeometrie berechnet. Die Darstellung erfolgt stets als Funktion des Polymeranteils ω_P . Außerdem werden die genannten Daten unter Verwendung der gleitenden Mittelwerte mit einer Breite von jeweils 100 Datenpunkten dargestellt. Dies entspricht einer Auflösung von ca. 15 min. Auf diese Weise ist es möglich, den Kurvenverlauf zu bewerten, ohne dass Fehlinterpretationen durch kurzzeitige Messwertschwankungen entstehen. Die Verläufe sind in Abb. 5.17 dargestellt.

Grundsätzlich läuft eine Verdampfung gemäß den Ausführungen zur Makrokinetik in Kap. 2.2.3 ab. Hier wurde für den allgemeinen Fall bereits festgehalten, dass - unabhängig davon, ob ein Diffusionsmodell oder die reine Kinetik angewendet wird - hohe Temperaturen, niedrige Viskositäten und hohe Fluktuation an der Grenzfläche des Phasenübergangs den Verdampfungsvorgang begünstigen. Gemäß VDI-Wärmeatlas [185] werden beim Behältersieden die Bereiche der Verdampfung mit steigender Überhitzung zwischen Behälterwand und Flüssigkeit mit „stilles Sieden“, „Blasensieden“, „instabiler Bereich“ und „Filmsieden“ anhand der Nukiyama-Kurve definiert. Nach dieser Einteilung befinden sich alle hier durchgeführten Messreihen im Bereich des stabilen Blasensiedens. Nach erfolgter Keimbildung an der Behälterwand wachsen dort einzelne Dampfblasen an, bis die Auftriebskräfte die Haltekräfte überschreiten. Anschließend reißen die Blasen in Richtung der Flüssigphase von der Behälterwand ab und steigen im Behälter auf [185]. Die Keimbildung wird durch eine geringe Grenzflächenspannung und hohe Diffusionskoeffizienten begünstigt [186]. Da diese Parameter durch die Viskosität und den Lösemittelanteil beeinflusst werden, wird die Keimbildung aus hydrodynamischer Sicht im Verlauf der Entgasung

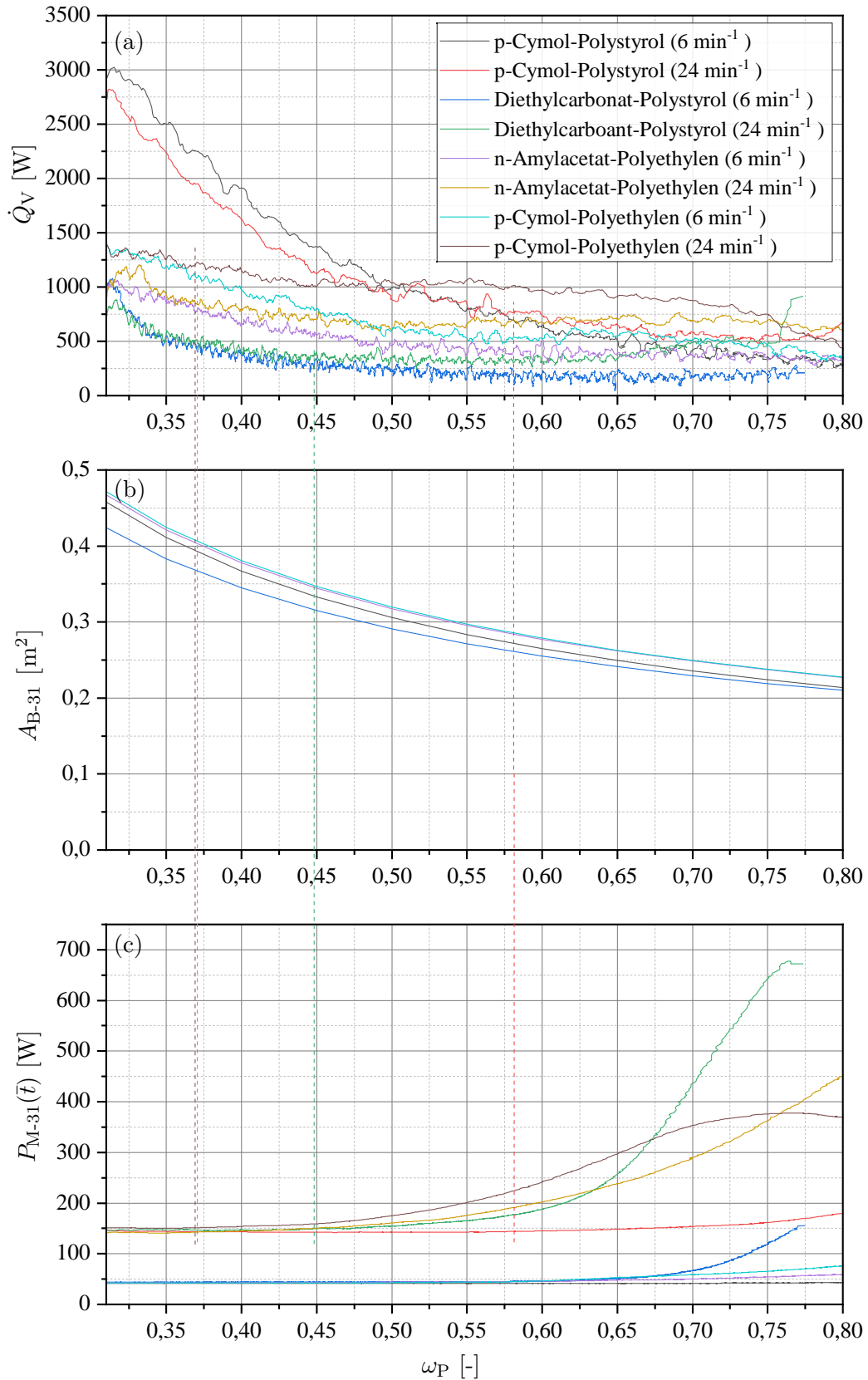


Abbildung 5.17: Vakuum-Entgasung: (a) Verlauf des Wärmestroms \dot{Q}_V für die Verdampfung, (b) der benetzten Wärmeübertragungsfläche A_{B-31} sowie (c) der Leistungsaufnahme P_{M-31} des Rührwerksmotors als Funktion des Polymeranteils ω_P .

immer weiter erschwert. In Kap. 5.3.1 wurde die Verdampfung bereits nach [60] mit steigendem Polymeranteil in die drei Phasen „freies Sieden“, „Blasenwachstum“ und „Diffusionskontrolle“ eingeteilt. Im Gegensatz zur kontinuierlichen Entspannungsverdampfung liegt der Fokus bei der Bewertung der Vakuum-Entgasung folglich auf den beiden letztgenannten Phasen.

Bei Betrachtung des zeitlichen Verlaufs des Wärmestroms \dot{Q}_V aus Abb. 5.17a wird ersichtlich, dass pro Messreihe mehr als eine Phase der Verdampfung auftritt. Im ersten Zeitabschnitt liegen für jedes der vier Polymer-Lösemittel-Systeme die Destillationsraten unabhängig von der Schergeschwindigkeit auf einem ähnlichen Niveau. Dies deutet darauf hin, dass sich die Systeme in diesem Bereich, bedingt durch die geringe Viskosität, (noch) in der Phase des „freien Siedens“ befinden. In diesem Regime entstehen Dampfblasen sehr schnell, wachsen aufgrund von zusätzlichem Stoffübergang oder durch Koaleszenz rasch weiter an und verlassen die Phasengrenze in Richtung der Gasphase [60]. Selbst ohne erzwungene Bewegung durch das Rührwerk würde das Entgasungsverhalten aufgrund freier Konvektion dem einer moderaten Durchmischung gleichkommen. Das System mit der geringsten Viskosität, also p-Cymol-Polystyrol, besitzt dabei erwartungsgemäß die höchste Destillationsrate. Allerdings ist auffällig, dass die höhere Abtriebsdrehzahl des Rührers sogar einen nachteiligen Effekt auf das Verdampfungsverhalten auszuüben scheint und die Destillationsrate in diesem ersten Zeitabschnitt bei $f_{B-31} = 6 \text{ min}^{-1}$ höher ausfällt als bei $f_{B-31} = 24 \text{ min}^{-1}$. Ähnliche Phänomene werden für binäre (begaste) Systeme im VDI-Wärmeatlas [187] beschrieben, bei denen eine Kombination aus aufwärtsgerichteter Blasenströmung bei hohem Durchsatz mit Rührorganen, die eine axiale Strömung (wie in vorliegendem Fall) verursachen, nicht empfohlen wird. Auch wird, unabhängig von der Rührergeometrie, von zu hohen Rührerfrequenzen berichtet, die bei hoher Gasleerrohrgeschwindigkeit den Wärmeübergang verringern. Für alle vier Systeme sinkt die Destillationsrate in diesem ersten Zeitabschnitt kontinuierlich ab. Dies steht in Einklang mit dem abnehmenden Füllstand und der damit verringerten genutzten Wärmeübertragungsfläche A_{B-31} der Behälterwand, dargestellt in Abb. 5.17b. Entsprechend ist der reine Einfluss der Polymerkonzentration in diesem Bereich vernachlässigbar. Die Abhängigkeit von A_{B-31} und ω_P ist nicht linear, da auch das Verhältnis von Lösemittel zu Polymer keine Linearität aufweist. Außerdem sorgt die Behältergeometrie mit nicht konstantem Oberflächen-Volumen-Verhältnis zusätzlich für eine Abflachung des Kurvenverlaufs von A_{B-31} bei höheren Werten von ω_P , da sich lediglich der Füllstand im zylindrischen Teil des Behälters verringert und der konische Bereich im unteren Behälterabschnitt stets gefüllt bleibt.

Ab einem bestimmten Polymeranteil zeigt sich in Abb. 5.17a für jedes System ein Abflachen der Kurvenverläufe der übertragenen Wärmeleistung \dot{Q}_V , was den Übergang vom „freien Sieden“ zur Phase des „Blasenwachstums“ aufzeigt. Dies geht mit einem Auseinander-Driften der Kurvenpaare für hohe und niedrige Schergeschwindigkeit des jeweiligen Systems einher. Im Falle von p-Cymol-Polystyrol ist dieser Übergang bei $\omega_{PS} \approx 0,58$, bei Diethylcarbonat-Polystyrol ab $\omega_{PS} \approx 0,45$ auszumachen. Bei den beiden Polyethylen-Systemen findet der Übergang bereits bei $\omega_{PE} \approx 0,37$ statt. Charakterisiert wird das Erreichen dieses Übergangsbereiches außerdem durch einen Anstieg in der Leistungsaufnahme ω_P des Rührwerkmotors, dargestellt in Abb. 5.17c. Ab

diesem Polymeranteil ist die Viskosität bereits so hoch, dass eine erzwungene Konvektion notwendig ist, um die Destillationsrate weiterhin auf einem adäquaten Niveau zu halten. Es zeigt sich, dass für alle vier Systeme in der Phase des „Blasenwachstums“ die jeweils höhere Abtriebsdrehzahl des Rührwerks, also eine geringere resultierende Viskosität und somit eine geringere Grenzflächenspannung, erwartungsgemäß zu einer gesteigerten Destillationsrate bzw. einem höheren Wärmefluss \dot{Q}_V führt. Außerdem sorgt die axiale Durchmischung für eine verbesserte Benetzung der Wärmeübertragungsfläche der Behälterwand. Entsprechend verläuft \dot{Q}_V für jedes System und für jede Rührerdrehzahl über den gesamten Bereich des „Blasenwachstums“ auf einem weitgehend konstanten Niveau. Nach [188] kann diese zweite Phase aus zwei Perspektiven betrachtet werden: Blasenwachstum aufgrund von Zähigkeitskräften, also in Abhängigkeit von der Viskosität, oder Blasenwachstum aufgrund von Stofftransportmechanismen. Es wird berichtet, dass der Einfluss der Zähigkeitskräfte v.a. zu Beginn eines Entgasungsprozesses überwiegt und hierbei das Wachstum der Blasen exponentiell mit der Zeit verläuft. Blasenwachstum durch Stofftransport wird hingegen am Ende einer Eindampfung beobachtet und verläuft proportional zu \sqrt{t} und somit deutlich langsamer [189]. Beides deckt sich mit der oben durchgeführten Einteilung der Phasen und der Annahme, dass Diffusion erst in der dritten Phase geschwindigkeitsbestimmend zu sein scheint.

Der Übergang in die dritte Verdampfungsphase, die Phase der „Diffusionskontrolle“, kann in Abb. 5.17a anhand eines erneuten Absinkens des Wärmeflusses festgestellt werden. Im betrachteten Konzentrationsbereich ist diese Beobachtung jedoch nur bei dem System p-Cymol-Polyethylen möglich. Alle anderen Polymer-Lösemittel-Systeme scheinen bei den jeweiligen Versuchsbedingungen die Phase des „Blasenwachstums“ nicht zu verlassen. Bemerkenswert ist, dass der Eintritt in die Phase der „Diffusionskontrolle“ für p-Cymol-Polyethylen unabhängig von der Schergeschwindigkeit bei einem Wert von $\omega_p \approx 0,7$ auftritt. In dieser Phase wird die Desolventierung von Polymerlösungen primär von molekularen Diffusionsvorgängen beeinflusst [60]. Streng genommen muss hierbei eine wechselseitige Diffusion, also sowohl eine Bewegung der Polymer- als auch der Lösemittelmoleküle, betrachtet werden. Da Erstere sich aufgrund ihrer Größe jedoch deutlich langsamer und näherungsweise in Form einer druckabhängigen Massenströmung (bulk flow) statt einer auf Konzentrationsgradienten beruhenden Diffusion bewegen, erfolgt die Bewertung dieser Phase ausschließlich anhand der Diffusion von Lösemittelmolekülen innerhalb der Polymermatrix [87]. Dabei kann nach [86] die Bewegung der Moleküle anhand der „freien-Volumen-Theorie“ beschrieben werden, die darauf basiert, dass höhere Temperaturen zu einer höheren kinetischen Energie der Polymerketten führen und dies folglich mit einer Ausdehnung des Materials und einer Bereitstellung von zusätzlich verfügbarem (freien) Volumen einhergeht. Dadurch wird den Molekülen eine neu-orientierende Bewegung mit geringen Reibungsverlusten ermöglicht. Die aktuelle Weiterentwicklung dieser Modellvorstellung beruht auf den Arbeiten von Vrentas und Duda, in welcher sich die Moleküle oder auch nur deren Teile mithilfe von sukzessiven, diskreten Sprüngen auf freies Lückenvolumen durch die Matrix bewegen [109]. Die Theorie des „freien-Volumens“ gilt grundsätzlich zwar nur für amorphe Polymere, jedoch ist bei ausreichendem Abstand oberhalb der Glasübergangstemperatur, wie es bei der betrachteten Vakuum-Entgasung der Fall ist, diese auch für kristalline Polymere, also neben Polystyrol

auch für Polyethylen, zulässig. Nach [86] wird der mithilfe dieser Modellvorstellung abgeschätzte Diffusionskoeffizient ausschließlich vom Zustand des Systems, also von der Temperatur und der Konzentration, beeinflusst. Er ist unabhängig von der Schergeschwindigkeit. Auch dies steht in Einklang mit den hier beschriebenen Beobachtungen. Außerdem gilt, dass die Konzentrationsabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten mit steigender Temperatur abnimmt [86].

Die Berücksichtigung des Einflusses der Schergeschwindigkeit in der Phase der „Diffusionskontrolle“ kann nach [188] mithilfe der dimensionslosen Kennzahl Fm unter folgenden Annahmen erfolgen:

- Eine durch Stofftransport entstehende Blase besteht ausschließlich aus Lösemitteldampf.
- Der Druck innerhalb der Blase ist konstant.
- Der Prozess läuft unter isothermen Bedingungen ab.
- Die Blase besitzt eine Größe, in der Oberflächenspannungen keinen Einfluss auf den Druck ausüben können.
- Normalspannungen aufgrund der Viskosität sind vernachlässigbar.

Fm wird als proportional zum Blasenwachstum beschrieben und ist definiert als

$$Fm = \frac{R \cdot T \cdot \Delta C}{p}. \quad (5.26)$$

Dabei steht ΔC für den Konzentrationsgradienten zwischen der Blasenoberfläche und deren Umgebung. Neben diesem Parameter begünstigen also auch hohe Temperaturen und/oder niedrige Drücke das Blasenwachstum. Die Verknüpfung mit dem Diffusionskoeffizienten und dem Radius der Gasblase r erfolgt gemäß

$$\frac{dr}{dt} = Fm \cdot \frac{D}{R}. \quad (5.27)$$

Da sich Kurvenverläufe von \dot{Q}_V aus Abb. 5.17a in der Phase der „Diffusionskontrolle“ nicht auf dem selben Niveau befinden, ist hier der deutliche Einfluss der Rührdrehzahl festzustellen. Die höhere Schergeschwindigkeit führt zu einer höheren Oberflächenerneuerung (ΔC in Gl. (5.26) steigt), besserem Wärmeeintrag (T in Gl. (5.26) steigt) und geringerer Viskosität (D in Gl. (5.27) steigt). Dies steht in gutem Einklang mit den Beobachtungen für diese Messreihe. Außerdem ist bei der in diesem Bereich vorherrschenden Viskosität eine Energiedissipation des Rührwerks, also eine Teilumwandlung der elektrischen Leistung ΔP_{M-31} in Wärme $\Delta \dot{Q}_V$, nicht auszuschließen. Eine Quantifizierung ist anhand der vorliegenden Daten jedoch nicht möglich.

In Tab. 5.10 sind die ermittelten Konzentrationsbereiche der betrachteten Polymer-Lösemittel-Systeme für die jeweilige Phase der Verdampfung zusammengefasst. Wie beschrieben, können mithilfe des eingesetzten Versuchsstands, der Parameterauswahl und der oberen Betrachtungsgrenze von $\omega_{p,2} \approx 0,8$ nur für p-Cymol-Polyethylen alle drei Phasen abgebildet werden. Die

Ergebnisse lassen die Folgerung zu, dass die optimale Schnittstelle zwischen einer vorgeschalteten statischen Entspannungsverdampfung und der Vakuum-Entgasung mit dem Übergang in die Phase des „Blasenwachstums“ einhergeht. Ebenso kann ein Verlassen letzterer Phase eine notwendige Übergabe des Mediums in einen nachgeschalteten Prozessabschnitt (z.B. Vakuum-Extrusion) aufzeigen.

Tabelle 5.10: Zusammenfassende Darstellung der drei Phasen der Verdampfung in Anlehnung an [60] mit den ermittelten Konzentrationsbereichen der betrachteten Polymer-Lösemittel-Systeme.

System	Phase der Verdampfung nach [60]		
	Freies Sieden	Blasenwachstum	Diffusionskontrolle
p-Cymol-Polystyrol	$0 < \omega_{PS} < 0,58$	$0,58 < \omega_{PS} < 0,80^1$	$0,80^1 < \omega_{PS} < 1$
Diethylcarbonat-Polystyrol	$0 < \omega_{PS} < 0,45$	$0,45 < \omega_{PS} < 0,80^1$	$0,80^1 < \omega_{PS} < 1$
n-Amylacetat-Polyethylen	$0 < \omega_{PE} < 0,37$	$0,37 < \omega_{PE} < 0,80^1$	$0,80^1 < \omega_{PE} < 1$
p-Cymol-Polyethylen	$0 < \omega_{PE} < 0,37$	$0,37 < \omega_{PE} < 0,70$	$0,70 < \omega_{PE} < 1$

¹ Die vorliegenden Ergebnisse zeigen, dass der tatsächliche Wert höher liegt. Die maximale untersuchte Polymerkonzentration von $\omega_P = 0,8$ lässt jedoch keine Quantifizierung zu.

Die drei Phasen lassen sich in Abb. 5.18, in welcher fotografische Aufnahmen des Systems p-Cymol-Polyethylen (exemplarisch anhand von Messreihe 'VE_021') zu unterschiedlichen Zeitpunkten des Entgasungsvorgangs in Behälter B-31 dargestellt sind, deutlich wiederfinden. In den Aufnahmen a bis c aus Abb. 5.18 ist ein starkes Sieden mit zahlreichen kleinen Dampfblasen erkennbar. Die Blasenbildung bei der vorliegenden Viskosität entspricht der getroffenen Interpretation einer stationären Verdampfung und freier Konvektion, also ohne den Einfluss des Rührwerks. Die Aufnahmen d und e zeigen eine deutliche Reduzierung der Anzahl und eine damit einhergehende Volumenzunahme der Blasen. Aufgrund der höheren Viskosität entsteht eine wandnahe Bugwelle in Drehrichtung vor dem Rührorgan, die sich mit zunehmendem Polymeranteil stärker ausprägt. Die Wärmeübertragung von der mit Thermalöl durchströmten Behälterwand in das gerührte Medium wird durch die Zwangskonvektion stark verbessert. Ab der Aufnahme f sinkt die Blasenanzahl noch einmal deutlich ab. In dieser Phase ist die Diffusion limitierend für die Verdampfung. Die erzwungene Konvektion dient neben der oben erwähnten Energiedissipation der Oberflächenerneuerung zur Erhöhung des Konzentrationsgradienten an der Phasengrenzfläche der Polymerlösung.

Für diesen Abschnitt lässt sich zusammenfassend festhalten, dass die mithilfe des eingesetzten Versuchsstands generierten Messwerte eine sehr gute Basis für die Analyse und Bewertung der Vakuum-Entgasung darstellen. Sowohl die in der Literatur aufgeführten Interpretationen zu ähnlichen Fragestellungen als auch die im Rahmen der vorliegenden Arbeit aufgestellten theoretischen Ansätze konnten anhand der experimentellen Daten eindeutig bestätigt werden. Die erfolgreich durchgeführte Ermittlung der kritischen Polymerkonzentration, die den Übergang des Polymer-Lösemittel-Systems von einer Verdampfungsphase in die darauffolgende charakterisiert, ist für die verfahrenstechnische Prozessauslegung einer gestuften Desolventierung von

enormer Bedeutung. Die Daten lassen den Schluss zu, dass der eingesetzte Versuchsstand zur Vakuum-Entgasung zwar für die Phase des „freien Siedens“ eingesetzt werden kann, jedoch nicht am optimalen Betriebspunkt agiert. Durch eine rasche Volumenreduzierung kann die zur Verfügung gestellte Wärmeübertragungsfläche nicht vollständig genutzt werden. Außerdem findet kein Einfluss des Rührwerks auf den Destillationsprozess statt, wodurch die Effizienz dieses Aggregats nicht ausgeschöpft wird. Vielmehr sollte der zweite Verdampfungsabschnitt, die Phase des „Blasenwachstums“, also eine höhere Eintrittskonzentration für die Vakuum-Entgasung angestrebt werden. Aufgrund des erhöhten Polymeranteils ω_P tritt eine Volumenreduktion und somit eine Verringerung der genutzten Wärmeübertragungsfläche in dieser Phase nur noch geringfügig auf. In Kombination mit der erzwungenen Konvektion durch das Rührorgan bewirkt dies eine weitgehend konstante Destillationsrate. Ein Absinken des Wärmestroms charakterisiert das Erreichen der Phase der „Diffusionskontrolle“. So ist es möglich, mithilfe der vorhandenen Daten, den für ein Polymer-Lösemittel-System spezifischen optimalen Übergabepunkt $\omega_{P,1}$ zwischen der vorgeschalteten Entspannungsverdampfung und der Vakuum-Entgasung sowie die kritische Polymerkonzentration $\omega_{P,2}$ zur weiteren Übergabe an die Vakuum-Extrusion im Downstream zu bestimmen. Dadurch können sowohl die Auslegung als auch die Betriebsweise einer verfahrenstechnischen Anlage optimiert werden. Diese Vorhersagbarkeit der Stoffströme ist die Basis für eine Bewertung des Prozesses bezüglich technischer und ökonomischer Aspekte, welche in Kap. 5.5 eingehend diskutiert werden.

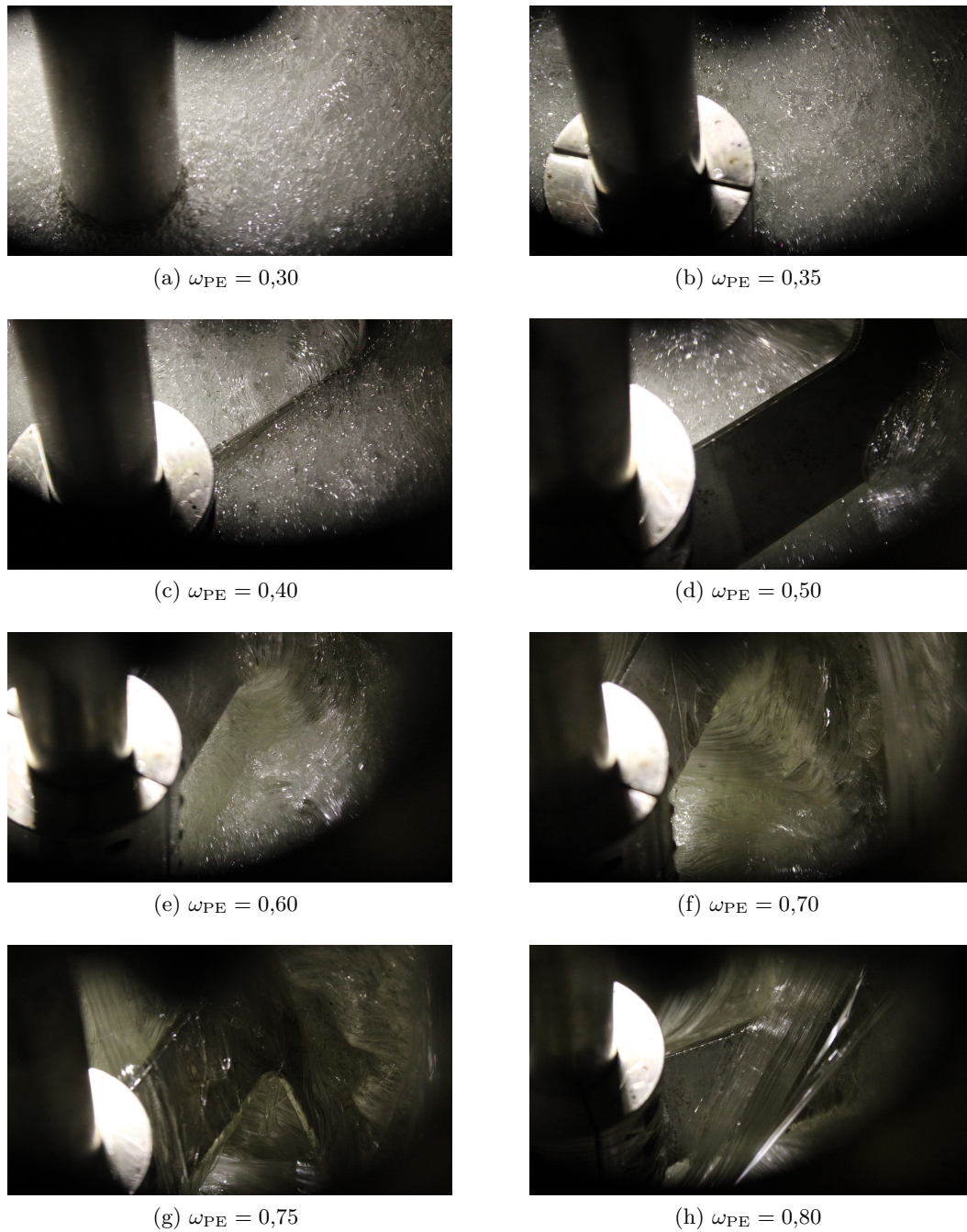


Abbildung 5.18: Vakuum-Entgasung des Systems p-Cymol-Polyethylen (Messreihe 'VE_021'). Entwicklung des Füllstands und der Viskosität mit zunehmendem Polymeranteil ω_{PE} .

5.5 Technische und ökonomische Evaluierung

Wie bereits in der Arbeitshypothese aus Kap. 3 aufgeführt wurde, besteht der in dieser Arbeit verfolgte Lösungsansatz aus einem zweistufigen Desolventierungsprozess aus einer Entspannungsverdampfung und einer nachgeschalteten Vakuum-Entgasung. Um dieses Konzept aussagekräftig bewerten zu können, bietet sich ein Vergleich mit Konzepten an, welche jeweils nur eine der beiden Technologien zur Desolventierung berücksichtigen. Zur objektiven Darstellung werden außerdem kontinuierliche Ein- und Ausgangs-Stoffströme mit $\omega_{P,0} = 0,1$ und $\omega_{P,2} = 0,8$ um den Bilanzraum definiert. Um dieser Prämisse gerecht zu werden, muss das in dieser Arbeit verfolgte Konzept, im Folgenden als Szenario 1 bezeichnet, um eine weitere parallele Vakuum-Entgasung erweitert werden. Zur technischen Evaluierung sind die Hauptkomponenten dieses Verfahrenskonzepts in Abb. 5.19 anhand eines vereinfachten Prozessflussdiagramms dargestellt. Hilfsmedien wie Thermalöl- und Kühlwasserversorgung sowie Vakuumpumpen, Vorabscheider und Destillat-Stoffströme sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Der Entspannungsbehälter wird bei konstantem Füllgrad näherungsweise nach dem Prinzip „first in, first out“, vergleichbar mit einer Pfropfenströmung, betrieben. Der niederviskose Eingangs-Stoffstrom kann in einem Wärmetauscher einfacher Bauart überhitzt werden und mithilfe einer Schneckenpumpe, oder einer vergleichbaren Pumpentechnologie, aus dem Entspannungsbehälter ausgetragen werden. Im stationären Betrieb und unter Einsatz von technisch optimierten Aggregaten werden eine Jakobzahl von $Ja = 0,5$ und ein Wirkungsgrad von $\eta_V = 90\%$ angenommen. Die anschließende Vakuum-Entgasung erfolgt im Tandembetrieb. Das hochviskose Produkt mit $\omega_{P,2}$ des betrachteten Bilanzraums wird den Prozessschritten im Downstream mithilfe einer Zahnradpumpe zugeführt.

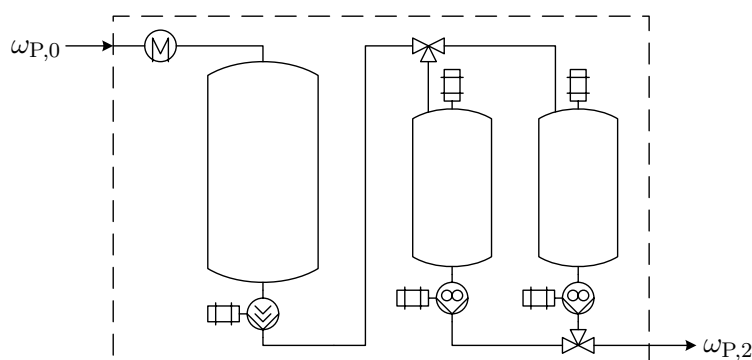


Abbildung 5.19: Szenario 1: Zweistufiges Konzept bestehend aus Entspannungsverdampfung und nachgeschalteter Vakuum-Entgasung mit zwei parallelen Stufen.

Eine Desolventierung durch ausschließlich wiederholte Entspannungsverdampfung ist in Abb. 5.20 dargestellt. Auch hier wird pro Stufe mit einer Jakobzahl von $Ja = 0,5$ und einem Wirkungsgrad von $\eta_V = 90\%$ kalkuliert. Für dieses, als Szenario 2 bezeichnete, Konzept wären demnach vier Stufen notwendig, um die geforderte Desolventierung zu realisieren und einen Polymeranteil

von $\omega_{P,2} = 0,8$ zu erreichen. Es fallen dementsprechend die beiden Baugruppen der Vakuum-Entgasung weg, drei zusätzliche Entspannungsbehälter, drei Wärmetauscher für hochviskose Fluide und zwei zusätzliche Zahnradpumpen, jeweils angepasst an die Kapazitätsanforderungen gemäß resultierender Stoffströme, sind dem Bilanzraum hinzuzufügen.

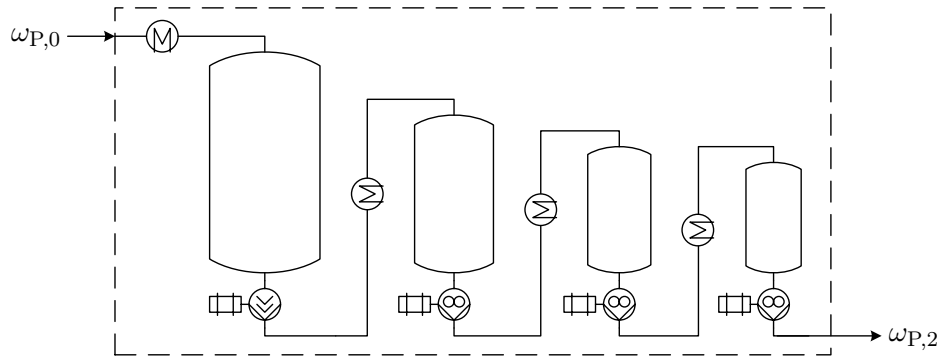


Abbildung 5.20: Szenario 2: Ausschließliche Entspannungsverdampfung mit vier in Reihe geschalteten Stufen.

Das dritte Szenario besteht im Umkehrschluss ausschließlich aus dem Konzept der Vakuum-Entgasung und ist in Abb. 5.21 dargestellt.

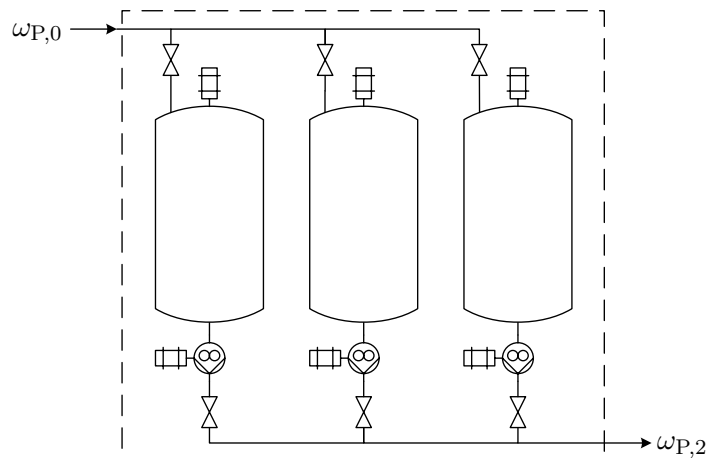


Abbildung 5.21: Szenario 3: Ausschließliche Vakuum-Entgasung mit drei parallelen Stufen.

Da das Volumen des eintretenden Stoffstroms bei Szenario 3 im Vergleich zu den Szenarien 1 und 2 nicht auf die Hälfte reduziert wird, muss mit deutlich längeren Zykluszeiten kalkuliert werden. Aufgrund der Simultaneität der Verfahrensschritte „Befüllen“, „Entgasen“ und „Entleeren“, müssen drei Aggregate in Parallelschaltung implementiert werden, um den Stoffstrom mit $\omega_{P,2} = 0,8$ kontinuierlich zu generieren. Diese Aggregate müssten jeweils das selbe Volumen aufweisen wie die erste Stufe aus den Szenarien 1 und 2. Auf eine Schneckenpumpe und jegli-

che Wärmetauscher kann verzichtet, jedoch müssen insgesamt drei Zahnradpumpen eingeplant werden.

Zur ökonomischen Evaluierung der genannten verfahrenstechnischen Konzepte werden gemäß der Arbeitshypothese die drei folgenden Bewertungskategorien herangezogen: Investitionskosten, Betriebskosten und Produktqualität.

5.5.1 Investitionskosten

Um keine absoluten Investitionskosten zu verwenden, wird die Bewertung stets in Relation zu Szenario 1 gesetzt. Nach dem Chemical Engineering Plant Cost Index (CEPCI) setzt sich der monetäre Aufwand einer Anlage in der chemischen Industrie aus den folgenden vier Subindizes zusammen [190]: Apparate- und Maschinenkosten (51 %), Aufbau und Errichtung (29 %), Gebäude (4,5 %) und Ingenieursdienstleistung (15,5 %). Von den Apparate- und Maschinenkosten nehmen die Kosten für Behälter, Wärmetauscher und Pumpen mit mehr als 40 % einen beträchtlichen Anteil ein. Aus diesem Grund, und um den Zusammenhang möglichst übersichtlich darzustellen, werden auch nur diese Ausrüstungsteile im Rahmen der ökonomischen Bewertung berücksichtigt. Die Kosten für Rohrleitungen, Stahlbau und Instrumentierung werden für alle drei Szenarien näherungsweise als identisch angenommen. Zur Gewichtung der Aufwendungen für die Einzelaggregate innerhalb des Gesamtanlagen-Layouts existiert eine Reihe von Ansätzen, die mithilfe von Faktoren die Beschaffungskosten in tatsächliche Investitionskosten überführen [190, 191]. Eine bewährte und zeitgemäße Variante stellen die sog. Modulfaktoren nach Garret [192] dar, welche für viele typische Anlagenkomponenten tabelliert verfügbar sind [91]. Diese Faktoren berücksichtigen die Arbeits- und Materialkosten für den Einbau, Frachtkosten, Versicherungen, Standortausgaben sowie Zusatzequipment für den optimalen Betrieb der Aggregate. Tab. 5.11 zeigt die Überführung der für die vorliegende Bewertung relevanten Ausrüstungsteile von relativen Beschaffungskosten in relative Investitionskosten mithilfe der Modulfaktoren. Auf diese Weise wird ersichtlich, dass beispielsweise eine Zahnradpumpe annähernd identische Investitionskosten verursacht wie ein Rührbehälter, obwohl der Einkaufspreis lediglich bei 73 % liegt.

Aus den in Abb. 5.19 bis 5.21 dargestellten Szenarien und den resultierenden Stoffströmen lassen sich die jeweiligen Scale-Up-Faktoren der Einzelkomponenten bestimmen. Da der Scale-Up-Faktor keine direkte Proportionalität zu den Investitionskosten aufweist, wird für Behälter i.d.R. die sog. „six-tenths rule“ angewendet, die einen Degressionsexponenten von 0,6 nach folgender Gleichung berücksichtigt [91]:

$$\text{Investitionskosten}_2 = \text{Investitionskosten}_1 \cdot \left(\frac{\text{Scale-Up-Faktor}_2}{\text{Scale-Up-Faktor}_1} \right)^{0,6} \quad (5.28)$$

Dabei stehen die Indizes 1 und 2 für entsprechende Ausrüstungsteile unterschiedlicher Skalierungsgrößen. Für Pumpen und Wärmetauscher finden sich weitere Degressionsexponenten, welche sich mit Kenntnis über z.B. Materialauswahl, Druckstufen und anderen Auslegungsdaten präzisieren lassen. Diese sind ebenfalls in Tab. 5.11 aufgeführt [192].

Tabelle 5.11: Überführung der relativen Beschaffungskosten in relative Investitionskosten mithilfe der Modulfaktoren nach Garrett sowie Angabe des jeweiligen Degressionsexponenten [91, 192].

Aggregat	Rel. Beschaffungskosten¹[-]	Modulfaktor	Rel. Investitionskosten [-]	Degressionsexponent
Behälter gerührt	1,00	2,50	2,50	0,60
Behälter ungerührt	0,67	1,80	1,21	0,60
Zahnradpumpe	0,73	3,30	2,41	0,75
Schneckenpumpe	0,30	3,30	0,99	0,59
Wärmetauscher niederviskos	0,06	2,00	0,12	0,68
Wärmetauscher hochviskos	0,97	2,00	1,94	0,68

¹ Basierend auf Erfahrungswerten und vorliegenden Richtpreisangeboten.

Mithilfe von Gl. (5.28) ergibt sich für jedes der Szenarien eine Summe an relativen Investitionskosten - unabhängig von den absoluten Marktpreisen und der absoluten Anlagenkapazität. Die Werte sind in Tab. 5.12 aufgelistet und erlauben einen objektiven Vergleich zwischen den drei Verfahrenskonzepten. Es lässt sich feststellen, dass das Szenario 1 den anderen beiden Szenarien bezüglich der Investitionskosten eindeutig überlegen ist. Szenario 2 und 3 verursachen in Relation zu Szenario 1 jeweils einen rund 50 % höheren Aufwand.

Tabelle 5.12: Überführung der Investitionskosten der Einzelaggregate mithilfe der Scale-Up-Faktoren und Gl. (5.28) in relative Gesamt-Investitionskosten der betrachteten Szenarien (rundungsbedingte Abweichungen möglich).

Szenario	Aggregat	Scale-Up-Faktor	Kosten-Faktor	Rel. Investitionskosten [-]
1	Behälter ungerührt	100%	1,00	1,21
	Behälter gerührt	100%	1,00	2,50
	Behälter gerührt	100%	1,00	2,50
	Wärmetauscher niederviskos	100%	1,00	0,12
	Schneckenpumpe	100%	1,00	0,99
	Zahnradpumpe	100%	1,00	2,41
	Zahnradpumpe	100%	1,00	2,41
	Summe			12,13
2	Behälter ungerührt	100%	1,00	1,21
	Behälter ungerührt	56%	0,71	0,85
	Behälter ungerührt	31%	0,50	0,60
	Behälter ungerührt	17%	0,26	0,32
	Schneckenpumpe	100%	1,00	0,99
	Zahnradpumpe	294%	1,89	4,55
	Zahnradpumpe	165%	1,34	3,23
	Zahnradpumpe	100%	1,00	2,41
	Wärmetauscher niederviskos	100%	1,00	0,12
	Wärmetauscher hochviskos	56%	0,67	1,31
	Wärmetauscher hochviskos	31%	0,45	0,87
	Wärmetauscher hochviskos	17%	0,30	0,58
	Summe			17,56
3	Behälter gerührt	200%	1,52	3,79
	Behälter gerührt	200%	1,52	3,79
	Behälter gerührt	200%	1,52	3,79
	Zahnradpumpe	100%	1,00	2,41
	Zahnradpumpe	100%	1,00	2,41
	Zahnradpumpe	100%	1,00	2,41
	Summe			18,59

5.5.2 Betriebskosten

Die Betriebskosten der diskutierten Szenarien lassen sich mithilfe des elektrischen und thermischen Leistungsbedarfs abschätzen. Letzterer setzt sich insbesondere aus der Energie zusammen, die für das Aufheizen des Feeds und die Phasenübergänge des Lösemittels (Verdampfen und Kondensieren) benötigt wird. Außerdem besteht thermischer Energiebedarf aufgrund von unterschiedlichen Temperaturniveaus. Beide genannten Bedarfe sind für alle drei Szenarien entweder als identisch anzusehen oder in erster Linie im Anfahrfall der Anlage von Bedeutung und werden somit für die Evaluierung des stationären Prozesses im Folgenden vernachlässigt. Zusätz-

liche thermische Energie während des Betriebs für die Kompensation von Wärmeverlusten der beheizten Anlagenkomponenten ist wiederum von der Behälteroberfläche abhängig und für jedes Szenario separat zu bewerten. Dementsprechend wird der thermische Leistungsbedarf ausschließlich anhand der auftretenden relativen Wärmeverluste der Behälter diskutiert. Da ein Behälter bei der Entspannungsverdampfung einen wesentlichen Teil des Volumens für die Dampfbildung zur Verfügung stellen muss, wird das Nutzvolumen der entsprechen Szenarien im Vergleich zur Vakuum-Entgasung mit 50 % bewertet. Aus diesem Grund wird hier ein Faktor von Zwei in der Berechnung berücksichtigt. Da das Oberflächen-Volumen-Verhältnis abhängig von der Behältergeometrie ist und somit keinen konstanten Wert besitzt, wird der Scale-Up-Faktor für die Berechnung der Wärmeverluste näherungsweise in Relation zur Behälteroberfläche gesetzt. Der elektrische Leistungsbedarf wird anhand der beteiligten elektrischen Verbraucher evaluiert und fließt direkt proportional zur Skalierungsgröße in die Bewertung ein. In Tab. 5.13 sind die Werte der relativen Betriebskosten und deren Summen der betrachteten Szenarien aufgeführt.

Tabelle 5.13: Abschätzung der relativen Betriebskosten der dargestellten Szenarien aufgrund von elektrischem Leistungsbedarf und Wärmeverlusten.

Szenario	Aggregat	Scale-Up-Faktor	Rel. elektrische Leistung [-]	Rel. Wärmeverluste [-]
1	Behälter ungerührt	100%	0,00	2,00
	Behälter gerührt	100%	1,00	1,00
	Behälter gerührt	100%	1,00	1,00
	Schneckenpumpe	100%	1,00	0,00
	Zahnradpumpe	100%	1,00	0,00
	Zahnradpumpe	100%	1,00	0,00
	Summe			5,00
2	Behälter ungerührt	100%	0,00	2,00
	Behälter ungerührt	56%	0,00	1,12
	Behälter ungerührt	31%	0,00	0,62
	Behälter ungerührt	17%	0,00	0,34
	Schneckenpumpe	100%	1,00	0,00
	Zahnradpumpe	294%	2,94	0,00
	Zahnradpumpe	165%	1,65	0,00
	Zahnradpumpe	100%	1,00	0,00
Summe			6,59	4,08
3	Behälter gerührt	200%	2,00	2,00
	Behälter gerührt	200%	2,00	2,00
	Behälter gerührt	200%	2,00	2,00
	Zahnradpumpe	100%	1,00	0,00
	Zahnradpumpe	100%	1,00	0,00
	Zahnradpumpe	100%	1,00	0,00
Summe			9,00	6,00

Analog zu den Investitionskosten ergibt sich auch bei der Betrachtung der Betriebskosten für

Szenario 1 im direkten Vergleich die beste Bewertung. Szenario 2 rangiert mit ungünstigeren Werten auf dem zweiten Platz. Mit einem fast doppelt so hohen elektrischen Leistungsbedarf wie Szenario 1 verursacht Szenario 3 die höchsten Betriebskosten.

5.5.3 Produktqualität

In vorliegender Fragestellung wird die Produktqualität der Intermediate mit der Polymerkonzentration $\omega_{P,2} = 0,8$ durch die jeweilige Temperatur-Zeit-Belastung im Upstream beeinflusst. Charakteristisch für einen Qualitätsverlust ist die Verkürzung der Kettenlänge der Makromoleküle, messbar mithilfe der Gelpermeationschromatographie über das Gewichtsmittel $\overline{M}_{\omega,P}$ und dem zugehörigen Polydispersitätsindex PDI. Für die Qualitätsbewertung werden diese Parameter stets in Relation zur eingesetzten Kunststoff-Neuware des Polymers betrachtet. In der Praxis ist ein Qualitätsverlust üblicherweise erst ab einer Reduzierung von $\overline{M}_{\omega,P}$ um 10% gegenüber dem Ausgangswert relevant. Die GPC-Ergebnisse wurden im Rahmen der UNIFAC-Berechnung bereits in Tab. 5.3 präsentiert. Wie beschrieben, ist bei Polyethylen zusätzlich die Veränderung der Kristallinität K und des Schmelzpunktes T_S zu bewerten, deren Werte mithilfe der dynamischen Differenzkalorimetrie ermittelt wurden. Die genannten Messergebnisse sind in Tab. 5.14 aufgeführt. Sowohl die DSC- als auch die GPC-Messungen zeigen für beide Polymere, dass eine höhere Temperatur-Zeit-Belastung zu einem tendenziell stärkeren Abbau der Polymer-Molekülmasse führt.

Tabelle 5.14: Messwerte der dynamischen Differenzkalorimetrie für das eingesetzte Polyethylen: Ausgangszustand, nach geringer und nach hoher Temperatur-Zeit-Belastung im jeweiligen Lösemittel.

System	Bezeichnung	K [%]	T_S [°C]
Lupolen 2420K	Ausgangsmaterial	$36,0 \pm 0,3$	$116,6 \pm 0,6$
n-Amylacetat-Polyethylen	60°C und 60 min	$37,2 \pm 1,1$	$116,2 \pm 0,2$
	120°C und 180 min	$37,6 \pm 0,2$	$116,3 \pm 0,0$
p-Cymol-Polyethylen	60°C und 60 min	$39,9 \pm 1,3$	$116,8 \pm 0,3$
	100°C und 180 min	$42,5 \pm 1,4$	$116,9 \pm 0,1$

Nach [169, 193] ist eine Polymerdegradation bei Temperaturen unterhalb von 250 °C weniger auf einen thermischen Abbau als vielmehr auf eine Oxidationsreaktion aufgrund von gelöstem Sauerstoff zurückzuführen. Dennoch stellt die Temperatur-Zeit-Belastung für die theoretische Bewertung der hier betrachteten Szenarien in Hinblick auf die Produktqualität ein sinnvolles Werkzeug dar. Bei der Entspannungsverdampfung wird die Polymerlösung für eine kurze Zeit einem vergleichsweise hohem Temperaturniveau ausgesetzt. Bei der Vakuum-Entgasung ist die Verweilzeit höher, die Prozesstemperatur jedoch geringer. Entsprechend muss nun für die drei zu vergleichenden Szenarien bewertet werden, welche Verweilzeit für den jeweiligen Verfahrensschritt bei entsprechendem Temperaturniveau vorliegt. Eine weitverbreitete Methode zur relativen Abschätzung des Einflusses der Temperatur auf die Reaktionsgeschwindigkeit ist die sog. RGT- oder VAN-'T-HOFF'sche Regel. Diese besagt, dass eine Temperaturerhöhung um 10 K

mindestens zu einer Verdopplung der Reaktionsgeschwindigkeit führt [194]. Da eine Verkürzung von Polymerketten, also der Abbau der Polymer-Molekülmasse, einer Depolymerisationsreaktion gleichzusetzen ist, ist die RGT-Regel auch für die vorliegende Fragestellung gültig. Dies deckt sich mit Messdaten von [193], bei denen die Verdopplung der Verweilzeit und konstanter Temperatur bei der Polyolefinverarbeitung mit einer Halbierung der Molekülmasse einhergeht. In Tab. 5.15 erfolgt die Abschätzung der Temperatur-Zeit-Belastung des jeweiligen Prozessschritts mithilfe der relativen Depolymerisationsgeschwindigkeit im Vergleich zur Vakuum-Entgasung. Gemäß den Erkenntnissen aus Kap. 5.4 wird als konservative Abschätzung eine durchschnittliche Verweilzeit bei der Vakuum-Entgasung von 300 min gewählt. Es zeigt sich, dass eine Temperaturerhöhung für die Überhitzung bei der Entspannungsverdampfung um 60 K gegenüber der Vakuum-Entgasung eine rechnerische Geschwindigkeitserhöhung des Polymerabbaus um mindestens den Faktor $2^6 = 64$ zur Folge hat. Da die Entmischungstemperatur bei der ersten Stufe der Entspannungsverdampfung geringer ist als bei allen darauffolgenden Stufen, nimmt die Temperaturerhöhung ab der zweiten Stufe höhere Werte an, um die anvisierte Jakobzahl von 0,5 zu erreichen. Basierend auf den vorliegenden Daten sind hier durchschnittlich 100 K anzusetzen. Zur Einordnung der hier abgeschätzten Größen ist in Tab. 5.15 außerdem die zu erwartende Temperatur-Zeit-Belastung bei der sich anschließenden Vakuum-Extrusion aufgeführt, die auf experimentellen Daten von [193] basiert. Die jeweilige Verweilzeit wird mit der relativen Depolymerisationsgeschwindigkeit multipliziert, um einen gerechten Vergleich der tatsächlichen relativen Temperatur-Zeit-Belastung zuzulassen.

Tabelle 5.15: Abschätzung der relativen Temperatur-Zeit-Belastung pro Prozessschritt der betrachteten Szenarien mithilfe der VAN-'T-HOFF'schen Regel [194].

Parameter	Vakuum- Entgasung	Entspannungsverdampfung		Vakuum- Extrusion
		Stufe 1	Stufen 2-4	
Temperaturerhöhung [K]	0	60	100	120 [193]
Depolymerisationsgeschwindigkeit $[\frac{1}{\text{min}}]$	1	64	1024	4096
Verweilzeit auf Temperatur [min]	300	0,3	2,4	1 [193]
Rel. Temperatur-Zeit-Belastung [-]	300	19,2	2457,6	4096

Wärmeübertrager für niederviskose Medien werden üblicherweise als kostengünstige Plattenwärmetauscher ausgeführt. Diese besitzen eine große Wärmeaustauschfläche bei geringem Volumen, sodass sich entsprechend geringe Verweilzeiten ergeben. Die Übertragung von Wärme auf hochviskose Medien ist hingegen deutlich herausfordernder, da Plattenwärmetauscher entweder zu hohe Druckverluste verursachen oder verblocken. Entsprechend müssen Wärmetauscher für hochviskose Medien besondere geometrische Merkmale aufweisen. Charakteristisch sind große freie Querschnitte für eine druckverlustarme Durchströmung - häufig ausgeführt als Geradrohrbündel. Hieraus ergeben sich vergleichsweise geringe Wärmeaustauschflächen, weshalb diese Wärmetauscher sehr groß dimensioniert werden müssen und eine höhere notwendige Verweilzeit resultiert. Zu Berechnungszwecken werden hierfür belastbare Auslegungsdaten von Wärmetauschern für einen definierten Volumenstrom aus Erfahrungswerten und repräsentativen Projektinhalten verwendet. Da sich der Wärme- und Stofftransport direkt proportional zur Skalierungsgröße ver-

halten, sind die auf diese Weise kalkulierten Verweilzeiten - analog zu allen in diesem Kapitel diskutierten Bewertungsparametern - als unabhängig von der Anlagenkapazität anzusehen. Die auf diese Weise berechnete gesamte relative Temperatur-Zeit-Belastung der drei betrachteten Szenarien ist in Tab. 5.16 aufgeführt.

Tabelle 5.16: Gesamte relative Temperatur-Zeit-Belastung der betrachteten Szenarien unter Berücksichtigung der Temperatur und Verweilzeit der einzelnen Prozessschritte.

Szenario	Prozessschritt	Rel. Temperatur-Zeit-Belastung [-]
1	Entspannungsverdampfung	19,2
	Vakuum-Entgasung	300
	Summe	319,2
2	Entspannungsverdampfung (Stufe 1)	19,2
	Entspannungsverdampfung (Stufe 2)	2457,6
	Entspannungsverdampfung (Stufe 3)	2457,6
	Entspannungsverdampfung (Stufe 4)	2457,6
	Summe	7392
3	Vakuum-Entgasung (Stufe 1)	300
	Vakuum-Entgasung (Stufe 2)	300
	Summe	600

Wie bereits bei der Betrachtung der Investitions- und Betriebskosten ist das Szenario 1 im direkten Vergleich zu den Szenarien 2 und 3 als eindeutig überlegen zu bewerten. Rein kalkulatorisch ist bei einer 2-stufigen Prozessführung aus Entspannungsverdampfung und anschließender Vakuum-Entgasung ein rund halb so stark ausgeprägter Polymerabbau während der Desolventierung zu erwarten wie bei einer reinen Vakuum-Entgasung. Bemerkenswert ist die um mehr als den Faktor 20 höhere Temperatur-Zeit-Belastung bei Szenario 2, welche unter den getroffenen Annahmen sogar höher als bei der Vakuum-Extrusion ausfällt. Hierbei gilt zu beachten, dass bei einer Extrusion neben der thermischen Belastung starke mechanische Kräfte auf das Polymer einwirken und zu einer zusätzlichen Degradation des Kunststoffes führen können.

Die Gesamtinterpretation der ökonomischen Bewertung fällt entsprechend zu Gunsten des Szenarios 1 aus, welches - basierend auf den hier aufgeführten Erkenntnissen - für eine technische Umsetzung innerhalb eines Anlagenkonzeptes für einen lösemittelbasierten Recyclingprozess augenscheinlich zu bevorzugen ist.

Kapitel 6

Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen der vorliegenden Dissertation wurden Untersuchungen zur Desolventierung von Polymerlösungen als Teilprozess eines lösemittelbasierten Kunststoff-Recycling-Verfahrens betrachtet. Als Modellsubstanzen dienten die Polymer-Lösemittel-Systeme p-Cymol-Polystyrol, Diethylcarbonat-Polystyrol, n-Amylacetat-Polyethylen und p-Cymol-Polyethylen. Das Ziel der Arbeit war es, ein tieferes Verständnis der auftretenden Phänomene während der Desolventierung zu erlangen und entscheidende Einflussgrößen innerhalb des Prozesses sowohl zu identifizieren als auch zu gewichten. Darauf aufbauend sollte eine Beschreibung einer möglichen technischen Umsetzung und deren Ökonomie erfolgen. Da unterhalb eines Lösemittelanteils von 20% etablierte Technologien zur Desolventierung vorliegen und in der (wissenschaftlichen) Fachwelt bereits hinreichend genau beschrieben sind, lag der Schwerpunkt der Aufgabenstellung auf einem Polymer-Konzentrationsbereich von $0,1 < \omega_P < 0,8$.

Basierend auf einer umfangreichen Literatur- und Patentrecherche, die neben dem thermophysikalischen theoretischen Hintergrund empirische Ansätze sowohl aus der Polymerherstellung als auch aus branchenfremden Fragestellungen berücksichtigte, wurde die Desolventierung in Abhängigkeit von ω_P in zwei Einzelprozesse unterteilt, die beide auf dem Trennprinzip der Destillation beruhen. Polymerlösungen mit geringen Polymeranteilen und einer damit einhergehenden niedrigen Viskosität wurden mithilfe eines hierfür konzipierten Versuchsstands zur kontinuierlichen Entspannungsverdampfung (Flash-Verdampfung) experimentell untersucht. Für die Evaluierung der Desolventierung von mittel- bis hochviskosen Polymerlösungen wurde ein Versuchsstand zur Vakuum-Entgasung im Technikumsmaßstab aufgebaut und eingesetzt.

Die vorliegende Arbeit basiert auf der Hypothese, dass die Kenntnis der thermodynamischen Stoffeigenschaften der beteiligten Polymere und Lösemittel eine quantitative Vorhersage der Entspannungsverdampfung einer Polymerlösung ermöglicht. Es konnte gezeigt werden, dass die erste Herausforderung für diese Evaluierung darin besteht, belastbare Werte für die Einflussgrößen Δh_V und c_p zu ermitteln. Die Diskrepanz, die in der Literatur identifiziert wurde, die Temperaturabhängigkeit der Parameter und der, im Falle der Polymere, Einfluss der Makromolekülstruktur legten nahe, dass auf experimentelle Methoden zur Eruiierung dieser Daten nicht verzichtet werden kann. Für die Bestimmung der spezifischen Verdampfungsenthalpie der Lösemittel im Vakuumbereich wurde der Sättigungsdampfdruck in Abhängigkeit der Temperatur der Reinsubstanzen ermittelt und mithilfe der CLAUDIUS-CLAPEYRON-Gleichung ausgewertet. Die

Anwendung der Dynamischen Differenzkalorimetrie lieferte Vergleichswerte für Δh_V bei Normdruck. Es wurden Abweichungen zwischen diesen beiden Verfahren von $\pm 0,7 \dots 24 \%$ festgestellt. Diese Abweichungen konnten auf die unterschiedlichen Bezugstemperaturen zurückgeführt und in Einklang mit der Literatur aufgelöst werden. Die Größenordnungen für Δh_V , die in der aktuellen Literatur angegeben werden, liegen, trotz des Einsatzes alternativer Verfahren und anderen Bezugstemperaturen, im selben Bereich wie die experimentell bestimmten Zahlenwerte. Mithilfe der Saphir-Methode konnte in der DSC außerdem die spezifische Wärmekapazität der eingesetzten Polymere und Lösemittel als Funktion der Temperatur bestimmt werden. Unter Berücksichtigung der Temperaturabhängigkeit von c_p konnte mithilfe der DSC mit einer maximalen Abweichung von $\pm 10 \%$ gegenüber den Literaturwerten für die eingesetzten Lösemittel eine gute Genauigkeit erzielt werden. Darüber hinaus ist die Kenntnis des Dampfdruckverhaltens der zu verdampfenden Lösemittel in Abhängigkeit vom gelösten Polymer und Anteil ω_P von entscheidender Bedeutung. Hierfür wurden ebenfalls theoretische Ansätze experimentellen Untersuchungen zum Sättigungsdampfdruck gegenübergestellt. Im betrachteten Konzentrationsbereich von $0 < \omega_P < 0,4$ konnte anhand der experimentellen Daten eine maximale Siedepunktserhöhung von 10 K festgestellt werden. Der Vergleich der experimentellen Daten mit den gängigsten Modellvorstellungen nach UNIFAC, FLORY-HUGGINS und HANSEN zur Bestimmung des Aktivitätskoeffizienten γ_L konnte nur eine befriedigende Übereinstimmung aufzeigen. Mit 62,5 % wurde bei der UNIFAC-Methode die beste Übereinstimmung mit den Messdaten ermittelt. Die mithilfe der Theorie von HANSEN bestimmten Aktivitätskoeffizienten standen lediglich zu 50 % in Einklang mit den Experimenten. Das Modell von FLORY-HUGGINS zeigte mit 25 % die geringste Übereinstimmung. Da bislang keine Veröffentlichung über die Evaluierung der hier betrachteten Polymer-Lösemittel-Systeme mit einem der drei Modelle existiert, konnten die in der Literatur vielfach aufgeführten Schwächen der Methoden erneut adressiert und anhand der vorliegenden Daten ausführlich diskutiert werden.

Zur theoretischen Beschreibung der kontinuierlichen Entspannungsverdampfung und für die Bewertung der durchgeführten Versuchskampagnen wurde die Massen- und Energiebilanz dieses Prozessschritts betrachtet. Auf dieser Basis wurde die Gültigkeit der dimensionslosen Jakobzahl Ja zur Vorhersage des Kopfanteils u für den betrachteten Anwendungsfall bestätigt. Die Gegenüberstellung von Theorie und Praxis, also der Vergleich von Ja mit u , wurde anhand von Messreihen mit reinen Lösemitteln und mit Polymerlösungen durchgeführt. Es konnte gezeigt werden, dass eine weitgehend gute Übereinstimmung bei turbulenter Strömung und möglichst hoher Druckdifferenz über die Drosseleinheit am Behältereintritt erreicht wird. In Einklang mit der Literatur wurde festgestellt, dass sich die Entspannungsverdampfung je nach Überhitzung ΔT in zwei Phasen einteilen lässt. In der ersten Phase, also bei geringer Überhitzung, findet der Phasenübergang nur an der freien Oberfläche des Fluids statt. Für die betrachteten Systeme wurde je nach Lösemittel eine Mindestüberhitzung von $\Delta T = 10 \dots 17$ K festgestellt. Oberhalb dieser Werte schließt sich die zweite Phase an, in der die Ausbildung einer 2-Phasen-Wellenfront zu einer heftig ablaufenden Verdampfung führt. Im Übergangsbereich dieser beiden Phasen überlagern sich diese beiden Effekte. Nur für das Lösemittel Diethylcarbonat konnten alle be-

schriebenen Phasen mithilfe der Messdaten abgebildet werden. Für die notwendige Überhitzung zum Erreichen der zweiten Phase wurde ein Wert von 30 K ermittelt. Sowohl für die erste als auch für die zweite Phase stimmten u und Ja unter Berücksichtigung des statistischen Fehlers gut überein. Da bei den Messreihen der Polymerlösungen aufgrund der höheren Viskosität nur laminare Strömungsverhältnisse generiert werden konnten, war die Gültigkeit der Jakobzahl eingeschränkt. Bei nahezu allen Polymer-Lösemittel-Systemen konnte die Überhitzung des Fluids nicht vollständig für den Phasenübergang umgewandelt werden. Aus diesem Grund wurden in diesen Messreihen durchgehend kleinere Werte für u ermittelt, als mithilfe der Jakobzahl kalkuliert wurden.

Die Auswertung der experimentellen Versuche zur Vakuum-Entgasung sollte Aufschluss über die optimale Verweilzeit der Polymerlösungen innerhalb dieses Prozessschritts und die Festlegung von optimalen Schnittstellen zum Up- und Downstream geben. Es wurde festgestellt, dass sich, in Einklang mit der Literatur, der Prozess der Desolventierung von mittel- und hochviskosen Polymerlösungen in drei Abschnitte einteilen lässt. Zu Beginn der Entgasung, also bei niedrigen Polymeranteilen, findet vorwiegend Behältersieden bei freier Konvektion statt. Diese erste Phase der Verdampfung wird als „freies Sieden“ bezeichnet und einzig durch die thermodynamischen Größen Temperatur und Druck beeinflusst. Weder die Schergeschwindigkeit noch zusätzliche erzwungene Konvektion durch mechanisch bewegte Teile beeinflussen die Kinetik der Verdampfung nennenswert. Dies deckt sich mit der durchgeführten rheologischen Analyse, in welche die dynamische Viskosität η_{PL} bei Gleichgewichtstemperatur als Funktion von ω_P und $\dot{\gamma}$ untersucht und ein linear-viskoses Verhalten bei geringer Polymerkonzentration festgestellt wurde. Während dieser ersten Phase verhält sich die Destillationsrate annähernd proportional zur genutzten Wärmeübertragungsfläche des Behälters und sinkt mit steigender Polymerkonzentration stark ab. Ab einem bestimmten, für jedes System und Temperatur charakteristischen, Polymeranteil wird der zweite Abschnitt der Verdampfung, die Phase des „Blasenwachstums“, erreicht, in der die Entstehung und das Wachstum der Gasblasen für den Phasenübergang geschwindigkeitsbestimmend sind. Aufgrund des scherverdünnenden Verhaltens der Polymerlösungen in dieser Phase konnte ein deutlicher Einfluss von mechanisch bewegten Teilen auf die Destillationsrate festgestellt werden. Es wurde gezeigt, dass höhere Abtriebsdrehzahlen des Rührwerks zu höheren Destillationsraten führen als niedrige, und dass diese für jede Messreihe in diesem Abschnitt der Verdampfung einen konstanten Wert aufweisen. Dieser Zusammenhang lässt sich eindeutig mit einer stärkeren Oberflächenerneuerung, einem verbesserten Wärmeeintrag und einer niedrigeren resultierenden Viskosität bei höherer Scherung erklären und steht somit in gutem Einklang mit den in der Literatur aufgeführten Interpretationen. Weiterhin konnte gezeigt werden, dass bei Überschreiten einer kritischen Polymerkonzentration ein Abfall der Blasenbildung und Destillationsrate auftritt, wodurch die Effizienz der Vakuum-Entgasung im weiteren Verlauf limitiert wurde. Diese Beobachtung trat unabhängig von der Schergeschwindigkeit auf und deckt sich mit dem Übergang in den dritten Abschnitt der Verdampfung, welcher in der Literatur als „Diffusionskontrolle“ bezeichnet wird und dadurch charakterisiert ist, dass die Kinetik des Prozesses im Wesentlichen durch Stofftransportvorgänge bestimmt wird. Es konnte gezeigt werden, dass sich

der optimale Betriebspunkt der Vakuum-Entgasung während der Verdampfungsphase des „Blasenwachstums“ befindet, da in diesem Abschnitt die Wärmeübertragungsfläche und der Einfluss des Rührwerks besonders effektiv genutzt werden können. Somit verringern sowohl zu niedrige als auch zu hohe Polymeranteile die Effizienz dieses Prozessschritts bzw. des eingesetzten Versuchsstands.

Die technische und ökonomische Evaluierung des in dieser Arbeit aufgestellten zweistufigen Desolventierungsprozesses wurde unter Berücksichtigung der Investitionskosten, der Betriebskosten und der Produktqualität durchgeführt. Die Basis für die zu bewertende Prozessauslegung bildeten dabei die Erkenntnisse aus den beiden vorhergegangenen Absätzen. Auf diese Weise wurden drei unterschiedliche Szenarien verglichen, die entweder ausschließlich die Entspannungsverdampfung, die Vakuum-Entgasung oder die Kombination beider Prinzipien abbildeten. Mithilfe von etablierten Methoden zur Kostenabschätzung verfahrenstechnischer Anlagen und dem Einsatz von Modulfaktoren konnte ein Ansatz gefunden werden, mit dem dieser Vergleich unabhängig von der Skalierungsgröße möglich war. Es wurde festgestellt, dass die Kombination aus einer kontinuierlichen Entspannungsverdampfung mit einer nachgeschalteten Vakuum-Entgasung rund ein Drittel weniger Investitionsaufwand verursacht. Ebenso verhält es sich beim Vergleich der Betriebskosten. Durch weniger elektrische Betriebsmittel und kleinere Behälter entstehen weniger Wärmeverluste und ein geringerer elektrischer Leistungsbedarf. Die Abschätzung der Temperatur-Zeit-Belastung der Polymerlösungen erfolgte anhand der Massenbilanzen, der Verweilzeitverteilungen und der energetischen Betrachtung des jeweiligen Szenarios. Für das in dieser Arbeit verfolgte Konzept wurde eine Temperatur-Zeit-Belastung von nur 50 % in Relation zum ausschließlichen Einsatz der Vakuum-Entgasung festgestellt. Für die reine Entspannungsverdampfung wurde aufgrund der hohen Betriebstemperaturen eine um den Faktor 20 höhere thermische Belastung berechnet.

Zusammenfassend kann festgehalten werden, dass die aufgestellte Arbeitshypothese bestätigt werden konnte. Der vorliegende positive Ergebnisstand bietet eine hervorragende Basis zur Unterstützung der verfahrenstechnischen Auslegung einer Anlage zur Desolventierung von Polymerlösungen. Gegenstand weiterführender Arbeiten könnte sein, eine Verifizierung, Adaption oder Weiterentwicklung der Erkenntnisse durch die Übertragung auf weitere Polymer-Lösemittel-Systeme oder mittels Integration in vorhandene Verfahrenskonzepte vorzunehmen. Auch wäre die Anwendbarkeit weiterer Modellvorstellungen oder numerischer Simulationen zu prüfen, um empirische Methoden langfristig auf ein notwendiges Minimum zu beschränken. Neben den wissenschaftlichen Resultaten, die durch die vorliegende Dissertation erlangt werden konnten, ist anzunehmen, dass das hier vorgeschlagene Konzept die Wirtschaftlichkeit eines lösemittelbasierten Polymer-Recycling-Prozesses positiv beeinflussen kann. Das dadurch verringerte Investitionsrisiko kann die Hemmschwelle für die Implementierung des Verfahrens im Rahmen einer konkreten Umsetzung herabsetzen. Indirekt ist dieser Arbeit demnach ein positiver Beitrag zur Kreislaufwirtschaft und zur Schonung der Ressourcen und Umwelt zuzuschreiben.

Anhang A

A.1 Ergänzende Abbildungen



Abbildung A.1: Versuchsapparatur zur Untersuchung der kontinuierlichen Entspannungsverdampfung im erweiterten Labormaßstab. Vorlagebehälter B-21 mit Pumpe P-21 und Thermostaten TO-21 und TO-22 (links) und Entspannungsbehälter B-22/B24 mit Kondensator WT-23 und Destillatabscheider B-23 (rechts).

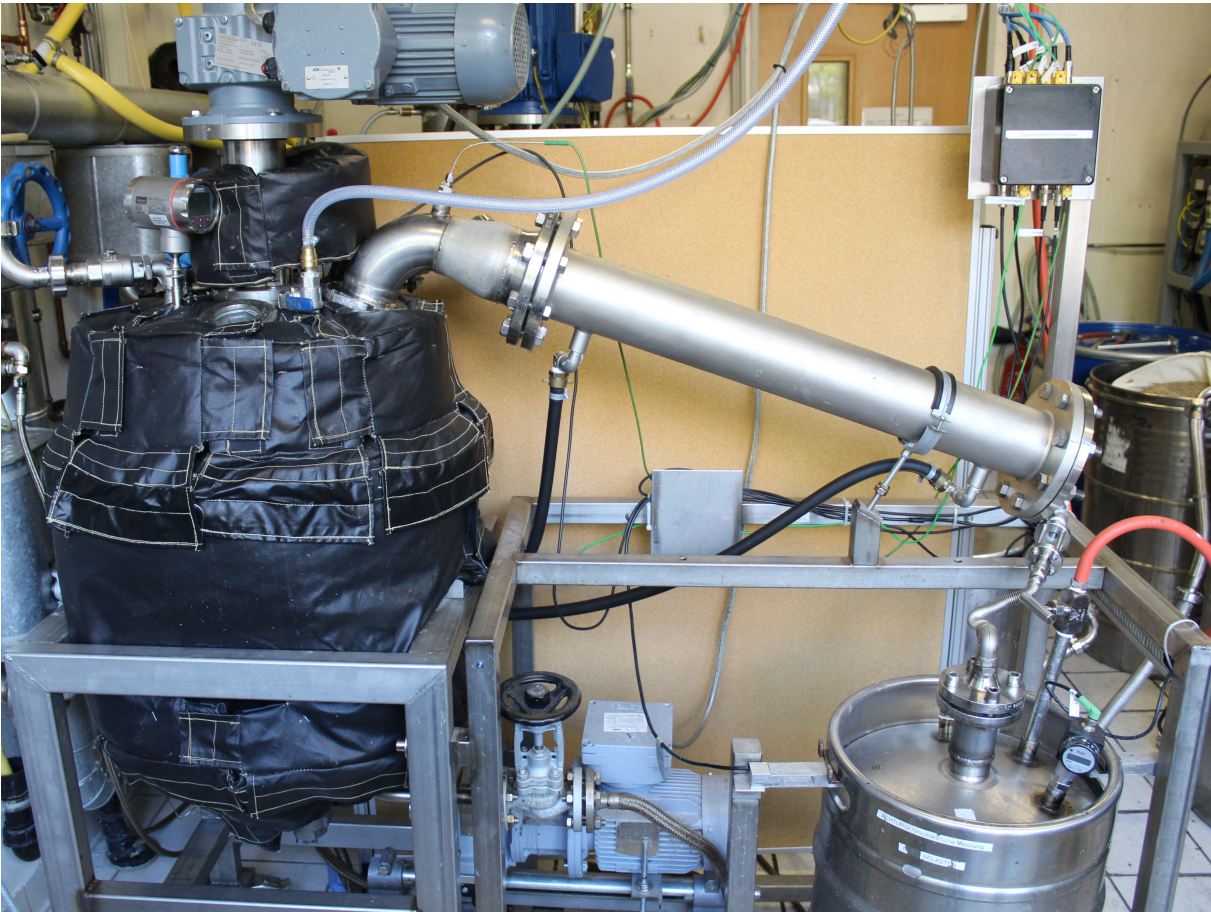


Abbildung A.2: Versuchsapparatur zur Untersuchung der Vakuum-Entgasung im kleintechnischen Maßstab. Rührbehälter B-31 mit Rührwerksantrieb M-31 und Zahnradpumpe P-31 (links) und Rohrbündelkondensator WT-31 mit Destillatabscheider B-32 (rechts).

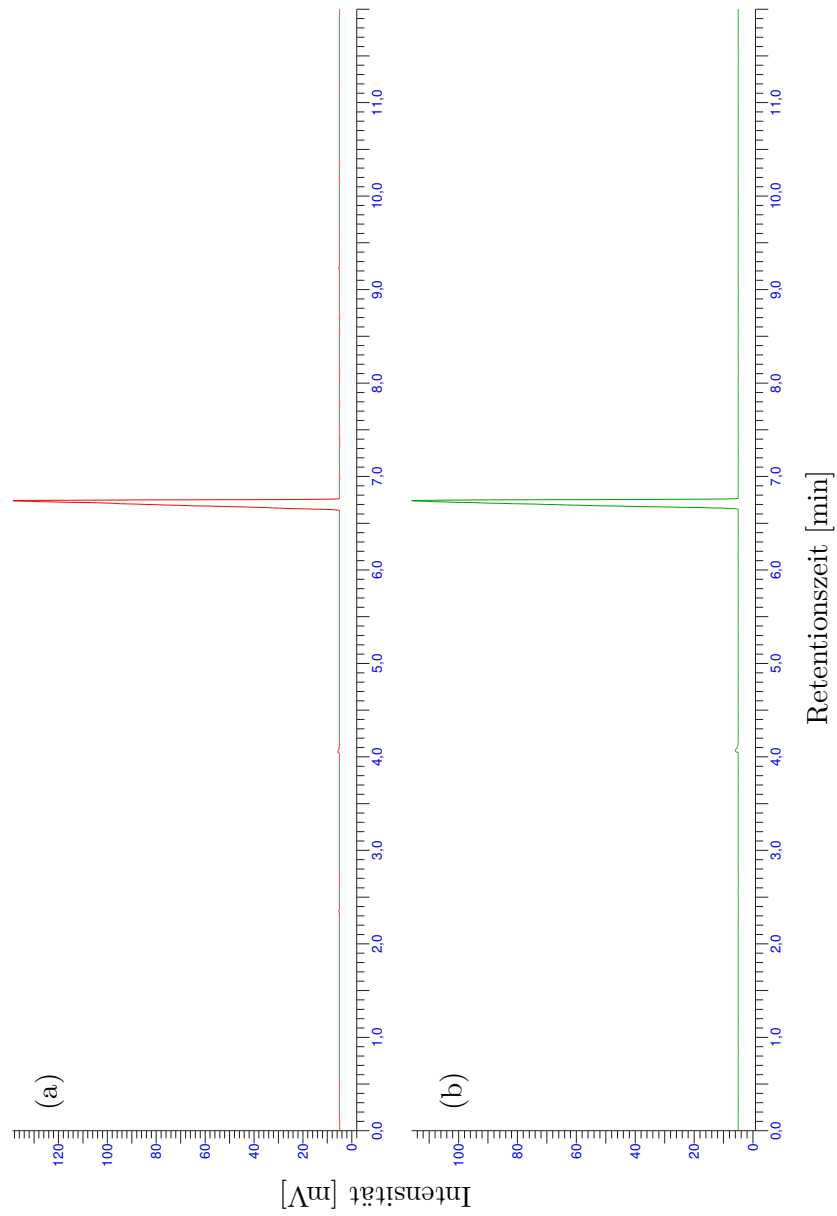


Abbildung A.3: Gaschromatogramme von n-Amylacetat: Vergleich von (a) Destillat mit (b) Neuware.

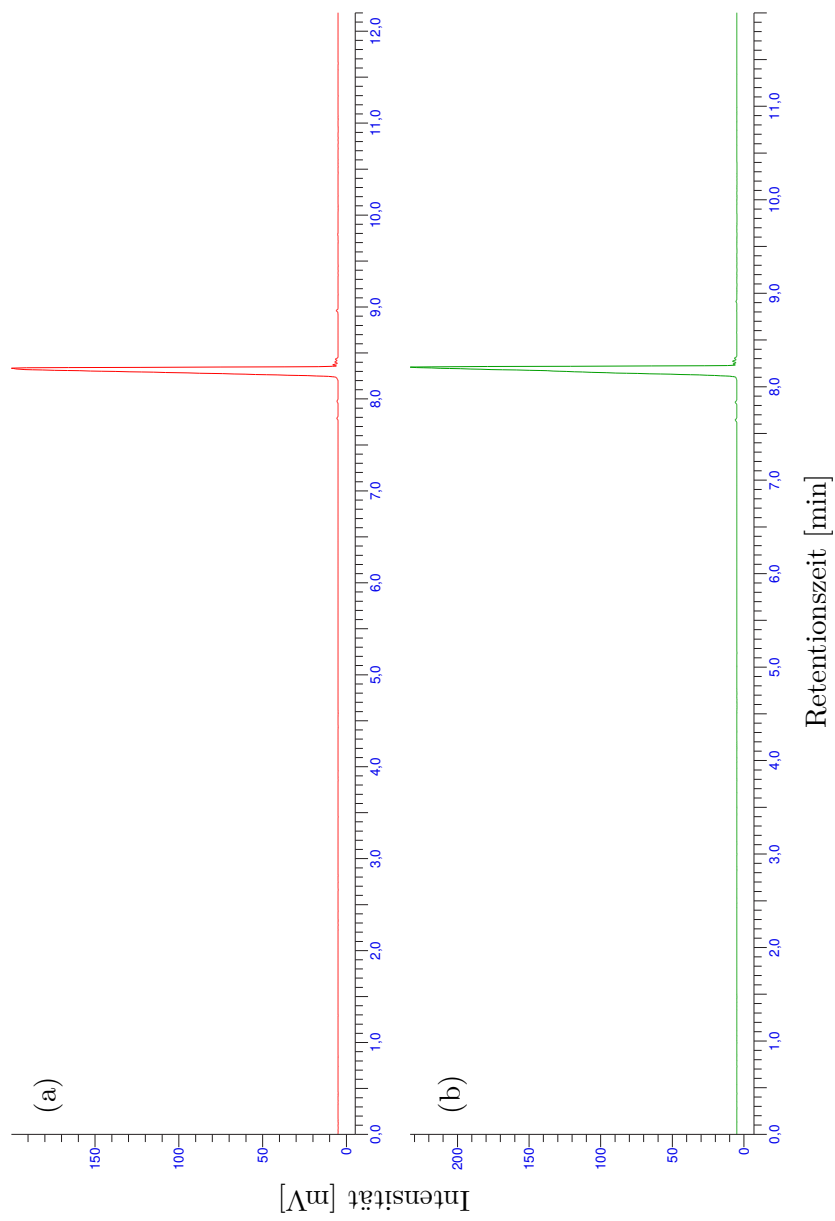


Abbildung A.4: Gaschromatogramme von p-Cymol: Vergleich von (a) Destillat mit (b) Neuware.

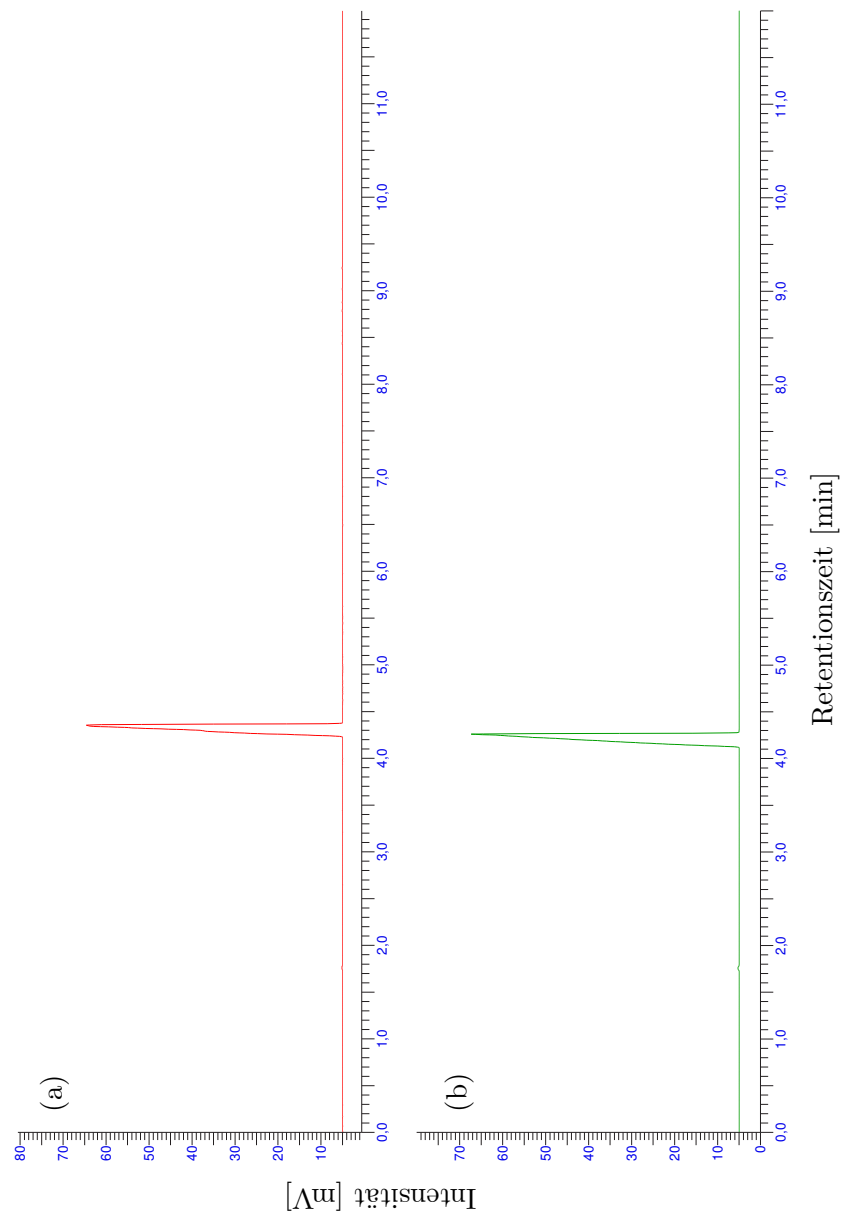


Abbildung A.5: Gaschromatogramme von Diethylcarbonat: Vergleich von (a) Destillat mit (b) Neuware.

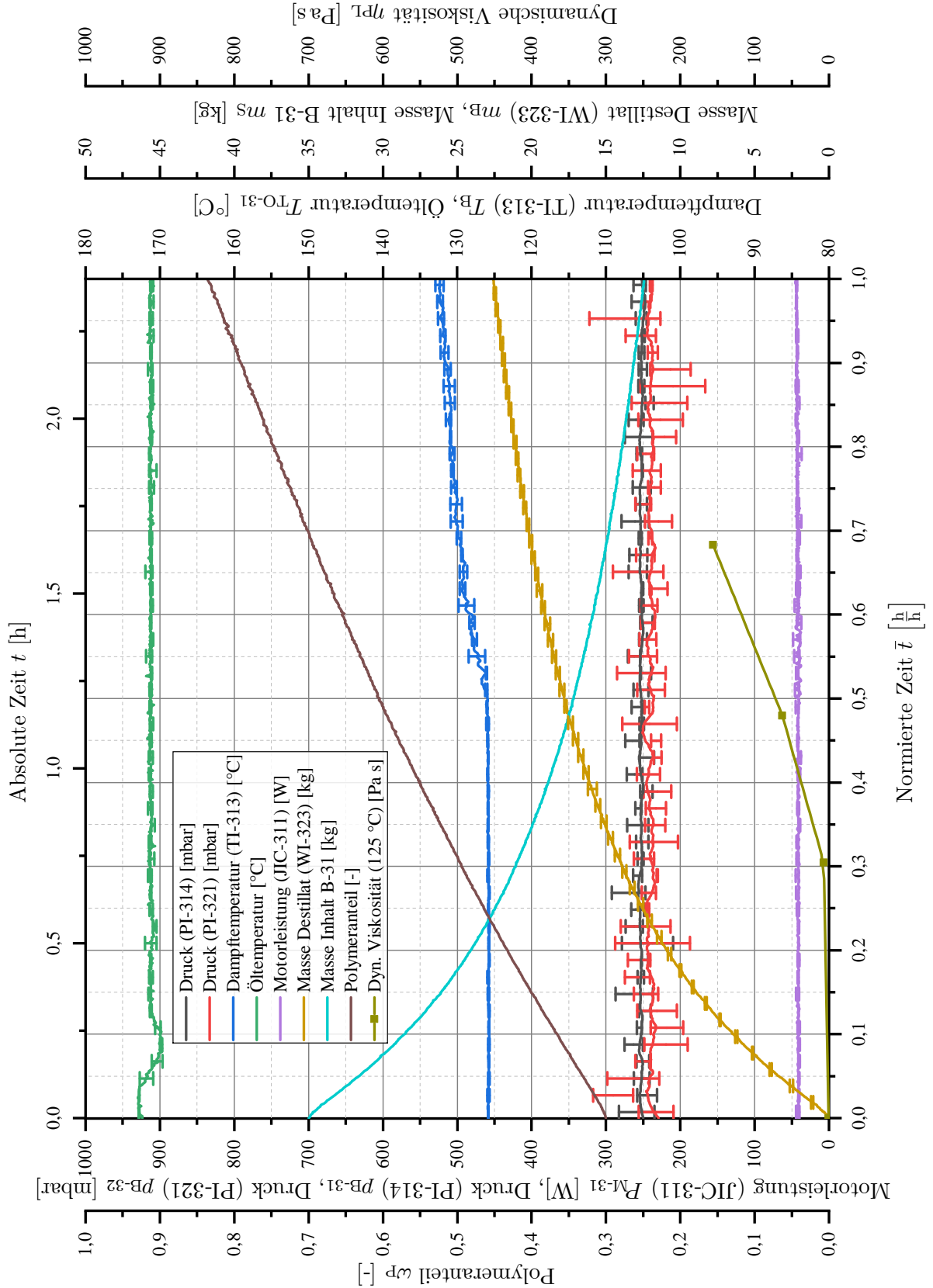


Abbildung A.6: Vakuum-Entgasung des Systems p-Cymol-Polystyrol mit einer Abtriebsdrehzahl des Rührers von $f_{B-31} = 6 \frac{1}{\text{min}}$ (Messreihen 'VE_001', 'VE_002' und 'VE_003'). Die jeweilige Messstelle ist in Klammern angegeben.

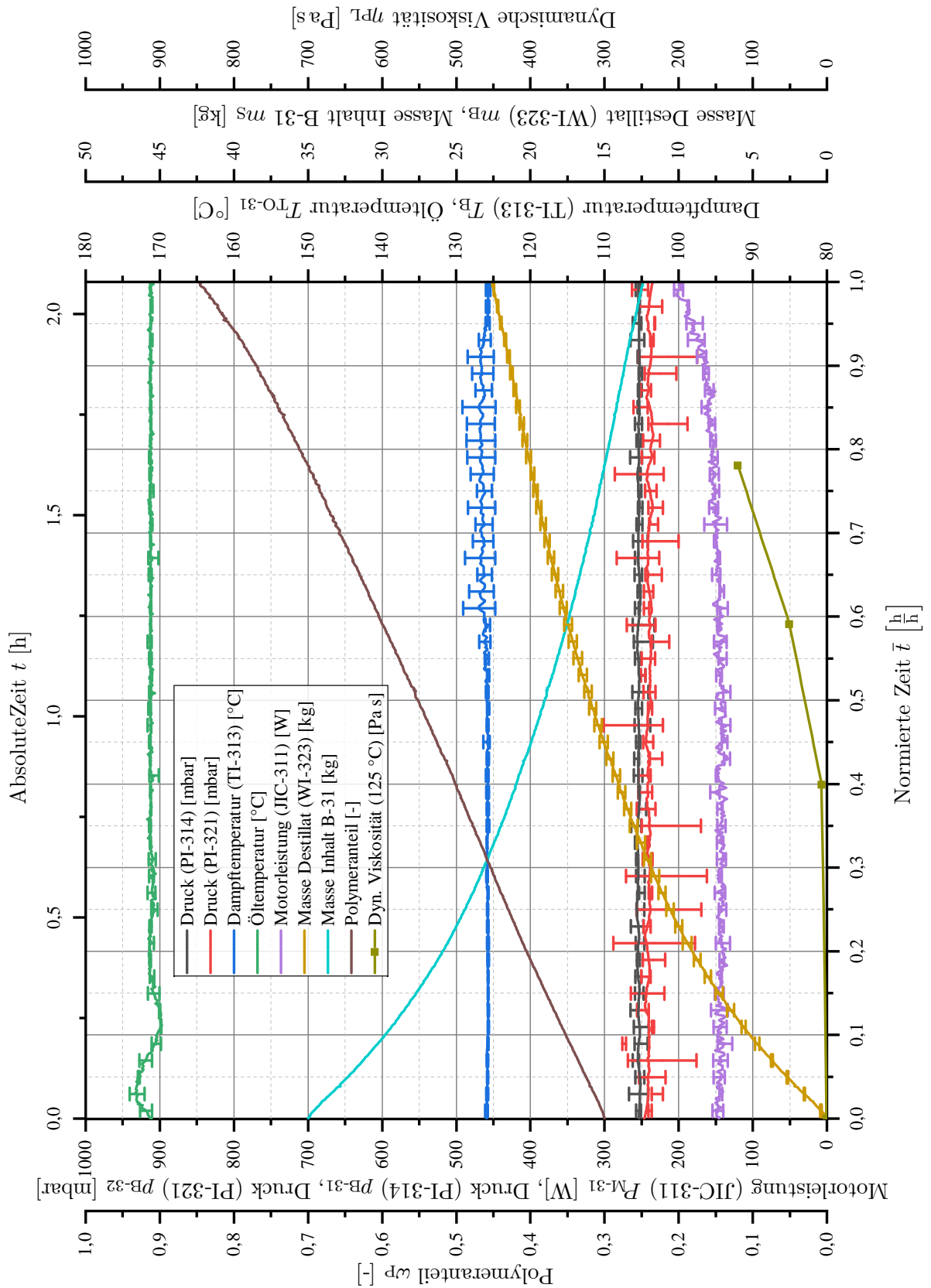


Abbildung A.7: Vakuum-Entgasung des Systems p-Cymol-Polystyrol mit einer Abtriebsdrehzahl des Rührers von $f_{B-31} = 24 \frac{1}{\text{min}}$ (Messreihen 'VE_004', 'VE_005' und 'VE_006'). Die jeweilige Messstelle ist in Klammern angegeben.

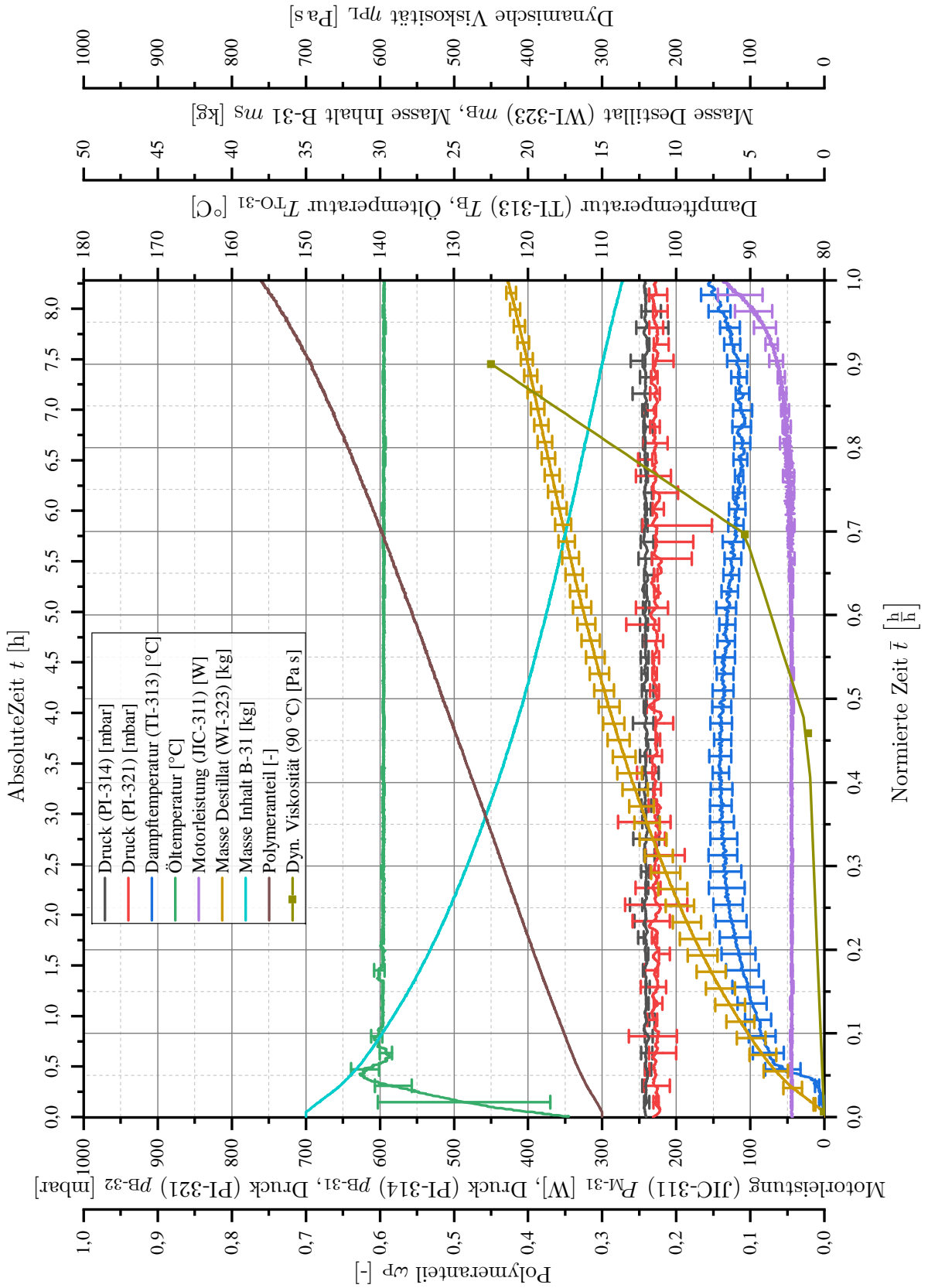


Abbildung A.8: Vakuum-Entgasung des Systems Diethylcarbonat-Polystyrol mit einer Abtriebsdrehzahl des Rührers von $f_{B-31} = 6 \frac{1}{\text{min}}$ (Messreihen 'VE_007', 'VE_008' und 'VE_009'). Die jeweilige Messstelle ist in Klammern angegeben.

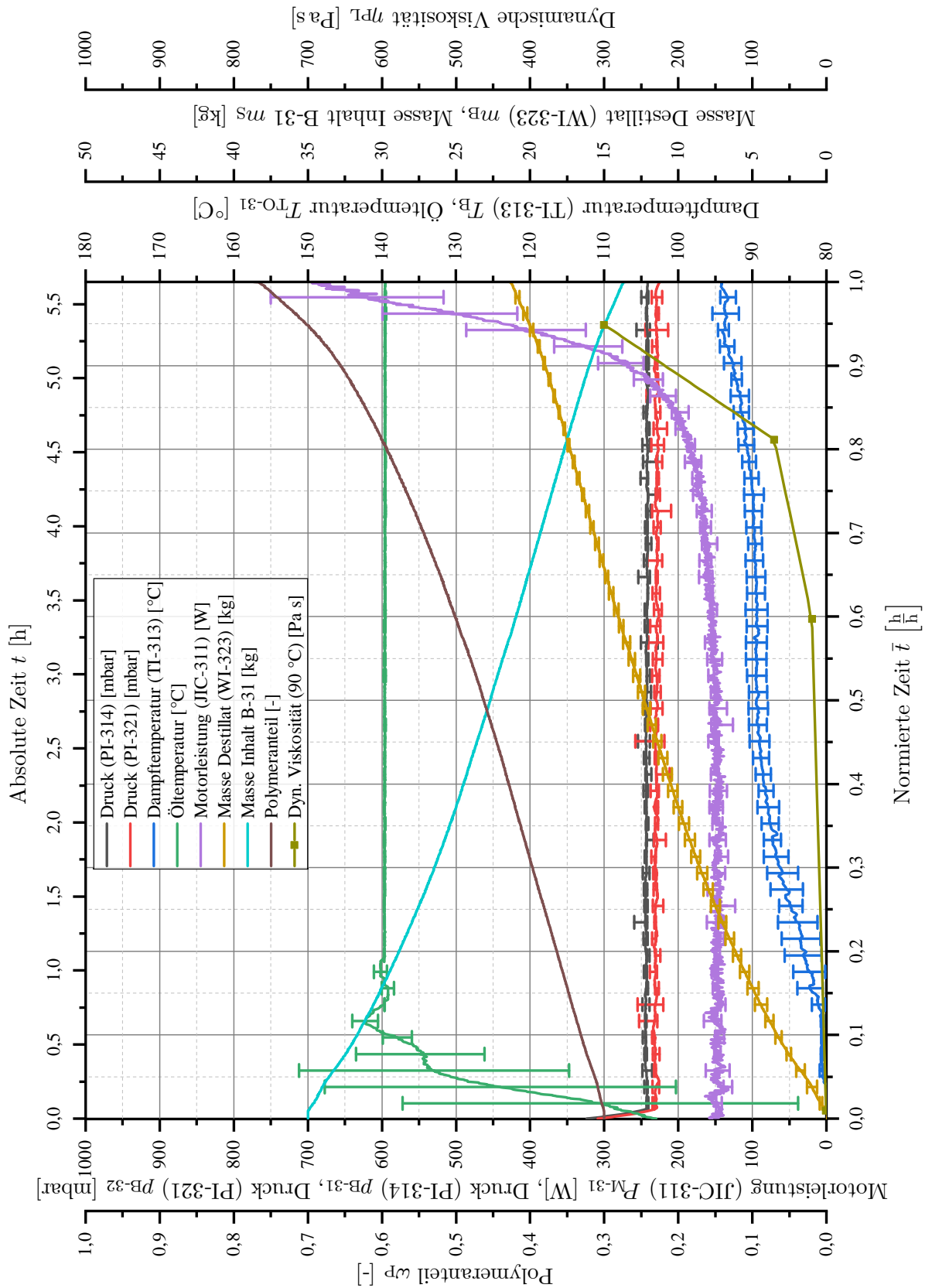


Abbildung A.9: Vakuum-Entgasung des Systems Diethylcarbonat-Polystyrol mit einer Abtriebsdrehzahl des Rührers von $f_{B-31} = 24 \frac{1}{\text{min}}$ (Messreihen 'VE_010', 'VE_011' und 'VE_012'). Die jeweilige Messstelle ist in Klammern angegeben.

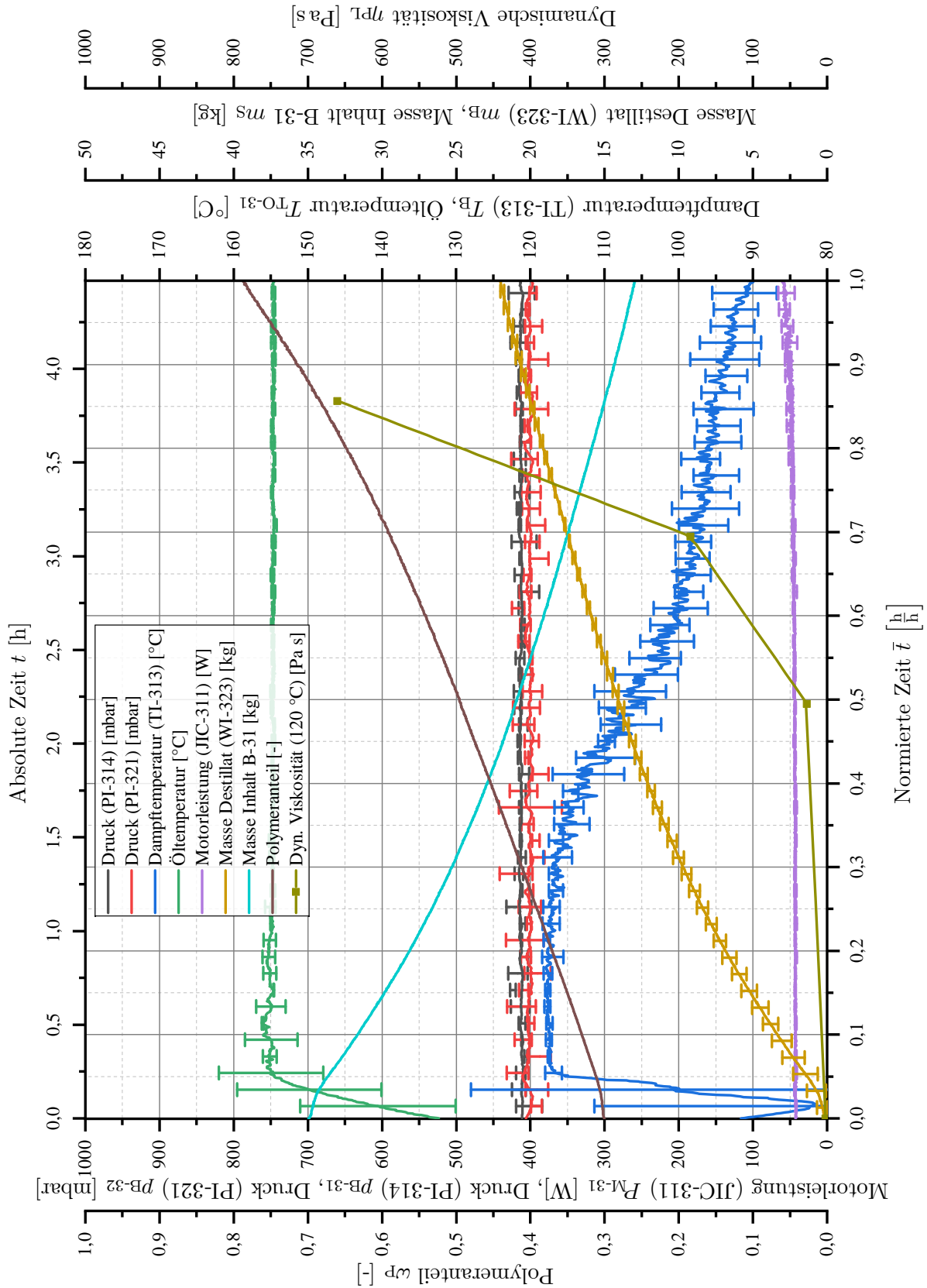


Abbildung A.10: Vakuum-Entgasung des Systems n-Amylacetat-Polyethylen mit einer Abtriebsdrehzahl des Rührers von $f_{B-31} = 6 \frac{1}{\text{min}}$ (Messreihen 'VE_013', 'VE_014' und 'VE_015'). Die jeweilige Messstelle ist in Klammern angegeben.

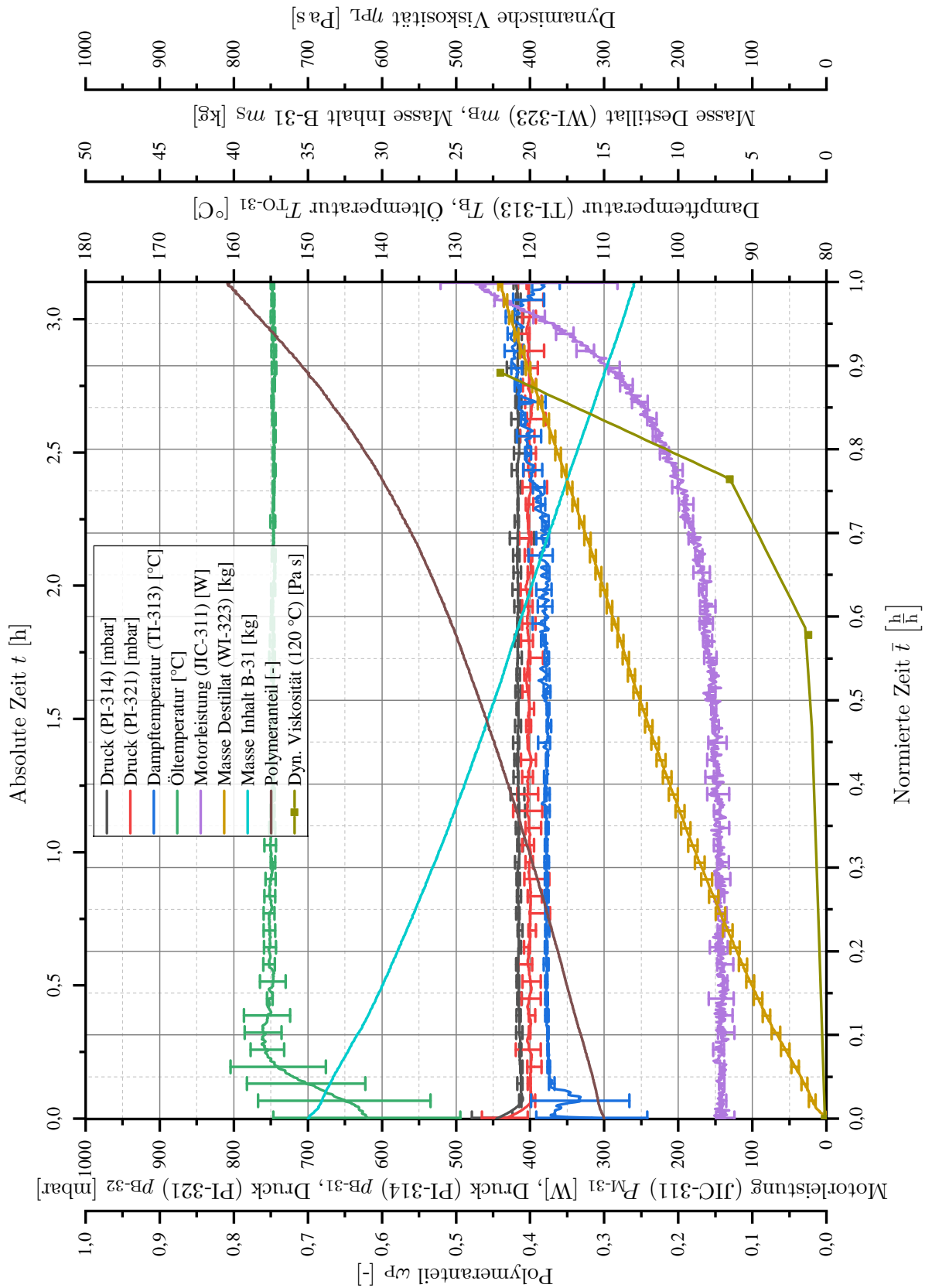


Abbildung A.11: Vakuum-Entgasung des Systems n-Amylacetat-Polyethylen mit einer Abtriebsdrehzahl des Rührers von $f_{B-31} = 24 \frac{1}{\text{min}}$ (Messreihen 'VE_016', 'VE_017' und 'VE_018'). Die jeweilige Messstelle ist in Klammern angegeben.

A.2 Technische Dokumentation

A/D-Wandler 1

Hersteller: Keithley, Cleveland, US
 Modell: KUSB-3102

A/D-Wandler 2

Hersteller: Meilhaus, Alling
 Modell: RedLab 1208

Behälter B-11

Hersteller: Eigenbau
 Material: V2A
 Kapazität: 3 l
 Auslegungstemperatur: 250 °C
 Auslegungsdruck: 0 ... 1,5 bar(a) (Produktraum), 0 ... 2,5 bar(a) (Mantelraum)

Behälter B-12, B-23

Hersteller: DWK Life Sciences, Wertheim
 Material: DURAN® Borosilikatglas
 Kapazität: 1 l
 Auslegungstemperatur: 500 °C
 Auslegungsdruck: 0 ... 1 bar(a)

Behälter B-21

Hersteller: Eigenbau
 Material: V2A
 Kapazität: 2 l
 Auslegungstemperatur: 250 °C
 Auslegungsdruck: 0 ... 6 bar(a) (Produktraum), 0 ... 6 bar(a) (Mantelraum)

Behälter B-22

Hersteller: Eigenbau
 Material: V2A
 Kapazität: 3 l
 Auslegungstemperatur: 250 °C
 Auslegungsdruck: 0 ... 1 bar(a) (Produktraum), 0 ... 2,5 bar(a) (Mantelraum)

Behälter B-24

Hersteller: Eigenbau
 Material: V2A
 Kapazität: 0,75 l
 Auslegungstemperatur: 250 °C
 Auslegungsdruck: 0 ... 6 bar(a)

Behälter B-31

Hersteller: Eigenbau

Material:	V2A
Kapazität:	50 l
Auslegungstemperatur:	250 °C
Auslegungsdruck:	0 ... 6 bar(a) (Produktraum), 0 ... 10 bar(a) (Mantelraum)

Behälter B-32

Hersteller:	Franke Blefa, Kreuztal
Material:	V2A
Kapazität:	50 l
Auslegungstemperatur:	k.A.
Auslegungsdruck:	0 ... 8 bar(a)

Druckmessumformer an Messstelle PI-113, PI-223

Hersteller:	B+B Thermo-Technik, Donaueschingen
Modell:	DRTR-AL-RV1
Messbereich:	-1000 ... 1000 mbar(a)

Druckmessumformer an Messstelle PI-121

Hersteller:	Vertraulich
Modell:	CVC3000 (integriert)
Messbereich:	0 ... 1000 mbar(a)

Druckmessumformer an Messstelle PI-231

Hersteller:	Vertraulich
Modell:	V-855 (integriert)
Messbereich:	0 ... 1000 mbar(a)

Druckmessumformer an Messstelle PI-314/315, PI-321/322

Hersteller:	LABOM, Hude
Modell:	PASCAL Ci4
Messbereich:	0 ... 2000 mbar(a)

Dynamische Differenzkalorimetrie

Analysegerät:	DSC821e (Mettler-Toledo, Gießen)
Waage:	AT261 DeltaRange (Mettler-Toledo, Gießen)
Saphir-Kalibrierstandard:	Durchmesser: 4,8 mm; Stärke: 3 mm (Mettler-Toledo, Gießen)

Eck-Überströmventil A-23

Hersteller:	Nieruf, Stuttgart
Modell:	UV04
Nennweite:	1/2"
Druckbereich:	0 ... 2,5 bar(ü) (per Stellschraube)

Gaschromatographie

Modell:	Clarus 500 (PerkinElmer, Waltham, US)
Autosampler:	TurboMatix 40 (PerkinElmer, Waltham, US)

Trennsäule: ZB-1HT Inferno 30 m × 0,25 mm × 0,25 μm (Phenomenex, Torrance, US)

Gelpermeationschromatographie für Polystyrol

Injektor: ASI100 (Dionex, Idstein)
 Pumpe: M300 (Gynkotek, Friedrichstadt)
 Säulenofen: Mistral (Spark Holland, Emmen, NL)
 Trennsäule: SDV linear M 5 μ, 2 × 300 mm (PSS, Mainz)
 Brechungsindexdetektor: SE-61 (Gynkotek, Friedrichstadt)

Gelpermeationschromatographie für Polyethylen

Modell: PL_GPC220 (Polymer Laboratories, Church Stretton, GB)
 Trennsäule: 2 Stück PLgel_MIXED-B-LS 300 × 7,5 mm (Agilent Technologies, Santa Clara, US)

Infrarot-Feuchtemessgerät

Hersteller: Sartorius, Göttingen
 Modell: MA35
 Temperaturbereich: 40 ... 160 °C
 Genauigkeit: 0,01 %

Kugelhahn A-11, A-21, A-22, A-24

Hersteller: Edelstahl24, Frankfurt
 Modell: Eco, 2-teilig
 Nennweite: 3/4"(A-11) bzw. 1/2"(A-21, A-22, A-24); voller Durchgang

Laborwaagen

Hersteller: Sartorius, Göttingen
 Modell: BP6100 bzw. L610D
 Messbereich: 0 ... 6100 bzw. 0 ... 610 g

Magnetrührer mit Heizplatte

Hersteller: Heidolph Instruments Labortechnik, Schwabach
 Modell: MR Hei-Tec
 Maximale Temperatur: 250 °C

Manometer an Messstelle PI-214

Hersteller: SUKU, Lichtenau
 Modell: Hochtemperatur Manometer NG63
 Messbereich: 0 ... 6000 mbar(a)

Pumpe P-11

Hersteller: Vertraulich
 Modell: Membran-Vakuumpumpe
 Nennweite: Kleinflansch KF DN16 (Saugseite), 1/4"(Druckseite)
 Durchsatz: 3,8 $\frac{\text{m}^3}{\text{h}}$
 Zulässige Medientemperatur: 40 °C
 Endvakuum: 1 mbar(a)

Pumpe P-21/Motor M-22

Hersteller:	Netzsch, Selb
Modell:	Exzentrerschneckenpumpe NM001BY
Frequenzumrichter:	VARICON CCD (Hanning Elektro-Werke, Oerlinghausen)
Nennweite:	1/2" (Saug- und Druckseite)
Durchsatz:	10 ... 50 $\frac{\text{l}}{\text{h}}$
Zulässige Medientemperatur:	k.A.
Zulässige Viskosität:	k.A. (empirisch: 3 Pa s)
Maximaler Pumpendruck:	12 bar(a)

Pumpe P-22, P-32

Hersteller:	Vertraulich
Modell:	Membran-Vakuumpumpe
Nennweite:	Schlauchtülle 8 mm (Saug- und Druckseite)
Durchsatz:	3,1 $\frac{\text{m}^3}{\text{h}}$
Zulässige Medientemperatur:	40 °C
Endvakuum:	2 mbar(a)

Pumpe P-31/Motor M-32

Hersteller:	variopumps, Madertal
Modell:	Zahnradpumpe VPC-4,7
Frequenzumrichter:	VLT5000 (Danfoss, Nordborg)
Nennweite:	20 mm lichter Durchgang (Saug- und Druckseite)
Durchsatz:	10 ... 50 $\frac{\text{kg}}{\text{h}}$
Zulässige Medientemperatur:	250 °C
Zulässige Viskosität:	100 Pa s
Maximaler Pumpendruck:	5 bar(a)

Rheometer

Hersteller:	Anton Paar, Graz, AT
Modell:	MCR102
Messgeometrie:	Druckmesszelle mit Messzylinder CC27
Maximale Druckbeaufschlagung:	150 bar

Rotationsverdampfer

Hersteller:	Büchi, Flawil, CH
Modell:	Rotavapor® R-300 inkl. Wasserbad B-305 und Membran-Vakuumpumpe V-300
Endvakuum:	5 mbar(a)
Maximale Temperatur:	220 °C

Rührwerk in B-11/Motor M-11

Hersteller:	EMOD Motoren, Bad Salzschlirf
Modell:	EEDF80S/04 inkl. Getriebe (Nord, Bargteheide)
Frequenzumrichter:	integriert
Wellendichtung:	Doppeltwirkende Gleitringdichtung
Anschlussleistung:	550 W

Abtriebsdrehzahl:	max. 206 rpm
Abtriebsdrehmoment:	max. 25 N m

Rührwerk in B-21/Motor M-21

Hersteller:	IKA-Werke, Staufen
Modell:	EUROSTAR 20 digital
Frequenzumrichter:	integriert
Wellendichtung:	PTFE-Stoffbuchsenpackung
Anschlussleistung:	70 W
Abtriebsdrehzahl:	max. 2000 rpm
Abtriebsdrehmoment:	max. 0,3 N m

Rührwerk in B-31/Motor M-31

Hersteller:	ATB Nordenham, Nordenham
Modell:	EAR 80 inkl. Getriebe SAF57 (SEW Eurodrive, Bruchsal)
Frequenzumrichter:	VLT5000 (Danfoss, Nordborg, DK)
Wellendichtung:	Dichtring-Packung (Garlock, Neuss)
Anschlussleistung:	550 W
Abtriebsdrehzahl:	max. 24 rpm
Abtriebsdrehmoment:	max. 270 N m

RS485-RS232-Konverter

Hersteller:	Assmann, Lüdenscheid
Modell:	Digitus DA-70157

Sicherheitsüberdruckventil A-31

Hersteller:	Niezkodka, Hamburg
Modell:	TÜV-SV-14-847 (Typ 101)
Nennweite:	1,5 bar(a)

Thermoelement-Interface 1

Hersteller:	Meilhaus, Alling
Modell:	RedLab TC

Thermoelement-Interface 2

Hersteller:	Omega, Deckenpfronn
Modell:	OM-USB-TC

Thermalölthermostat für TO-11, TO-22

Hersteller:	Lauda, Lauda-Königshofen
Modell:	KS6
Wärmeträgeröl:	Shell Heat Transfer S2 (Thermia B)
Umwälzrate:	16 $\frac{1}{\text{min}}$
Heizleistung:	2 kW
Maximale Temperatur:	250 °C

Thermalölthermostat für TO-21

Hersteller:	IKA-Werke, Staufen
Modell:	HBC 5 control
Wärmeträgeröl:	Silikonöl WACKER AP200
Umwälzrate:	$31 \frac{1}{\text{min}}$
Heizleistung:	2,5 kW
Maximale Temperatur:	250 °C

Thermalölthermostat für TO-31

Hersteller:	HTT Energy, Herford
Modell:	B 9200 D
Wärmeträgeröl:	Mobiltherm 605
Umwälzrate:	$10 \frac{\text{m}^3}{\text{h}}$
Heizleistung:	24 kW
Maximale Temperatur:	300 °C

Thermoelemente an Messstellen TI-112, TI,114, TI-212, TI-221, TI-222, TI-313, TI-316

Hersteller:	B+B Thermo-Technik, Donaueschingen
Modell:	NiCr-Ni Typ K
Messbereich:	-270 ... 1300 °C

Thermoelemente für Vorversuche

Hersteller:	Dostmann electronic, Wertheim
Modell:	NiCr-Ni Typ K
Messbereich:	-270 ... 1300 °C

Wägezellen an Messstellen WI-122, WI-232

Hersteller:	Kern & Sohn, Balingen
Modell:	440-49n
Messbereich:	0 ... 4000 g

Wägezellen an Messstelle WI-323

Hersteller:	GHM Messtechnik, Remscheid
Modell:	SB8
Messbereich:	0 ... 100 kg

Wärmetauscher WT-11, WT-23

Hersteller:	Vertraulich
Modell:	Rohrbündel-Wärmetauscher
Nennweite:	1"(Primärseite), 1 1/2"(Sekundärseite)
Leistung:	40 kW
Auslegungstemperatur:	k.A.
Auslegungsdruck:	5 bar(a) (Primärseite), 10 bar(a) (Sekundärseite)

Wärmetauscher WT-12

Hersteller:	EWT, Hannover
-------------	---------------

Modell:	Plattenwärmetauscher
Nennweite:	3/4"(Primärseite), 3/4"(Sekundärseite)
Leistung:	k.A.
Auslegungstemperatur:	200 °C
Auslegungsdruck:	10 bar(a) (Primärseite), 10 bar(a) (Sekundärseite)

Wärmetauscher WT-21

Hersteller:	Eigenbau
Modell:	Rohr-Wärmetauscher
Nennweite:	1/2"(Primärseite), 1/4"(Sekundärseite)
Leistung:	k.A.
Auslegungstemperatur:	250 °C
Auslegungsdruck:	6 bar(a) (Primärseite), 8 bar(a) (Sekundärseite)

Wärmetauscher WT-22

Hersteller:	Peter Spiess, Oberhausen
Modell:	Doppelmantelschlauch
Nennweite:	3/8"(Primärseite), 1/2"(Sekundärseite)
Leistung:	k.A.
Auslegungstemperatur:	300 °C
Auslegungsdruck:	16 bar(a) (Primärseite), 16 bar(a) (Sekundärseite)

Wärmetauscher WT-23

Hersteller:	Vertraulich
Modell:	Rohrbündel-Wärmetauscher
Nennweite:	1"(Primärseite), 1 1/2"(Sekundärseite)
Leistung:	60 kW
Auslegungstemperatur:	k.A.
Auslegungsdruck:	5 bar(a) (Primärseite), 10 bar(a) (Sekundärseite)

A.3 Beispielrechnungen

UNIFAC In diesem Abschnitt wird der Rechenweg zur Ermittlung des Aktivitätskoeffizienten mithilfe der Methode nach UNIFAC am Beispiel einer n-Amylacetat-PE-Lösung mit $\omega_{\text{PE}} = 0,2$ aufgeführt. Das Vorgehen bei den anderen untersuchten Systemen erfolgt analog. Die benötigten stoffspezifischen Parameter sind der Dortmund Data Bank (DDB) [195] entnommen.

Im ersten Schritt wird zunächst der kombinatorische Anteil $\gamma_{\text{n-Amylacetat}}^C$ des Aktivitätskoeffizienten bestimmt.

$$x_{\text{P}} = \frac{\frac{\omega_{\text{P}}}{M_{\text{P}}}}{\frac{\omega_{\text{P}}}{M_{\text{P}}} + \frac{\omega_{\text{L}}}{M_{\text{L}}}}$$

$$x_{\text{PE}} = \frac{\frac{0,2}{105000 \frac{\text{g}}{\text{mol}}}}{\frac{0,2}{105000 \frac{\text{g}}{\text{mol}}} + \frac{0,8}{130,19 \frac{\text{g}}{\text{mol}}}} = 0,0003$$

$$x_{\text{n-Amylacetat}} = 1 - x_{\text{PE}} = 0,9997$$

$$r_i = \sum_k v_k^{(i)} \cdot R_k$$

$$r_{\text{n-Amylacetat}} = 1 \cdot 0,9011 + 4 \cdot 0,6744 + 1 \cdot 1,9031 = 5,5018$$

$$r_{\text{PE}} = 1127 \cdot 0,9011 + 4123 \cdot 0,6744 + 2250 \cdot 0,4469 = 4801,6159$$

$$q_i = \sum_k v_k^{(i)} \cdot Q_k$$

$$q_{\text{n-Amylacetat}} = 1 \cdot 0,8480 + 4 \cdot 0,5400 + 1 \cdot 1,7280 = 4,7360$$

$$q_{\text{PE}} = 1127 \cdot 0,8480 + 4123 \cdot 0,5400 + 2250 \cdot 0,2280 = 3695,1160$$

$$\phi_i = \frac{r_i \cdot x_i}{\sum_j r_j \cdot x_j}$$

$$\phi_{\text{n-Amylacetat}} = \frac{5,5018 \cdot 0,9997}{5,5018 \cdot 0,9997 + 4801,6159 \cdot 0,0003} = 0,7871$$

$$\phi_{\text{PE}} = \frac{4801,6159 \cdot 0,0003}{5,5018 \cdot 0,9997 + 4801,6159 \cdot 0,0003} = 0,2129$$

$$\theta_i = \frac{q_i \cdot x_i}{\sum_j q_j \cdot x_j}$$

$$\theta_{\text{n-Amylacetat}} = \frac{4,7360 \cdot 0,9997}{4,7360 \cdot 0,9997 + 3695,1160 \cdot 0,0003} = 0,8053$$

$$\theta_{\text{PE}} = \frac{3695,1160 \cdot 0,0003}{4,7360 \cdot 0,9997 + 3695,1160 \cdot 0,0003} = 0,1947$$

$$l_i = \frac{z}{2} \cdot (r_i - q_i) - (r_i - 1)$$

$$l_{\text{n-Amylacetat}} = \frac{10}{2} \cdot (5,5018 - 4,7360) - (5,5018 - 1) = -0,6728$$

$$l_{\text{PE}} = \frac{10}{2} \cdot (4801,6159 - 3695,1160) - (4801,6159 - 1) = 731,8836$$

$$\ln \gamma_i^C = \ln \frac{\phi_i}{x_i} + \frac{z}{2} \cdot q_i \cdot \ln \frac{\theta_i}{\phi_i} + l_i - \frac{\phi_i}{x_i} \cdot \sum_j x_j \cdot l_j$$

$$\ln \gamma_{\text{n-Amylacetat}}^C = \ln \frac{0,7871}{0,9997} + \frac{10}{2} \cdot 4,7360 \cdot \ln \frac{0,8053}{0,7871} - 0,6728 -$$

$$\frac{0,7871}{0,9997} \cdot (0,9997 \cdot (-0,6728) + 0,0003 \cdot 731,8836)$$

$$= -0,0203$$

Im zweiten Schritt erfolgt die Berechnung des residualen Anteils $\gamma_{\text{n-Amylacetat}}^R$ des Aktivitätskoeffizienten. Es werden hierfür zunächst ausschließlich Parameter des Lösemittels eingesetzt. Als Bezugstemperatur wird 130 °C gewählt.

$$\Psi_{nm} = \exp - \left(\frac{a_{mn}}{T} \right)$$

$$\Psi_{1,11} = \exp - \left(\frac{232,10 \text{ K}}{403,15 \text{ K}} \right) = 0,5663$$

$$\Psi_{11,1} = \exp - \left(\frac{114,80 \text{ K}}{403,15 \text{ K}} \right) = 0,7522$$

$$\Theta_m = \frac{Q_m \cdot X_m}{\sum_n Q_n \cdot X_n}$$

$$\Theta_{\text{CH}_3} = \frac{0,8480 \cdot \frac{1}{6}}{0,8480 \cdot \frac{1}{6} + 0,5400 \cdot \frac{4}{6} + 1,7218 \cdot \frac{1}{6}} = 0,1791$$

$$\Theta_{\text{CH}_2} = \frac{0,5400 \cdot \frac{4}{6}}{0,8480 \cdot \frac{1}{6} + 0,5400 \cdot \frac{4}{6} + 1,7218 \cdot \frac{1}{6}} = 0,4561$$

$$\Theta_{\text{CH}_3\text{COO}} = \frac{1,7280 \cdot \frac{1}{6}}{0,8480 \cdot \frac{1}{6} + 0,5400 \cdot \frac{4}{6} + 1,7218 \cdot \frac{1}{6}} = 0,3649$$

$$\ln \Gamma_k = Q_k \cdot \left[1 - \ln \left(\sum_m \Theta_m \cdot \Psi_{mk} \right) - \sum_m \frac{\Theta_m \cdot \Psi_{km}}{\sum_n \Theta_n \cdot \Psi_{nm}} \right]$$

$$\ln \Gamma_{\text{CH}_3} = 0,8480 \cdot \left[1 - \ln(0,1791 \cdot 1 + 0,4561 \cdot 1 + 0,3649 \cdot 0,7522) - \left(\frac{0,1791 \cdot 1}{0,1791 \cdot 1 + 0,4561 \cdot 1 + 0,3649 \cdot 0,7522} + \frac{0,4561 \cdot 1}{0,1791 \cdot 1 + 0,4561 \cdot 1 + 0,3649 \cdot 0,7522} + \frac{0,3649 \cdot 0,5623}{0,1791 \cdot 0,5623 + 0,4561 \cdot 0,5623 + 0,3649 \cdot 1} \right) \right]$$

$$= 0,0953$$

$$\ln \Gamma_{\text{CH}_2} = 0,5400 \cdot \left[1 - \ln(0,1791 \cdot 1 + 0,4561 \cdot 1 + 0,3649 \cdot 0,7522) - \left(\frac{0,1791 \cdot 1}{0,1791 \cdot 1 + 0,4561 \cdot 1 + 0,3649 \cdot 0,7522} + \frac{0,4561 \cdot 1}{0,1791 \cdot 1 + 0,4561 \cdot 1 + 0,3649 \cdot 0,7522} + \frac{0,3649 \cdot 0,5623}{0,1791 \cdot 0,5623 + 0,4561 \cdot 0,5623 + 0,3649 \cdot 1} \right) \right]$$

$$= 0,0607$$

$$\ln \Gamma_{\text{CH}_3\text{COO}} = 1,7280 \cdot \left[1 - \ln(0,1791 \cdot 0,5623 + 0,4561 \cdot 0,5623 + 0,3649 \cdot 1) - \left(\frac{0,1791 \cdot 0,7522}{0,1791 \cdot 1 + 0,4561 \cdot 1 + 0,3649 \cdot 0,7522} + \frac{0,4561 \cdot 0,7522}{0,1791 \cdot 1 + 0,4561 \cdot 1 + 0,3649 \cdot 0,7522} + \frac{0,3649 \cdot 1}{0,1791 \cdot 0,5623 + 0,4561 \cdot 0,5623 + 0,3649 \cdot 1} \right) \right]$$

$$= 0,5100$$

Nun wird das gesamte n-Amylacetat-PE-System betrachtet.

$$X_{\text{CH}_3} = \frac{0,9997 \cdot 1 + 0,0003 \cdot 1127}{0,9997 \cdot 6 + 0,0003 \cdot 7500} = 0,1621 \quad X_{\text{CH}_2} = \frac{0,9997 \cdot 4 + 0,0003 \cdot 4123}{0,9997 \cdot 6 + 0,0003 \cdot 7500} = 0,6340$$

$$X_{\text{CH}} = \frac{0,0003 \cdot 2250}{0,9997 \cdot 6 + 0,0003 \cdot 7500} = 0,0838 \quad X_{\text{CH}_3\text{COO}} = \frac{0,9997 \cdot 1}{0,9997 \cdot 6 + 0,0003 \cdot 7500} = 0,1201$$

$$\Theta_m = \frac{Q_m \cdot X_m}{\sum_n Q_n \cdot X_n}$$

$$\Theta_{\text{CH}_3} = \frac{0,8480 \cdot 0,1621}{0,8480 \cdot 0,1621 + 0,5400 \cdot 0,6340 + 0,2280 \cdot 0,0838 + 1,7280 \cdot 0,1201} = 0,1946$$

$$\Theta_{\text{CH}_2} = \frac{0,5400 \cdot 0,6340}{0,8480 \cdot 0,1621 + 0,5400 \cdot 0,6340 + 0,2280 \cdot 0,0838 + 1,7280 \cdot 0,1201} = 0,4846$$

$$\Theta_{\text{CH}} = \frac{0,2280 \cdot 0,0838}{0,8480 \cdot 0,1621 + 0,5400 \cdot 0,6340 + 0,2280 \cdot 0,0838 + 1,7280 \cdot 0,1201} = 0,0270$$

$$\Theta_{\text{CH}_3\text{COO}} = \frac{1,7280 \cdot 0,1201}{0,8480 \cdot 0,1621 + 0,5400 \cdot 0,6340 + 0,2280 \cdot 0,0838 + 1,7280 \cdot 0,1201} = 0,2938$$

$$\ln \Gamma_k = Q_k \cdot \left[1 - \ln \left(\sum_m \Theta_m \cdot \Psi_{mk} \right) - \sum_m \frac{\Theta_m \cdot \Psi_{km}}{\sum_n \Theta_n \cdot \Psi_{nm}} \right]$$

$$\begin{aligned} \ln \Gamma_{\text{CH}_3} &= 0,8480 \cdot \left[1 - \ln(0,1946 \cdot 1 + 0,4846 \cdot 1 + 0,0270 \cdot 1 + 0,2938 \cdot 0,7522) - \right. \\ &\quad \left(\frac{0,1946 \cdot 1}{0,1946 \cdot 1 + 0,4846 \cdot 1 + 0,0270 \cdot 1 + 0,2938 \cdot 0,7522} + \frac{0,4846 \cdot 1}{0,1946 \cdot 1 + 0,4846 \cdot 1 + 0,0270 \cdot 1 + 0,2938 \cdot 0,7522} + \right. \\ &\quad \left. \frac{0,0270 \cdot 1}{0,1946 \cdot 1 + 0,4846 \cdot 1 + 0,0270 \cdot 1 + 0,2938 \cdot 0,7522} + \frac{0,2938 \cdot 0,5623}{0,1946 \cdot 0,5623 + 0,4846 \cdot 0,5623 + 0,0270 \cdot 0,5623 + 0,2938 \cdot 1} \right) \left. \right] \\ &= 0,0635 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \ln \Gamma_{\text{CH}_2} &= 0,5400 \cdot \left[1 - \ln(0,1946 \cdot 1 + 0,4846 \cdot 1 + 0,0270 \cdot 1 + 0,2938 \cdot 0,7522) - \right. \\ &\quad \left(\frac{0,1946 \cdot 1}{0,1946 \cdot 1 + 0,4846 \cdot 1 + 0,0270 \cdot 1 + 0,2938 \cdot 0,7522} + \frac{0,4846 \cdot 1}{0,1946 \cdot 1 + 0,4846 \cdot 1 + 0,0270 \cdot 1 + 0,2938 \cdot 0,7522} + \right. \\ &\quad \left. \frac{0,0270 \cdot 1}{0,1946 \cdot 1 + 0,4846 \cdot 1 + 0,0270 \cdot 1 + 0,2938 \cdot 0,7522} + \frac{0,2938 \cdot 0,5623}{0,1946 \cdot 0,5623 + 0,4846 \cdot 0,5623 + 0,0270 \cdot 0,5623 + 0,2938 \cdot 1} \right) \left. \right] \\ &= 0,0404 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \ln \Gamma_{\text{CH}_3\text{COO}} &= 1,7280 \cdot \left[1 - \ln(0,1946 \cdot 1 + 0,4846 \cdot 1 + 0,0270 \cdot 1 + 0,2938 \cdot 0,7522) - \right. \\ &\quad \left(\frac{0,1946 \cdot 0,7522}{0,1946 \cdot 1 + 0,4846 \cdot 1 + 0,0270 \cdot 1 + 0,2938 \cdot 0,7522} + \frac{0,4846 \cdot 0,7522}{0,1946 \cdot 1 + 0,4846 \cdot 1 + 0,0270 \cdot 1 + 0,2938 \cdot 0,7522} + \right. \\ &\quad \left. \frac{0,0270 \cdot 0,7522}{0,1946 \cdot 1 + 0,4846 \cdot 1 + 0,0270 \cdot 1 + 0,2938 \cdot 0,7522} + \frac{0,2938 \cdot 1}{0,1946 \cdot 0,5623 + 0,4846 \cdot 0,5623 + 0,0270 \cdot 0,5623 + 0,2938 \cdot 1} \right) \left. \right] \\ &= 0,6421 \end{aligned}$$

$$\ln \gamma_i^R = \sum_k v_k^{(i)} \cdot (\ln \Gamma_k - \ln \Gamma_k^{(i)})$$

$$\ln \gamma_{\text{n-Amylacetat}}^R = 1 \cdot (0,0635 - 0,0953) + 4 \cdot (0,0404 - 0,0607) + 1 \cdot (0,6421 - 5100) = 0,0193$$

$$\ln \gamma_i^{\text{UNIFAC}} = \ln \gamma_i^C + \ln \gamma_i^R$$

$$\ln \gamma_{\text{n-Amylacetat}}^{\text{UNIFAC}} = -0,0203 + 0,0193 = -0,0010$$

$$\gamma_{\text{n-Amylacetat}}^{\text{UNIFAC}} = 0,9990$$

FLORY-HUGGINS Der Rechenweg zur Ermittlung des Aktivitätskoeffizienten mithilfe der FLORY-HUGGINS-Theorie wird im Folgenden ebenfalls anhand einer n-Amylacetat-PE-Lösung mit $\omega_{PE} = 0,2$ beispielhaft dargestellt.

$$\Phi_P = \frac{\frac{\omega_P}{\rho_P}}{\frac{\omega_P}{\rho_P} + \frac{\omega_L}{\rho_L}}$$

$$\Phi_{PE} = \frac{\frac{0,2}{0,924 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}}}{\frac{0,2}{0,924 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}} + \frac{0,8}{0,880 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}}} = 0,1923$$

$$\Phi_{\text{n-Amylacetat}} = 1 - \Phi_{PE} = 0,8077$$

$$\delta_i^2 = \delta_{i,d}^2 + \delta_{i,p}^2 + \delta_{i,h}^2$$

$$\delta_{\text{n-Amylacetat}} = \sqrt{(15,8 \sqrt{\text{MPa}})^2 + (3,3 \sqrt{\text{MPa}})^2 + (6,1 \sqrt{\text{MPa}})^2} = 17,2551 \sqrt{\text{MPa}}$$

$$\delta_{PE} = \sqrt{(16,3 \sqrt{\text{MPa}})^2 + (5,9 \sqrt{\text{MPa}})^2 + (4,1 \sqrt{\text{MPa}})^2} = 17,8131 \sqrt{\text{MPa}}$$

Die verwendeten Löslichkeitsparameter für Polyethylen, Polystyrol, n-Amylacetat und Diethylcarbonat sind in [132] und für p-Cymol in [172] gelistet.

$$\chi_{PL} = \frac{V_{L,\text{mol}} \cdot (\delta_L - \delta_P)^2}{R \cdot T}$$

$$\chi_{\text{n-Amylacetat-PE}} = \frac{\frac{130,19 \frac{\text{g}}{\text{mol}}}{0,880 \cdot 10^6 \frac{\text{g}}{\text{m}^3}} \cdot (17,2551 \sqrt{\text{MPa}} - 17,8131 \sqrt{\text{MPa}})^2}{8,314 \frac{\text{J}}{\text{molK}} \cdot 403,15 \text{ K}} = 0,0137$$

$$\ln \gamma_L^{\text{FH}} = \ln \Phi_L + \Phi_P + \chi_{PL} \cdot \Phi_P^2$$

$$\ln \gamma_{\text{n-Amylacetat}}^{\text{FH}} = \ln 0,8076 + 0,1923 + 0,0137 \cdot 0,1923^2 = -0,0208$$

$$\gamma_{\text{n-Amylacetat}}^{\text{FH}} = 0,9794$$

HANSEN Löslichkeitsparameter Die Abschätzung des Aktivitätskoeffizienten mithilfe der HANSEN Löslichkeitsparameter lässt sich nach Gl. (5.3) am Beispiel einer n-Amylacetat-PE-Lösung wie folgt darstellen:

$$\begin{aligned}
 \gamma_{\text{n-Amylacetat}}^{\text{HSP}} &\propto \frac{\delta_{\text{n-Amylacetat-n-Amylacetat}}^2}{\delta_{\text{n-Amylacetat-PE}}^2} \\
 &= \frac{\delta_{\text{n-Amylacetat,d}}^2 + \delta_{\text{n-Amylacetat,p}}^2 + \delta_{\text{n-Amylacetat,h}}^2}{(\delta_{\text{n-Amylacetat,d}} \cdot \delta_{\text{PE,d}}) + (\delta_{\text{n-Amylacetat,p}} \cdot \delta_{\text{PE,p}}) + (\delta_{\text{n-Amylacetat,h}} \cdot \delta_{\text{PE,h}})} \\
 &= \frac{(15,8 \sqrt{\text{MPa}})^2 + (3,3 \sqrt{\text{MPa}})^2 + (6,1 \sqrt{\text{MPa}})^2}{(15,8 \sqrt{\text{MPa}} \cdot 16,3 \sqrt{\text{MPa}}) + (3,3 \sqrt{\text{MPa}} \cdot 5,9 \sqrt{\text{MPa}}) + (6,1 \sqrt{\text{MPa}} \cdot 4,1 \sqrt{\text{MPa}})} \\
 &= 0,9858
 \end{aligned}$$

A.4 Datenblätter

Technical Data Sheet

Lupolen 2420K



Low Density Polyethylene

Product Description

Lupolen 2420 K is a non-additivated, low density polyethylene. It is characterized by a good processability. Films made from Lupolen 2420 K exhibit good optical properties. It is delivered in pellet form.

This product is not intended for use in medical and pharmaceutical applications.

Regulatory Status

For regulatory compliance information, see Lupolen 2420K [Product Stewardship Bulletin \(PSB\) and Safety Data Sheet \(SDS\)](#).

Status	Commercial: Active
Availability	Africa-Middle East; Asia-Pacific; Europe
Application	Coatings, Protective; Food Packaging Film; Hygiene Film; Shrink Film; Surface Protection Film
Market	Flexible Packaging
Processing Method	Blown Film; Cast Film; Extrusion Coating; Injection Molding
Attribute	Good Heat Seal; Good Optical Properties; Good Processability

Typical Properties	Nominal Value	Units	Test Method
Physical			
Melt Flow Rate, (190 °C/2.16 kg)	4.0	g/10 min	ISO 1133-1
Density	0.924	g/cm ³	ISO 1183-1
Mechanical			
Tensile Modulus	260	MPa	ISO 527-1, -2
Tensile Stress at Yield	11	MPa	ISO 527-1, -2
Film			
Dart Drop Impact Strength, F50	100	g	ASTM D1709
Tensile Strength			
MD	22	MPa	ISO 527-1, -3
TD	17	MPa	ISO 527-1, -3
Tensile Strain at Break			
MD	300	%	ISO 527-1, -3
TD	600	%	ISO 527-1, -3
Coefficient of Friction	>0.7		ISO 8295
Impact			
Failure Energy	3.5	J/mm	DIN 53373
Thermal			
Vicat Softening Temperature, (A/50 N)	92	°C	ISO 306
Peak Melting Point	111	°C	ISO 3146

LyondellBasell
Technical Data Sheet
Date: 11/8/2018

Page 1 of 3

Lupolen 2420K
Recipient Tracking #:
Request #: 1629584

Optical		
Haze, (50 µm)	<8 %	ASTM D1003
Gloss		
(20°)	>60	ASTM D2457
(60°)	>105	ASTM D2457
Additional Information		
Test Specimen	Film	
Film properties tested using 50 µm thickness blown film extruded at a melt temperature of 170°C and a blow-up ratio of 2.5:1.		
Processing Parameters		
Extrusion Temperature	150-190 °C	
Blown Film Extrusion		

Notes

These are typical property values not to be construed as specification limits.

Processing Techniques

Users should determine the conditions necessary to obtain optimum product properties and suitability of the product for the intended application.

In cases where higher temperatures are required, please contact your appropriate technical contact for support.

Further Information

Health and Safety:

The resin is manufactured to the highest standards, but special requirements apply to certain applications such as food end-use contact and direct medical use. For specific information on regulatory compliance contact your local representative.

Workers should be protected from the possibility of skin or eye contact with molten polymer. Safety glasses are suggested as a minimal precaution to prevent mechanical or thermal injury to the eyes.

Molten polymer may be degraded if it is exposed to air during any of the processing and off-line operations. The products of degradation may have an unpleasant odor. In higher concentrations they may cause irritation of the mucus membranes. Fabrication areas should be ventilated to carry away fumes or vapours. Legislation on the control of emissions and pollution prevention should be observed.

The resin will burn when supplied with excess heat and oxygen. It should be handled and stored away from contact with direct flames and/or ignition sources. While burning, the resin contributes high heat and may generate a dense black smoke.

Recycled resins may have previously been used as packaging for, or may have otherwise been in contact with, hazardous goods. Converters are responsible for taking all necessary precautions to ensure that recycled resins are safe for continued use.

For further information about safety in handling and processing please refer to the Safety Data Sheet.

Conveying:

Conveying equipment should be designed to prevent production and accumulation of fines and dust particles that are contained in polymer resins. These particles can under certain conditions pose an explosion hazard. Conveying systems should be grounded, equipped with adequate filters and regularly inspected for leaks.

Storage:

The resin is packed in 25 kg bags, octabins or bulk containers protecting it from contamination. If it is stored under certain conditions, i. e. if there are large fluctuations in ambient temperature and the atmospheric humidity is high, moisture may condense inside the packaging. Under these circumstances, it is recommended to dry the resin before use. Unfavorable storage conditions may also intensify the resin's slight characteristic odor.

Resin should be protected from direct sunlight, temperatures above 40°C and high atmospheric humidity during storage. Higher storage temperatures may reduce the storage time.

The information submitted is based on our current knowledge and experience. In view of the many factors that may affect processing and application, these data do not relieve processors of the responsibility of carrying out their own tests and experiments; neither do they imply any legally binding assurance of certain properties or of suitability for a specific purpose. This information does not remove the obligation of the customer to inspect the material on arrival and notify us of any faults immediately. It is the responsibility of those to whom we supply our products to ensure that any proprietary rights and existing laws and legislation are observed.

Company Information

For further information regarding the LyondellBasell company, please visit <http://www.lyb.com/>.

© LyondellBasell Industries Holdings, B.V. 2018

Disclaimer

Information in this document is accurate to the best of our knowledge at the date of publication. The document is designed to provide users general information for safe handling, use, processing, storage, transportation, disposal and release and does not constitute any warranty or quality specification, either express or implied, including any warranty of merchantability or fitness for any particular purpose. Users shall determine whether the product is suitable for their use and can be used safely and legally.

In addition to any prohibitions of use specifically noted in this document, LyondellBasell may further prohibit or restrict the sale of its products into certain applications. For further information, please contact a LyondellBasell representative.

Trademarks

The Trademark referenced within the product name is owned or used by the LyondellBasell family of companies.



Product Information | September 2016

Polystyrol 158 K

Product description

Polystyrol 158 K is a heat resistant, rapid freezing general purpose grade. It is suitable for expanded sheet and film for blends with high impact Polystyrol in heat contact applications, for transparent, resistant applications in blends with styrene-butadiene block copolymer resins (SBC).

Processing

Polystyrol 158 K can be injection molded at temperatures between 180 and 280°C. Recommended mold temperatures are between 10 and 60°C. Extrusion melt temperature should not exceed 240°C.

Applications

In blends with high impact polystyrene or SBC: thermoformed articles for packaging of dairy products, cups for hot beverages, e.g. coffee cups with low heat shrinkage. As material for physically or chemically foamed sheet, e.g. for meat trays or labels. Injection molded articles.

Physical form and Storage

Polystyrol 158 K should be kept in its original containers in cool, dry place. Avoid direct exposure to sunlight. Polystyrol 158 K can be stored in silos.

Product safety

During processing of Polystyrol 158 K small quantities of styrene monomer may be released into the atmosphere. At styrene vapour concentrations below 20 ppm no negative effects on health are expected. In our experience, the concentration of styrene does not exceed 1 ppm in well ventilated workplaces - that is where five to eight air changes per hour are made. Further information can be found in our Polystyrol safety data sheets.

Note

The data contained in this publication are based on our knowledge and experience. In any case and in view of the many factors that may affect processing and application of our product, these data do not relieve processors from carrying out their own investigations and tests; neither do these data imply any guarantee of certain properties, nor the suitability of the product for a specific purpose. Any descriptions, drawings, photographs, data, proportions, weights etc. given herein may change without prior information and do not constitute the agreed contractual quality of the product. It is the responsibility of the recipient of our products to ensure that any proprietary rights and existing laws and legislation are observed.

In order to check the availability of products please contact us or our sales agency.



Typical values at 23°C ¹⁾	Test method	Unit	Values
Mechanical Properties			
Tensile modulus	ISO 527-1/2	MPa	3304
Stress at break	ISO 527-1/-2	MPa	54,6
Strain at break	ISO 527-1/-2	%	2,71
Flexural strength	ISO 178	MPa	102,92
Shear modulus	ISO 6721-2	MPa	1390
Charpy impact strength (23°C)	ISO 179/1eU	kJ/m ²	14,6
Charpy notched impact strength (23°C)	ISO 179/1eA	kJ/m ²	2,56
Ball indentation hardness at 358 N/30 s	ISO 2039-1	MPa	159,6
Thermal properties			
Vicat softening temperature VST/B/50	ISO 306	[°C]	100,7
Vicat softening temperature VST/A/120	ISO 306	[°C]	108,3
HDT A (1.80 MPa)	ISO 75-1/-2	°C	83,4
HDT B (0.45 MPa)	ISO 75-1/-2	°C	96,0
Processing			
Melt volume-flow rate MVR200 °C/5 kg	ISO 1133	[cm ³ /10min]	3,6
Electrical properties			
Relative permittivity (100Hz)	IEC 60250	-	2,5
Relative permittivity (1 MHz)	IEC 60250	-	2,5
Volume resistivity	IEC 60093	Ohm*cm	>1E+16
Surface resistivity	IEC 60093	Ohm	>1E+16
Electric strength K20/P50	IEC 60243-1	kV/mm	65
Flammability			
UL 94 (d = 1,6 mm)	UL-94	class	HB
UL 94 (d = 3,18 mm)	UL-94	class	HB
Other properties			
Density	ISO 1183	kg/m ³	1050
Water absorption, equilibrium in water at 23°C	similar to ISO 62	%	<0.1
Moisture absorption, equilibrium 23°C/50% r.h.	similar to ISO 62	%	<0.1

Footnotes

1) If product name or properties don't state otherwise.

Literaturverzeichnis

- [1] GEYER, R., J. R. JAMBECK und K. L. LAW: *Production, Use, and Fate of all Plastics Ever Made*. Science Advances, 3(7):1–5, 2017.
- [2] LINDNER, C.: *Produktion, Verarbeitung und Verwertung von Kunststoffen in Deutschland 2015*. Studie der Consultic Marketing & Industrieberatung GmbH, Alzenau, 2015.
- [3] BUNDESMINISTERIUM DER JUSTIZ UND FÜR VERBRAUCHERSCHUTZ: *Gesetz zur Förderung der Kreislaufwirtschaft und Sicherung der umweltverträglichen Bewirtschaftung von Abfällen: KrWG*, 24.02.2012.
- [4] BUNDESMINISTERIUM FÜR UMWELT, NATURSCHUTZ UND NUKLEARE SICHERHEIT: *Gesetz zur Fortentwicklung der haushaltsnahen Getrennterfassung von wertstoffhaltigen Abfällen: VerpackG*, 05.07.2017.
- [5] UMWELTBUNDESAMT: *Kunststoffabfälle - Produktion, Verwendung und Verwertung 2018*. www.umweltbundesamt.de/daten/ressourcen-abfall/verwertung-entsorgung-ausgewaehlter-abfallarten/kunststoffabfaelle#textpart-1 (Aufgerufen am 06.05.2019), 2018.
- [6] KOLTZENBURG, S., M. MASKOS und O. NUYKEN: *Polymere: Synthese, Eigenschaften und Anwendungen*. Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 2014.
- [7] DELGADO, C., L. BARRUETABEÑA und O. SALAS: *Assessment of the Environmental Advantages and Drawbacks of Existing and Emerging Polymers Recovery Processes*. Studie der Europäischen Kommission, Institut für technologische Zukunftsforschung, Luxemburg, 2007.
- [8] MARTENS, H.: *Recyclingtechnik: Fachbuch für Lehre und Praxis*. Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg, 2011.
- [9] EYERER, P., T. HIRTH und P. ELSNER: *Polymer Engineering - Technologien und Praxis*. Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 6. Auflage, 2008.
- [10] JUNGBAUER, A.: *Recycling von Kunststoffen*. Vogel-Verlag, Würzburg, 1994.
- [11] EYERER, P.: *Einführung in Polymer Engineering*. In: DOMININGHAUS, H. et al. (Herausgeber): *Kunststoffe - Eigenschaften und Anwendungen*. Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 2012.

- [12] DINTCHEVA, N. T., N. JILOV und F. P. LA MANTIA: *Recycling of Plastics from Packaging*. Polymer Degradation and Stability, 57(2):191–203, 1997.
- [13] FARES, D. A., M. A. ABDULMAJEED und A. B. YAZEED: *Toughened Comingled Post-Consumer Thermoplastics and Method for Recycling Thermoplastic Waste*, Patentnummer: US20140024778, 2014.
- [14] MUDGAL, S., L. LYONS und M. A. KONG: *Study on an Increased Mechanical Recycling Target for Plastics*. Projektbericht, BIO Intelligence Service, Paris, 2013.
- [15] SLATER, J.: *Methods and Compositions Related to Recycling Polymer Waste*, Patentnummer: EP2610290A1, 2013.
- [16] RONALD, L. W., R. S. ANILIKUMAR und Z. HUIMIN: *Plastic Waste Recycling Apparatus and System*, Patentnummer: US20130119171A1, 2013.
- [17] DRÄGER, R. und U. SCHURR: *Verfahren zur Rezyklierung von Kunststoff*, Patentnummer: EP1913064B1, 2011.
- [18] DRÄGER, R., U. SCHURR und M. SCHNEIDER: *Verfahren zur Herstellung von Kunststoffrezyklaten*, Patentnummer: DE19829898C2, 2000.
- [19] NAUMAN, B. E. und J. C. LYNCH: *Polymer Recycling by Selective Dissolution*, Patentnummer: EP0491836B1, 1996.
- [20] PADLIYA, D., K. C. SHEPHERD und J. T. REED: *Polymer Recovery from Solution*, Patentnummer: EP0262594B1, 1992.
- [21] MÄURER, A. et al.: *Verfahren zur Wiedergewinnung von löslichen Polymeren oder Polymerengemischen aus kunststoffhaltigen Materialien*, Patentnummer: EP0894818B1, 2005.
- [22] BROWNSCOMBE, T. F. et al.: *Process for Recycling Mixed Polymer Containing Polyethylene Terephthalate*, Patentnummer: EP0742251B1, 2003.
- [23] MOHAJER, Y. et al.: *Selective Polyamide Recovery from Multi-Component Materials*, Patentnummer: US5889142, 1999.
- [24] PALLATHERI, M. S.: *Recovery of Polyamide Using a Solution Process*, Patentnummer: US5430068, 1995.
- [25] MCKINNON, S. M.: *Auf Lösungsmittel basierte Rückgewinnung und Wiederverwertung eines Polyamidmaterials*, Patentnummer: DE60121948T2, 2007.
- [26] THOME, R., S. KRAUS und J. SCHUBERT: *Verfahren zur Auf- bzw. Umarbeitung von Verbundmaterialien und Kunststoffen*, Patentnummer: EP0644230B1, 1998.
- [27] ACHILIAS, D. S., A. GIANNOULIS und G. Z. PAPAGEORGIOU: *Recycling of Polymers from Plastic Packaging Materials Using the Dissolution–Reprecipitation Technique*. Polymer Bulletin, 63(3):449–465, 2009.

- [28] ZAGOURAS, N. G. und A. A. KOUTINAS: *Processing Scheme Based on Selective Dissolution to Recycle Food Packaging and Other Polymeric Wastes and its Economic Analysis*. Waste Management & Research, 13(4):325–333, 1995.
- [29] AROSTEGUI, A. et al.: *Effect of Dissolution-Based Recycling on the Degradation and the Mechanical Properties of Acrylonitrilebutadienestyrene Copolymer*. Polymer Degradation and Stability, 91:2768–2774, 2006.
- [30] PAPASPYRIDES, C. D. und C. N. KARTALIS: *A Model Study for the Recovery of Polyimides Using the Dissolution/Reprecipitation Technique*. Polymer Engineering and Science, 40(4):979–984, 2000.
- [31] BENHUI, S.: *Study on the Mechanism of Nylon 6,6 Dissolving Process Using $\text{CaCl}_2/\text{MeOH}$ as a Solvent*. Chinese Journal of Polymer Science, 12(1):57–65, 1994.
- [32] POULAKIS, J. G. und C. D. PAPASPYRIDES: *Recycling of Polypropylene by the Dissolution/Reprecipitation Technique: I. A Model Study*. Resources, Conservation and Recycling, 20(1):31–41, 1997.
- [33] MÄURER, A., M. SCHLUMMER und O. BECK: *Verfahren zum Recycling von Kunststoffen und dessen Verwendung*, Patentnummer: WO002006131376A1, 2006.
- [34] SCHLUMMER, M. und A. MÄURER: *Recycling of Styrene Polymers from Shredded Screen Housings Containing Brominated Flame Retardants*. Journal of Applied Polymer Science, 102(2):1262–1273, 2006.
- [35] SCHLUMMER, M., A. MÄURER und D. ARENDS: *Recycling flammgeschützter Kunststoffe aus Elektronikaltgeräten mit dem CreaSolv®-Prozess*. Müllhandbuch, 2:8400–8424, 2010.
- [36] ARENDS, D., M. SCHLUMMER und A. MÄURER: *Removal of Inorganic Colour Pigments from Acrylonitrile Butadiene Styrene by Dissolution-Based Recycling*. Journal of Material Cycles and Waste Management, 14(2):85–93, 2012.
- [37] SCHLUMMER, M. et al.: *Recycling of Flame Retarded Waste Polystyrene Foams (EPS and XPS) to PS Granules Free of Hexabromocyclododecane (HBCDD)*. Advances in Recycling and Waste Management, 2(2), 2017.
- [38] KNAPPICH, F. et al.: *Complete Recycling of Composite Material Comprising Polybutylene Terephthalate and Copper*. Recycling, 2(9):1–12, 2017.
- [39] KNAPPICH, F. et al.: *A New Approach to Metal- and Polymer-Recovery from Metallized Plastic Waste Using Mechanical Treatment and Subcritical Solvents*. Journal of Material Cycles and Waste Management, 20(3):1541–1552, 2018.
- [40] KNAPPICH, F. et al.: *Recycling Process for Carbon Fiber Reinforced Plastics with Polyamide 6, Polyurethane and Epoxy Matrix by Gentle Solvent Treatment*. Waste Management, 85:73–81, 2019.

- [41] PADBERG, G.: *Grundlagen der Entgasung von Polymeren*. In: VDI-GESELLSCHAFT KUNSTSTOFFTECHNIK (Herausgeber): *Entgasen von Kunststoffen*. VDI-Verlag, Düsseldorf, 1980.
- [42] FÜRST, A.: *Entgasen bei der Polykondensation*. In: VDI-GESELLSCHAFT KUNSTSTOFFTECHNIK (Herausgeber): *Entgasen beim Herstellen und Aufbereiten von Kunststoffen*. VDI-Verlag, Düsseldorf, 1992.
- [43] SIPARSKY, G. L., F. VOORHEES und F. MIAO: *Hydrolysis of Polylactic Acid (PLA) and Polycaprolactone (PCL) in Aqueous Acetonitrile Solutions: Autocatalysis*. *Journal of Environmental Polymer Degradation*, 6(1):31–41, 1998.
- [44] ALBALAK, R. J.: *An Introduction to Devolatilization*. In: ALBALAK, R. J. (Herausgeber): *Polymer Devolatilization*. CRC Press, Boca Raton, 1996.
- [45] HOPPE, M., P. DE VOOGT und R. FRANZ: *Identification and Quantification of Oligomers as Potential Migrants in Plastics Food Contact Materials with a Focus in Polycondensates – A Review*. *Trends in Food Science & Technology*, 50:118–130, 2016.
- [46] BARTH, U. und W. SCHULER: *Restentgasen von Kunststoffen unter Berücksichtigung der Rückbildung von Monomeren*. In: VDI-GESELLSCHAFT KUNSTSTOFFTECHNIK (Herausgeber): *Entgasen beim Herstellen und Aufbereiten von Kunststoffen*. VDI-Verlag, Düsseldorf, 1992.
- [47] ZETTLER, H. D. und H. THIELE: *Kriterien der Geräteauswahl zum wirtschaftlichen Entgasen von Polymerlösungen und Polymerschmelzen*. In: VDI-GESELLSCHAFT KUNSTSTOFFTECHNIK (Herausgeber): *Entgasen von Kunststoffen*. VDI-Verlag, Düsseldorf, 1980.
- [48] MUJUMDAR, A. S. (Herausgeber): *Handbook of industrial drying*. CRC Press, Boca Raton, USA, 3. Auflage, 2007.
- [49] BAYERSDORFER, L. und F. MEHDORN: *Verfahren zum Trocknen von abbaugefährdeten thermoplastischen Polymeren*, Patentnummer: DE4436046A1, 1996.
- [50] FORSTER, E. O. und P. J. CREIGHTON: *Microwave Drying Process for Synthetic Polymers*, Patentnummer: US4055001, 1977.
- [51] SCHOLZ, M. und K. KAISER: *Verfahren und Anlage zur Trocknung von chlorierten Polymeren*, Patentnummer: EP0003120A2, 1979.
- [52] YAMAMOTO, R. et al.: *Verfahren zum Trocknen von festem Polymer und Apparat zum Trocknen*, Patentnummer: DE69717339T2, 2003.
- [53] MEHTA, P. S.: *An Overview of Devolatilizers*. In: ALBALAK, R. J. (Herausgeber): *Polymer Devolatilization*. CRC Press, Boca Raton, 1996.
- [54] SMALLWOOD, I. M.: *Solvent Recovery Handbook*. CRC Press, Boca Raton, USA, 2. Auflage, 2002.

- [55] KEIST, H. und D. DÜNNENBERGER: *Polymerentgasung im Vakuumverdampfer*. Sulzer Technical Review, (3):10–13, 2002.
- [56] FRIEDRICH, R. und M. EISENSTEIN: *Neues energiesparendes Verfahren zur direkten Konzentrierung von Polymerlösungen mit Schneckenverdampfern, dargestellt am Beispiel Niederdruck-Polyäthylen*. Chemie Ingenieur Technik, 50(6):466–467, 1978.
- [57] STREIFF, F. A.: *Statische Entgasungsapparate*. In: VDI-GESELLSCHAFT KUNSTSTOFF-TECHNIK (Herausgeber): *Entgasen beim Herstellen und Aufbereiten von Kunststoffen*. VDI-Verlag, Düsseldorf, 1992.
- [58] PAHL, M. H.: *Entgasen durch Flash-Verdampfung*. In: VDI-GESELLSCHAFT KUNSTSTOFFTECHNIK (Herausgeber): *Entgasen von Kunststoffen*. VDI-Verlag, Düsseldorf, 1980.
- [59] PISCHE, M.: *Strangentgasen von Kunststoffschmelzen*. In: VDI-GESELLSCHAFT KUNSTSTOFFTECHNIK (Herausgeber): *Entgasen beim Herstellen und Aufbereiten von Kunststoffen*. VDI-Verlag, Düsseldorf, 1992.
- [60] SIMON, R. H. M.: *Falling-Strand Devolatilization*. In: ALBALAK, R. J. (Herausgeber): *Polymer Devolatilization*. CRC Press, Boca Raton, 1996.
- [61] HONTON, R. A.: *Polymer Recovery Apparatus*, Patentnummer: US3450183, 1969.
- [62] KING, W. R.: *Drying Polymer Solutions*, Patentnummer: US4310973, 1982.
- [63] LIESENFELDER, U. et al.: *Verfahren und Vorrichtung zur Entfernung flüchtiger Bestandteile aus Polymermassen*, Patentnummer: DE10016894A1, 2001.
- [64] TAKAO, H., Y. INOUE und H. YAMAZAKI: *Process for Separating a Polymer from a Solution Containing the Same*, Patentnummer: EP0103462B2, 1984.
- [65] SIMON, J.: *Method of Reconstituting Nylon by Solution in Formic Acid and Distillation with Hydrocarbon*, Patentnummer: US3006867, 1961.
- [66] TOMINARI, K. et al.: *Flash-Drying Process for a Solvent Solution of a Polymer or Copolymer*, Patentnummer: US3450183, 1990.
- [67] EL-DESSOUKY, H. T. und H. ETTOUNEY: *Fundamentals of Salt Water Desalination*. Elsevier Science, Amsterdam, 2002.
- [68] EL-DESSOUKY, H.T et al.: *Steady-State Analysis of the Multiple Effect Evaporation Desalination Process*. Chemical Engineering & Technology, 21(5):437–451, 1998.
- [69] EL-DESSOUKY, H. T. et al.: *Multistage Flash Desalination Combined with Thermal Vapor Compression*. Chemical Engineering and Processing, 39(4):343–356, 2000.
- [70] AL-WAZZAN, Y. und F. AL-MODAL: *Seawater Desalination in Kuwait Using Multistage Flash Evaporation Technology - Historical Overview*. Desalination, 134(1-3):257–267, 2001.

- [71] SCHÄFER, S.: *Hydraulische und thermische Auslegung mehrstufiger Entspannungsverdampferanlagen zur großtechnischen Meerwasserentsalzung*. Dissertation, Rheinisch-Westfälische Technische Hochschule Aachen, 1998.
- [72] SCHWARZFISCHER, S.: *Heißgasreinigung mit Flash-Verdampfung: Entwicklung eines Eintragsverfahrens*. Dissertation, Rheinisch-Westfälische Technische Hochschule Aachen, 1994.
- [73] LILIE, M., P. WILHELM und U. MÜLLER: *Anwendung der Flash-Verdampfung zur Entkeimung pflanzlicher Materialien*. Chemie Ingenieur Technik, 78(9):1243–1244, 2006.
- [74] BERGMAN, T. J. und E. B. NAUMAN: *The Flash Devolatilization of Cocoa Butter*. Journal of the American Oil Chemists' Society, 63(11):1469–1472, 1986.
- [75] NATERER, G. F. et al.: *Thermochemical Hydrogen Production with a Copper-Chlorine Cycle, II: Flashing and Drying of Aqueous Cupric Chloride*. International Journal of Hydrogen Energy, 33(20):5451–5459, 2008.
- [76] NAEF, R.: *Dünnschichtverdampfer*. In: VDI-GESELLSCHAFT KUNSTSTOFFTECHNIK (Herausgeber): *Entgasen beim Herstellen und Aufbereiten von Kunststoffen*. VDI-Verlag, Düsseldorf, 1992.
- [77] WIDMER, F.: *Behavior of Viscous Polymers During Solvent Stripping or Reaction in an Agitated Thin Film*. In: PLATZER, N. A. J. (Herausgeber): *Polymerization Kinetics and Technology*. AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, Washington, D.C., 1973.
- [78] METHA, P. S.: *An Overview of Devolatilizers*. In: ALBALAK, R. J. (Herausgeber): *Polymer Devolatilization*. CRC Press, Boca Raton, 1996.
- [79] KOHLGRÜBER, K.: *Der gleichläufe Doppelschneckenextruder: Grundlagen, Technologien, Anwendungen*. Carl Hanser Verlag, München, 2. Auflage, 2016.
- [80] GESTRING, I.: *Entgasen von Polymeren*. Dissertation, Leibniz Universität Hannover, 2002.
- [81] ERDMENGER, R. und M. ULRICH: *Untersuchungen an einem Schneckenverdampfer*. Chemie Ingenieur Technik, 42(1):1–5, 1970.
- [82] FLEURY, P.-A., D. WITTE und H. SCHIDLKNECHT: *Comparison of the Devolatilization Technologies for Viscous Polymers*. Tagungsbeitrag, ANTEC, Chicago, 2005.
- [83] KIRCHHOFF, J. et al.: *Process for the Production of Water and Solvent-Free Polymers*, Patentnummer: WO2010031823A1, 2010.
- [84] KOHLGRÜBER, K. et al.: *Vorrichtung und Verfahren zum Entgasen von lösungsmittelhaltigen Polycarbonatlösungen*, Patentnummer: EP2255860A1, 2009.
- [85] ARENDT, B.: *Wechselwirkung von Stofftransportmechanismen in ruhenden und bewegten Tropfen*. Dissertation, Technische Universität Hamburg-Harburg, 2008.

- [86] ZIELINSKI, J. M. und J. L. DUDA: *Solvent Diffusion in Polymeric Systems*. In: ALBALAK, R. J. (Herausgeber): *Polymer Devolatilization*. CRC Press, Boca Raton, 1996.
- [87] CRANK, J.: *The Mathematics of Diffusion*. Oxford University Press, Oxford, 1975.
- [88] NICOLAY, A.: *Untersuchungen zur Blasenbildung in Kunststoffen unter besonderer Berücksichtigung der Rißbildung*. Dissertation, Rheinisch-Westfälische Technische Hochschule Aachen, 1976.
- [89] CRANK, J. und G. S. PARK (Herausgeber): *Diffusion in Polymers*. Academic Press, London New York, 1975.
- [90] RICHTER, D.: *Mechanik der Gase*. Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 2010.
- [91] PERRY, R. H. und D. W. GREEN: *Perry's Chemical Engineers' Handbook*. McGraw-Hill, New York, 8. Auflage, 2008.
- [92] LÜDECKE, D. und C. LÜDECKE: *Thermodynamik: Physikalisch-chemische Grundlagen der thermischen Verfahrenstechnik*. Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 2000.
- [93] HOLLECK, L.: *Physikalische Chemie und ihre rechnerische Anwendung - Thermodynamik*. Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 1950.
- [94] CHRISTEN, D. S.: *Praxiswissen der chemischen Verfahrenstechnik: Handbuch für Chemiker und Verfahreningenieure*. Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 2. Auflage, 2010.
- [95] WAGNER, W.: *New Vapour Pressure Measurements for Argon and Nitrogen and a New Method for Establishing Rational Vapour Pressure equations*. *Cryogenics*, 13(8):470–482, 1973.
- [96] MERSMANN, A., M. KIND und J. STICHLMAIR: *Thermische Verfahrenstechnik - Grundlagen und Methoden*. Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 2. Auflage, 2005.
- [97] BAEHR, H. D. und S. KABELAC: *Thermodynamik. Grundlagen und technische Anwendungen*. Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 14. Auflage, 2009.
- [98] SCHNEIDER, W.: *Vakuum in der Abwasseraufbereitung*. *Vakuum in Forschung und Praxis*, 8(2):92–96, 1996.
- [99] SATTLER, K. und T. ADRIAN: *Thermische Trennverfahren. Aufgaben und Auslegungsbeispiele*. Wiley-VCH, Weinheim, 2007.
- [100] KLINKE, G.: *Warum Verdampfen unter Vakuum?* *Vakuum in Forschung und Praxis*, (1):15–18, 2001.
- [101] JOUSTEN, K.: *Wutz Handbuch Vakuumtechnik*. Springer-Verlag, Wiesbaden, 2004.

- [102] OSWALD, D.: *Vakuumpumpen, Abscheider und Vakuumentgasungssysteme für die Kunststoffentgasung*. In: VDI-GESELLSCHAFT KUNSTSTOFFTECHNIK (Herausgeber): *Entgasen beim Herstellen und Aufbereiten von Kunststoffen*. VDI-Verlag, Düsseldorf, 1992.
- [103] UMRATH, W.: *Grundlagen der Vakuumtechnik*. Leybold Vakuum GmbH, Köln, 1997.
- [104] HAAN, A. B. DE und H. BOSCH: *Industrial Separation Processes*. De Gruyter, Berlin, 2013.
- [105] ROTHENWÖHRER, M.: *Einfluss thermodynamisch metastabiler Zustände auf den Zerfall und das Mischverhalten von Flüssigkeitsstrahlen*. Dissertation, Technische Universität München, 2004.
- [106] STEPHAN, P. et al.: *Thermodynamik.- Grundlagen und technische Anwendungen. Band 1: Einstoffsysteme*. Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 2006.
- [107] SHEPHERD, J. E., S. MCCAHAN und J. CHO: *Evaporation Wave Model for Superheated Liquids*. In: MEIER, G. E. A. und P. A. THOMPSON (Herausgeber): *Adiabatic Waves in Liquid-Vapor Systems*. Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 1990.
- [108] SADOWSKI, G.: *Thermodynamik der Polymerlösungen*. Habilitationsschrift, Technische Universität Berlin, 2000.
- [109] PFENNIG, A., W. SCHABEL und H. WOLF: *D5: Stoffeigenschaften von Mehrkomponenten-Gemischen*. In: VDI-GESELLSCHAFT VERFAHRENSTECHNIK UND CHEMIEINGENIEURWESEN (Herausgeber): *VDI-Wärmeatlas*. Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 11. Auflage, 2013.
- [110] SCHÖNBUCHER, A.: *Thermische Verfahrenstechnik*. Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 2002.
- [111] FREDENSLUND, A., R. L. JONES und J. M. PRAUSNITZ: *Group-Contribution Estimation of Activity Coefficients in Nonideal Liquid Mixtures*. American Institute of Chemical Engineers Journal, 21(6):1086–1099, 1975.
- [112] WILSON, G. M. und C. H. DEAL: *Activity Coefficients and Molecular Structure. Activity Coefficients in Changing Environments-Solutions of Groups*. Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals, 1(1):20–23, 1962.
- [113] ABRAMS, D. S. und J. M. PRAUSNITZ: *Statistical Thermodynamics of Liquid Mixtures: A New Expression for the Excess Gibbs Energy of Partly or Completely Miscible Systems*. American Institute of Chemical Engineers Journal, 21(1):116–128, 1975.
- [114] RÄTZSCH, M. T. und D. GLINDEMANN: *Anwendung der Inkrementenmethode UNIFAC auf konzentrierte Polymerlösungen*. Acta Polymerica, 30(1):57–60, 1979.

- [115] GLOWACKI, A.: *Berechnung des Flüssigkeits-Flüssigkeits-Gleichgewichtes von Polymerlösungen mit dem UNIFAC-RFVT-Modell*. Dissertation, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, 1999.
- [116] CONSTANTINESCU, D. und J. GMEHLING: *Further Development of Modified UNIFAC (Dortmund): Revision and Extension 6*. Journal of Chemical & Engineering Data, 61(8):2738–2748, 2016.
- [117] WEIDLICH, U. und J. GMEHLING: *A Modified UNIFAC Model. 1. Prediction of VLE, h^E , and γ^∞* . Industrial & Engineering Chemistry Research, 26(7):1372–1381, 1987.
- [118] WITTIG, R.: *Experimentelle und theoretische Untersuchungen zur Erweiterung der Gruppenbeitragsmethoden UNIFAC und Modified UNIFAC (Dortmund)*. Dissertation, Carl von Ossietzky Universität Oldenburg, 2002.
- [119] LARSEN, B. L., P. RASMUSSEN und A. FREDENSLUND: *A Modified UNIFAC Group-Contribution Model for Prediction of Phase Equilibria and Heats of Mixing*. Industrial & Engineering Chemistry Research, 26(11):2274–2286, 1987.
- [120] PATTERSON, D.: *Free Volume and Polymer Solubility. A Qualitative View*. Macromolecules, 2(6):672–677, 1969.
- [121] OISHI, T. und J. M. PRAUSNITZ: *Estimation of Solvent Activities in Polymer Solutions Using a Group-Contribution Method*. Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development, 17(3):333–338, 1978.
- [122] BEKKER, A. Y., D. E. KNOX und S. E. SUND: *Prediction of Solvent Activities Using the UNIFAC-FV Model*. Journal of Solution Chemistry, 16(8):635–639, 1987.
- [123] KONTOGEOORGIS, G. M., A. FREDENSLUND und D. P. TASSIOS: *Simple Activity Coefficient Model for the Prediction of Solvent Activities in Polymer Solutions*. Industrial & Engineering Chemistry Research, 32(2):362–372, 1993.
- [124] FLORY, P. J.: *Thermodynamics of High Polymer Solutions*. Journal of Chemical Physics, 10(1):51–61, 1942.
- [125] FLORY, P. J.: *Principles of Polymer Chemistry*. Cornell University Press, Ithaca, New York, 1953.
- [126] HUGGINS, M. L.: *Solutions of Long Chain Compounds*. The Journal of Chemical Physics, 9(5):440, 1941.
- [127] HUGGINS, M. L.: *Some Properties of Solutions of Long-chain Compounds*. The Journal of Physical Chemistry, 46(1):151–158, 1942.
- [128] TAPAVICZA, S. v. und J. M. PRAUSNITZ: *Thermodynamik von Polymerlösungen: Eine Einführung*. Chemie Ingenieur Technik, 47(13):552–562, 1975.

- [129] DÖRR, H. W.: *Untersuchungen zum Phasenverhalten von Copolymer-Ethen-Mischungen bei Zusatz der Comonomere und verschiedener Inertgase*. Dissertation, Technische Universität Darmstadt, 2001.
- [130] STENERT, M.: *Entwicklung binärer und ternärer Polymerblends auf der Basis von Polymethylmethacrylat, Poly(n-butylacrylat), Polystyrol und deren Diblockcopolymeren*. Dissertation, Universität Gesamthochschule Essen, 2000.
- [131] BUNGERT, B.: *Komplexe Phasengleichgewichte von Polymerlösungen*. Dissertation, Technische Universität Berlin, 1999.
- [132] HANSEN, C. M.: *Hansen Solubility Parameters - A User's Handbook*. CRC Press, Boca Raton, 2. Auflage, 2007.
- [133] MERRILL, E. W.: *Thermodynamic Aspects of Devolatilization of Polymers*. In: ALBALAK, R. J. (Herausgeber): *Polymer Devolatilization*. CRC Press, Boca Raton, 1996.
- [134] DIEDRICHS, A.: *Evaluation und Erweiterung thermodynamischer Modelle zur Vorhersage von Wirkstofflöslichkeiten*. Dissertation, Carl von Ossietzky Universität Oldenburg, 2010.
- [135] WOITON, M.: *Netzartig strukturierte Oberflächen aus präkeramischen Polymeren*. Dissertation, Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg, 2014.
- [136] BASF SE: *Produktdatenblatt Polystyrol 158K*, Ludwigshafen, 2016.
- [137] LYONDELLBASELL INDUSTRIES: *Produktdatenblatt Polyethylen Lupolen 2420K*. Wesseling, 2018.
- [138] GEBES, P.: *Identifizierung und Charakterisierung organischer Lösmittel für Polystyrol und Polyethylen bezüglich thermodynamischer und makromolekularer Modellierung*. Masterarbeit, Technische Universität München, 2016.
- [139] MERCK KGAA: *Sicherheitsdatenblatt n-Amylacetat*, Version 9.13, Darmstadt, 2017.
- [140] JOBACHEM GMBH: *Sicherheitsdatenblatt p-Cymol*, Version 47, Dassel, 2018.
- [141] JOBACHEM GMBH: *Sicherheitsdatenblatt Diethylcarbonat*, Version 5, Dassel, 2017.
- [142] APRENTAS: *Abdestillieren*. In: APRENTAS (Herausgeber): *Laborpraxis Band 3: Trennungsmethoden*. Springer-Verlag, Cham, 2017.
- [143] GRAF, W.: *Analyse des Reststoffgehaltes an flüchtigen Bestandteilen in Kunststoffen*. In: VDI-GESELLSCHAFT KUNSTSTOFFTECHNIK (Herausgeber): *Entgasen beim Herstellen und Aufbereiten von Kunststoffen*. VDI-Verlag, Düsseldorf, 1992.
- [144] EHRENSTEIN, G. W., G. RIEDEL und P. TRAWIEL: *Praxis der thermischen Analyse von Kunststoffen*. Carl Hanser Verlag, München, 2. Auflage, 2003.

- [145] RIESEN, R.: *Bestimmung der Wärmekapazität mittels TGA/DSC bei hohen Temperaturen Teil 1: DSC-Standardverfahren*. Mettler Toledo UserCom, 27(1):1–4, 2008.
- [146] BACK, D. D., R. L. GRZYLL und M. CORRIGAN: *DSC Enthalpy of Vaporization Measurements of High Temperature Two-Phase Working Fluids*. *Thermochimica Acta*, 272:53–63, 1996.
- [147] CEDEÑO, F. O. et al.: *Fast Method for the Experimental Determination of Vaporization Enthalpy by Differential Scanning Calorimetry*. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 73:775–781, 2003.
- [148] ROJAS-AGUILAR, A. et al.: *Measurement of Enthalpies of Vaporization of Volatile Heterocyclic Compounds by DSC*. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 79(1):95–100, 2005.
- [149] STOYE, D. und W. FREITAG: *Lackharze - Chemie, Eigenschaften und Anwendungen*. Carl Hanser Verlag, München, 1996.
- [150] KAISER, W.: *Kunststoffchemie für Ingenieure- Von der Synthese bis zur Anwendung*. Carl Hanser Verlag, München, 2011.
- [151] LIU, M., A. R. HORROCKS und M. E. HALL: *Correlation of Physicochemical Changes in UV-Exposed Low Density Polyethylene Films Containing Various UV Stabilisers*. *Polymer Degradation and Stability*, 49(1):151–161, 1995.
- [152] HARRIS, D. C.: *Gaschromatographie*. In: HARRIS, D. C., G. WERNER und T. WERNER (Herausgeber): *Lehrbuch der Quantitativen Analyse*, Seiten 639–670. Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 2014.
- [153] ASTM INTERNATIONAL: *E 1719/97: Standard Test Method for Vapor Pressure of Liquids by Ebulliometry*.
- [154] GEORGI, W. und E. METIN: *Einführung in LabVIEW*. Fachbuchverlag Leipzig im Carl Hanser Verlag, München, 2006.
- [155] DOMININGHAUS, H. et al. (Herausgeber): *Kunststoffe - Eigenschaften und Anwendungen*. Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 8. Auflage, 2012.
- [156] HÜBNER, C. und P. B. KEMPA: *D6.2: Polymere*. In: VDI-GESELLSCHAFT VERFAHRENSTECHNIK UND CHEMIEINGENIEURWESEN (Herausgeber): *VDI-Wärmeatlas*. Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 11. Auflage, 2013.
- [157] PHILIP, N. M.: *Adiabatic and Isothermal Compressibilities of Liquids*. *Proceedings of the Indian Academy of Sciences - Section A*, 9(2):109–120, 1939.
- [158] KURBATOV, V.YA.: *Specific Heat of Liquids. I. Specific Heat of Benzenoid Hydrocarbons*. *Zhurnal Obshchei Khimii (USSR)*, (17):1999–2003, 1947.

- [159] KOLOSSOWSKY, N. A. DE und W. W. UDOWENKO: *Mesure des Chaleurs Specificque Moleculaires de Quelques Liquides (Übersetzung: Messung der spezifischen molekularen Wärme einiger Flüssigkeiten)*. Comptes Rendus Chimie, 197:519–520, 1933.
- [160] CERDEIRIÑA, C. A. et al.: *Highly Precise Determination of the Heat Capacity of Liquids by DSC: Calibration and Measurement*. Thermochemica Acta, 347(1-2):37–44, 2000.
- [161] STEPHENSON, R. M., S. MALANOWSKI und D. AMBROSE: *Handbook of the Thermodynamics of Organic Compounds*. Elsevier, New York, 1987.
- [162] XING, Y. et al.: *Density, Viscosity, and Vapor Pressure for Binary Mixtures of Tricyclo [5.2.1.0².6] Decane and Diethyl Carbonate*. Journal of Chemical & Engineering Data, 6(54):1865–1870, 2009.
- [163] STEELE, W. V. et al.: *Vapor Pressure of Acetophenone, (±)-1,2-Butanediol, (±)-1,3-Butanediol, Diethylene Glycol Monopropyl Ether, 1,3-Dimethyladamantane, 2-Ethoxyethyl Acetate, Ethyl Octyl Sulfide, and Pentyl Acetate*. Journal of Chemical & Engineering Data, 6(41):1255–1268, 1996.
- [164] CHOI, J. K. und M. J. JONCICH: *Heats of Combustion, Heats of Formation and Vapor Pressures of Some Organic Carbonates. Estimation of Carbonate Group Contribution to Heat of Formation*. Journal of Chemical & Engineering Data, 16(1):87–90, 1971.
- [165] HOSKOVEC, M. et al.: *Determining the Vapour Pressures of Plant Volatiles from Gas Chromatographic Retention Data*. Journal of Chromatography A, 1083(1-2):161–172, 2005.
- [166] ATKINS, P. W. und J. DE PAULA: *Physikalische Chemie*. Wiley-VCH, Weinheim, 2013.
- [167] LIDE, D. R.: *CRC Handbook of Chemistry and Physics, Internet Version 2005*. CRC Press, Boca Raton, 85. Auflage, 2005.
- [168] STULL, D. R.: *Vapor Pressure of Pure Substances*. Industrial and Engineering Chemistry, 39(4):517–540, 1947.
- [169] GRASSIE, N. und G. SCOTT: *Polymer degradatio & stabilisation*. Cambridge Univ. Press, Cambridge, 1988.
- [170] BROZENA, A., H. M. WALKER und E. C. PENSKI: *Vapor Pressure of n-Amyl Acetate: Literature Review and Experimental Determination*. U.S. Army Armanent Munitions Chemical Command, Chemical Research, Development & Engineering Center, Aberdeen Proving Ground, 1992.
- [171] EICHINGER, B. E. und P. J. FLORY: *Thermodynamics of Polymer Solutions. Part 2. - Polyisobutylene and Benzene*. Transactions of the Faraday Society, 64:2053–2060, 1968.
- [172] GARCÍA, M. T. et al.: *Study of the Solubility and Stability of Polystyrene Wastes in a Dissolution Recycling Process*. Waste Management, 29(6):1814–1818, 2009.

- [173] BILICKI, Z.: *Flashing Flow*. www.thermopedia.com/content/768 (aufgerufen am 15.08.2019).
- [174] INCROPERA, F. P. et al.: *Fundamentals of Heat and Mass Transfer*. John Willey & Sons, Hoboken, 6. Auflage, 2007.
- [175] MAYINGER, F.: *Strömung und Wärmeübergang in Gas-Flüssigkeits-Gemischen*. Springer-Verlag, Wien New York, 1982.
- [176] REINKE, P.: *Surface Boiling of Superheated Liquid*. Dissertation, Eidgenössische Technische Hochschule Zürich, 1997.
- [177] SENGE, B., R. BLOCHWITZ und S. BENTLIN: *Rheologische Stoffkennwerte richtig bestimmen*. Deutsche Milchwirtschaft, (7):256–260, 2004.
- [178] JONES, O. C.: *Flashing Inception in Flowing Liquids*. Journal of Heat Transfer, 102(3):439–444, 1980.
- [179] HAHNE, E. und G. BARTHAU: *Evaporation Waves in Flashing Processes*. International Journal of Multiphase Flow, 26(4):531–547, 2000.
- [180] GROLMES, M. A. und H. K. FAUSKE: *Axial Propagation of Free Surface Boiling into Superheated Liquids in Vertical Tubes*. Tagungsbeitrag, 5th International Heat Transfer Conference, Tokyo, 1974.
- [181] RIZNIC, J. R. und M. ISHII: *Bubble Number Density and Vapor Generation in Flashing Flow*. International Journal of Heat and Mass Transfer, 32(10):1821–1833, 1989.
- [182] HILL, L. G.: *An Experimental Study of Evaporation Waves in a Superheated Liquid*. Dissertation, California Institute of Technology, 1990.
- [183] LEMAN, OTTO: *Rühren - Rührer - Rührbehälterkonstruktionen: Grundlagen und Anwendungshilfen für Verfahrenstechniker ; mit 22 Tabellen*. expert-Verl., Renningen-Malmsheim, 1998.
- [184] KETTLER, E. T. C.: *Rheologie komplexer Flüssigkeiten*. Dissertation, Rheinisch-Westfälische Technische Hochschule Aachen, 2007.
- [185] STEPHAN, P.: *Berechnungsmethoden für Wärmeleitung, konvektiven Wärmeübergang und Wärmestrahlung*. In: VDI-GESELLSCHAFT VERFAHRENSTECHNIK UND CHEMIEINGENIEURWESEN (Herausgeber): *VDI-Wärmeatlas*. Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 11. Auflage, 2013.
- [186] YAZDI, A. V. und E. J. BECKMAN: *Bubble Nucleation in Polymer Mixtures*. In: ALBALAK, R. J. (Herausgeber): *Polymer Devolatilization*. CRC Press, Boca Raton, 1996.

- [187] GADDIS, E. S.: *Wärmeübertragung und Leistungsaufnahme in Rührkesseln*. In: VDI-GESELLSCHAFT VERFAHRENSTECHNIK UND CHEMIEINGENIEURWESEN (Herausgeber): *VDI-Wärmeatlas*. Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 11. Auflage, 2013.
- [188] FAVELUKIS, M. und R. J. ALBALAK: *Fundamentals of Bubble Growth*. In: ALBALAK, R. J. (Herausgeber): *Polymer Devolatilization*. CRC Press, Boca Raton, 1996.
- [189] FAVELUKIS, M. und R. ALBALAK: *Bubble Growth in Viscous Newtonian and Non-Newtonian Liquids*. *The Chemical Engineering Journal*, 63(3):149–155, 1996.
- [190] LÜHE, C.: *Modulare Kostenabschätzung als Unterstützung der Anlagenplanung für die Angebots- und frühe Basic Engineering Phase*. Dissertation, Technische Universität Berlin, 2013.
- [191] STRAUCH, U.: *Modulare Kostenschätzung in der chemischen Industrie*. Dissertation, Technische Universität Berlin, 2008.
- [192] GARRET, D. E.: *Chemical Engineering Economics*. Van Nostrand Reinhold, New York, 2012.
- [193] LITTEK, S., V. SCHÖPPNER, A. DÖRING und D. KUCKLING: *Berechnung des Materialabbaus von PP und PS in der Plastifiziereinheit Teil 1: Belastung und Materialmodellierung*. *Zeitschrift Kunststofftechnik*, 12(5), 2016.
- [194] HOLLEMANN, A. F. und N. WIBERG: *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*. De Gruyter, Berlin, 102. Auflage, 2007.
- [195] DDBST: *Dortmund Data Bank Software & Separation Technology: Parameters of the Original UNIFAC Model*. www.ddbst.com/published-parameters-unifac.html (aufgerufen am 09.12.2018).

Abbildungsverzeichnis

2.1	Verwertungswege der Kunststoffabfälle in Deutschland [5]	6
2.2	Qualitative Darstellung der MAXWELL-BOLTZMANN-Geschwindigkeitsverteilung eines Moleküls bei unterschiedlichen Temperaturen (modifiziert nach [90]).	14
2.3	Dampfdruckkurve im Phasendiagramm eines Reinstoffs nach [94].	17
2.4	Schematische Darstellung der diskontinuierlichen klassischen Verdampfung und Nomenklatur der Prozessströme in Anlehnung an [94].	18
2.5	Darstellung der Verdampfung im Temperatur-Entropie-Diagramm in Anlehnung an [97].	19
2.6	Darstellung der Vakuumverdampfung im Temperatur-Entropie-Diagramm in Anlehnung an [97].	20
2.7	Schematische Darstellung der Entspannungsverdampfung und Nomenklatur der Prozessströme in Anlehnung an [58].	21
2.8	Darstellung der Entspannungsverdampfung im Temperatur-Entropie-Diagramm in Anlehnung an [75].	22
2.9	Modell nach FLORY-HUGGINS: Langkettige polymere Makromoleküle (graue Segmente) werden in einem flüssigen Gitter aus einzelnen Lösemittelmolekülen (leere Segmente) dargestellt [128].	26
3.1	Lösungsansatz: Im Rahmen dieser Arbeit wird die Desolventierung einer Polymerlösung als zweistufiger Prozess betrachtet.	29
4.1	Prozessflussdiagramm der Versuchsanordnung zur Bestimmung des Sättigungsdampfdrucks von Polymerlösungen im Labormaßstab.	41
4.2	Prozessflussdiagramm der Versuchsanordnung zur Untersuchung der kontinuierlichen Entspannungsverdampfung im Labormaßstab.	43
4.3	Prozessflussdiagramm der Versuchsanordnung zur Untersuchung der Vakuum-Entgasung im kleintechnischen Maßstab.	45
5.1	Mithilfe der DSC ermittelte spezifische Wärmekapazität der untersuchten Polymere, Lösemittel und des Saphir-Standards als Funktion der Temperatur.	54
5.2	Dampfdruckkurven p-Cymol-Polystryrol: (a) Gegenüberstellung der experimentellen Daten des reinen Lösemittels ($\omega_{PS} = 0$) mit Literaturwerten nach [167, 168]. (b) Experimentelle Daten für $\omega_{PS} = 0, 0,2$ und $0,4$. (c)/(d) Gegenüberstellung der experimentellen Daten für $\omega_{PS} = 0,2$ bzw. $\omega_{PS} = 0,4$ mit denen einer idealen Lösung nach dem Gesetz von RAOULT.	59

5.3	Dampfdruckkurven Diethylcarbonat-Polystyrol: (a) Gegenüberstellung der experimentellen Daten des reinen Lösemittels ($\omega_{\text{PS}} = 0$) mit Literaturwerten nach [91]. (b) Experimentelle Daten für $\omega_{\text{PS}} = 0, 0,2$ und $0,4$. (c)/(d) Gegenüberstellung der experimentellen Daten für $\omega_{\text{PS}} = 0,2$ bzw. $\omega_{\text{PS}} = 0,4$ mit denen einer idealen Lösung nach dem Gesetz von RAOULT.	61
5.4	Dampfdruckkurven n-Amylacetat-Polyethylen: (a) Gegenüberstellung der experimentellen Daten des reinen Lösemittels ($\omega_{\text{PE}} = 0$) mit Literaturwerten nach [170]. (b) Experimentelle Daten für $\omega_{\text{PE}} = 0, 0,2$ und $0,4$. (c)/(d) Gegenüberstellung der experimentellen Daten für $\omega_{\text{PE}} = 0,2$ bzw. $\omega_{\text{PE}} = 0,4$ mit denen einer idealen Lösung nach dem Gesetz von RAOULT.	62
5.5	Dampfdruckkurven p-Cymol-Polyethylen: (a) Gegenüberstellung der experimentellen Daten des reinen Lösemittels ($\omega_{\text{PE}} = 0$) mit Literaturwerten nach [167, 168]. (b) Experimentelle Daten für $\omega_{\text{PE}} = 0, 0,2$ und $0,4$. (c)/(d) Gegenüberstellung der experimentellen Daten für $\omega_{\text{PE}} = 0,2$ bzw. $\omega_{\text{PE}} = 0,4$ mit denen einer idealen Lösung nach dem Gesetz von RAOULT.	63
5.6	Nach der UNIFAC-Methode berechneter Aktivitätskoeffizient des Lösemittels in Abhängigkeit des Polymer-Lösemittel-Systems und des Massenanteils des gelösten Polymers.	67
5.7	Nach der FLORY-HUGGINS-Methode berechneter Aktivitätskoeffizient des Lösemittels in Abhängigkeit des Massenanteils des gelösten Polymers.	70
5.8	Verlauf der Messwerte bei der Entspannungsverdampfung am Beispiel von Diethylcarbonat (Messreihe 'Flash_077').	78
5.9	Kontinuierliche Entspannungsverdampfung von n-Amylacetat: Darstellung des experimentell bestimmten Kopfanteils u und der korrespondierenden Jakobzahl Ja als Funktion der Überhitzung ΔT (links) und differenzierte Betrachtung von u bei Variation der Eintrittstemperatur T_{F} und des Entspannungsdrucks p_{E} (rechts).	79
5.10	Kontinuierliche Entspannungsverdampfung von p-Cymol: Darstellung des experimentell bestimmten Kopfanteils u und der korrespondierenden Jakobzahl Ja als Funktion der Überhitzung ΔT (links) und differenzierte Betrachtung von u bei Variation der Eintrittstemperatur T_{F} und des Entspannungsdrucks p_{E} (rechts).	80
5.11	Kontinuierliche Entspannungsverdampfung von Diethylcarbonat: Darstellung des experimentell bestimmten Kopfanteils u und der korrespondierenden Jakobzahl Ja als Funktion der Überhitzung ΔT (links) und differenzierte Betrachtung von u bei Variation der Eintrittstemperatur T_{F} und des Entspannungsdrucks p_{E} (rechts).	80
5.12	Temperaturrampen der untersuchten Polymerlösungen mit maximaler Polymerkonzentration ω_{P} für die Entspannungsverdampfung bei einer konstanten Schergeschwindigkeit von $\dot{\gamma} = 100 \text{ s}^{-1}$ in dem für die jeweilige Messreihe relevanten Temperaturbereich.	82

5.13	Kontinuierliche Entspannungsverdampfung von Polymerlösungen: Darstellung des experimentell bestimmten Kopfanteils u und der korrespondierenden Jakobzahl Ja in Abhängigkeit von den betrachteten Polymer-Lösemittel-Systemen und Polymerkonzentrationen $\omega_{P,0}$	83
5.14	Abhängigkeit der dynamischen Viskosität η_{PL} von der Schergeschwindigkeit $\dot{\gamma}$ bei konstanter Temperatur T und vier unterschiedlichen Polymeranteilen ω_P . Die gestrichelt-dargestellte Markierung gibt die für die Vakuum-Entgasung relevanten Abszissenwerte auf Basis der Rührerdrehzahl an.	88
5.15	Vakuum-Entgasung von p-Cymol-Polyethylen bei einer Abtriebsdrehzahl des Rührers von $f_{B-31} = 6 \frac{1}{\text{min}}$ (Messreihen 'VE_019', 'VE_020' und 'VE_021'). Die jeweilige Messstelle ist in Klammern angegeben.	90
5.16	Vakuum-Entgasung des Systems p-Cymol-Polyethylen mit einer Abtriebsdrehzahl des Rührers von $f_{B-31} = 24 \frac{1}{\text{min}}$ (Messreihen 'VE_022', 'VE_023' und 'VE_024'). Die jeweilige Messstelle ist in Klammern angegeben.	91
5.17	Vakuum-Entgasung: (a) Verlauf des Wärmestroms \dot{Q}_V für die Verdampfung, (b) der benetzten Wärmeübertragungsfläche A_{B-31} sowie (c) der Leistungsaufnahme P_{M-31} des Rührwerksmotors als Funktion des Polymeranteils ω_P	94
5.18	Vakuum-Entgasung des Systems p-Cymol-Polyethylen (Messreihe 'VE_021'). Entwicklung des Füllstands und der Viskosität mit zunehmendem Polymeranteil ω_{PE}	100
5.19	Szenario 1: Zweistufiges Konzept bestehend aus Entspannungsverdampfung und nachgeschalteter Vakuum-Entgasung mit zwei parallelen Stufen.	101
5.20	Szenario 2: Ausschließliche Entspannungsverdampfung mit vier in Reihe geschalteten Stufen.	102
5.21	Szenario 3: Ausschließliche Vakuum-Entgasung mit drei parallelen Stufen.	102
A.1	Versuchsapparatur zur Untersuchung der kontinuierlichen Entspannungsverdampfung im erweiterten Labormaßstab. Vorlagebehälter B-21 mit Pumpe P-21 und Thermostaten TO-21 und TO-22 (links) und Entspannungsbehälter B-22/B24 mit Kondensator WT-23 und Destillatabscheider B-23 (rechts).	115
A.2	Versuchsapparatur zur Untersuchung der Vakuum-Entgasung im kleintechnischen Maßstab. Rührbehälter B-31 mit Rührwerksantrieb M-31 und Zahnradpumpe P-31 (links) und Rohrbündelkondensator WT-31 mit Destillatabscheider B-32 (rechts).	116
A.3	Gaschromatogramme von n-Amylacetat: Vergleich von (a) Destillat mit (b) Neeware.	117
A.4	Gaschromatogramme von p-Cymol: Vergleich von (a) Destillat mit (b) Neeware.	118
A.5	Gaschromatogramme von Diethylcarbonat: Vergleich von (a) Destillat mit (b) Neeware.	119
A.6	Vakuum-Entgasung des Systems p-Cymol-Polystyrol mit einer Abtriebsdrehzahl des Rührers von $f_{B-31} = 6 \frac{1}{\text{min}}$ (Messreihen 'VE_001', 'VE_002' und 'VE_003'). Die jeweilige Messstelle ist in Klammern angegeben.	120

- A.7 Vakuum-Entgasung des Systems p-Cymol-Polystyrol mit einer Abtriebsdrehzahl des Rührers von $f_{B-31} = 24 \frac{1}{\text{min}}$ (Messreihen 'VE_004', 'VE_005' und 'VE_006'). Die jeweilige Messstelle ist in Klammern angegeben. 121
- A.8 Vakuum-Entgasung des Systems Diethylcarbonat-Polystyrol mit einer Abtriebsdrehzahl des Rührers von $f_{B-31} = 6 \frac{1}{\text{min}}$ (Messreihen 'VE_007', 'VE_008' und 'VE_009'). Die jeweilige Messstelle ist in Klammern angegeben. 122
- A.9 Vakuum-Entgasung des Systems Diethylcarbonat-Polystyrol mit einer Abtriebsdrehzahl des Rührers von $f_{B-31} = 24 \frac{1}{\text{min}}$ (Messreihen 'VE_010', 'VE_011' und 'VE_012'). Die jeweilige Messstelle ist in Klammern angegeben. 123
- A.10 Vakuum-Entgasung des Systems n-Amylacetat-Polyethylen mit einer Abtriebsdrehzahl des Rührers von $f_{B-31} = 6 \frac{1}{\text{min}}$ (Messreihen 'VE_013', 'VE_014' und 'VE_015'). Die jeweilige Messstelle ist in Klammern angegeben. 124
- A.11 Vakuum-Entgasung des Systems n-Amylacetat-Polyethylen mit einer Abtriebsdrehzahl des Rührers von $f_{B-31} = 24 \frac{1}{\text{min}}$ (Messreihen 'VE_016', 'VE_017' und 'VE_018'). Die jeweilige Messstelle ist in Klammern angegeben. 125

Tabellenverzeichnis

4.1	Untersuchte Polymere: Polyethylen (LDPE) und Polystyrol (PS).	31
4.2	Lösemittel für Polystyrol: Auswertung des Kriterienkatalogs nach [138].	33
4.3	Lösemittel für Polyethylen: Auswertung des Kriterienkatalogs nach [138].	33
4.4	Für die vorliegende Arbeit ausgewählte Lösemittel und deren relevante Stoffdaten.	34
4.5	DSC-Messprogramm zur Ermittlung der spezifischen Wärmekapazität von Polymeren und Lösemitteln nach der Saphirmethode.	36
4.6	DSC-Messprogramm zur Ermittlung der spezifischen Verdampfungsenthalpie der eingesetzten Lösemittel.	36
4.7	DSC-Messprogramm zur Ermittlung des Kristallinitätsgrades einer Polyethylen-Probe.	38
4.8	Messstellenübersicht gemäß Prozessflussdiagramm aus Abb. 4.1.	42
4.9	Messstellenübersicht gemäß Prozessflussdiagramm aus Abb. 4.2.	44
4.10	Messstellenübersicht gemäß Prozessflussdiagramm aus Abb. 4.3.	45
4.11	Übersicht der durchgeführten Messreihen zur Bestimmung des Sättigungsdampfdrucks von Lösemitteln und Polymerlösungen bei unterschiedlichen Polymeranteilen ω_P und Variation des Systemdrucks p_{B-11}	47
4.12	Übersicht der durchgeführten Messreihen zur Evaluierung und Bilanzierung der kontinuierlichen Entspannungsverdampfung von reinen Lösemitteln und Variation der Vorlagetemperatur T_{TO-21} , des Drucks p_{B-22} und der zugehörigen Gleichgewichtstemperatur T_{TO-22} im Entspannungsbehälter. Die Angabe der minimalen Lösetemperatur bezieht sich auf eine Polymerkonzentration von $\omega_P = 0,1$	49
4.13	Übersicht der durchgeführten Messreihen zur Evaluierung und Bilanzierung der kontinuierlichen Entspannungsverdampfung von Polymerlösungen mit unterschiedlichen Polymeranteilen $\omega_{P,0}$ bei einer Vorlagetemperatur T_{TO-21} , dem Drucks p_{B-22} und der zugehörigen Gleichgewichtstemperatur T_{TO-22} im Entspannungsbehälter. Letztere wird durch die minimale Lösetemperatur des jeweiligen Systems festgelegt.	50
4.14	Übersicht der durchgeführten Messreihen zur Evaluierung und Bilanzierung der Vakuum-Entgasung von Polymerlösungen bei Thermalöl-Vorlaufstemperatur T_{TO-31} , Systemdruck p_{B-31} und Variation der Rührerdrehzahl f_{B-31}	51
5.1	Vergleich der experimentell bestimmten Werte der spezifischen Wärmekapazität mit Literaturwerten der eingesetzten Polymere und Lösemittel.	55
5.2	Vergleich der experimentell bestimmten Werte der spezifischen Verdampfungsenthalpie mit Literaturwerten der eingesetzten Lösemittel.	56

5.3	Mithilfe der Gelpermeationschromatographie bestimmte Molmassenverteilung der eingesetzten Polymere: Ausgangszustand, nach geringer und nach hoher Temperatur-Zeit-Belastung im jeweiligen Lösemittel.	58
5.4	Strukturgruppen gemäß [111] zur Bestimmung des Aktivitätskoeffizienten nach UNIFAC. Die Anzahl N wurde auf ganze Zahlen gerundet. Die in Klammern angegebenen Werte stehen für das System Diethylcarbonat-Polystyrol.	65
5.5	Parameterübersicht zur Bestimmung des Aktivitätskoeffizienten nach UNIFAC.	66
5.6	Parameterübersicht zur Bestimmung des Aktivitätskoeffizienten nach FLORY-HUGGINS.	69
5.7	Abschätzung des Aktivitätskoeffizienten mithilfe der HANSEN Löslichkeitsparameter [132, 172].	72
5.8	Zusammenfassung der Gegenüberstellung der drei numerischen Modelle mit den experimentellen Daten.	72
5.9	Durchschnittliche Versuchsdauer der durchgeführten Messreihen bei der Vakuum-Entgasung.	89
5.10	Zusammenfassende Darstellung der drei Phasen der Verdampfung in Anlehnung an [60] mit den ermittelten Konzentrationsbereichen der betrachteten Polymer-Lösemittel-Systeme.	98
5.11	Überführung der relativen Beschaffungskosten in relative Investitionskosten mithilfe der Modulfaktoren nach Garrett sowie Angabe des jeweiligen Degressionsexponenten [91, 192].	104
5.12	Überführung der Investitionskosten der Einzelaggregate mithilfe der Scale-Up-Faktoren und Gl. (5.28) in relative Gesamt-Investitionskosten der betrachteten Szenarien (rundungsbedingte Abweichungen möglich).	105
5.13	Abschätzung der relativen Betriebskosten der dargestellten Szenarien aufgrund von elektrischem Leistungsbedarf und Wärmeverlusten.	106
5.14	Messwerte der dynamischen Differenzkalorimetrie für das eingesetzte Polyethylen: Ausgangszustand, nach geringer und nach hoher Temperatur-Zeit-Belastung im jeweiligen Lösemittel.	107
5.15	Abschätzung der relativen Temperatur-Zeit-Belastung pro Prozessschritt der betrachteten Szenarien mithilfe der VAN-'T-HOFF'schen Regel [194].	108
5.16	Gesamte relative Temperatur-Zeit-Belastung der betrachteten Szenarien unter Berücksichtigung der Temperatur und Verweilzeit der einzelnen Prozessschritte.	109

Lebenslauf

Persönliche Daten

Name: Fabian Knappich
Geburtsdaten: 1. November 1986, Augsburg
Nationalität: deutsch
Familienstand: ledig

Ausbildung

06/2013–10/2020 **Anfertigung der vorliegenden Dissertation**
Technische Universität München,
TUM School of Life Sciences, Weihenstephan

10/2012–02/2013 **Postgraduate Researcher**
Institute for Materials and Processes,
University of Edinburgh, Schottland

10/2006–02/2013 **Studium des Chemieingenieurwesens (B.Sc. und M.Sc.)**
Vertiefungsrichtung chemische Prozesstechnik,
Technische Universität München, Garching

09/1997–06/2006 **Besuch des Gymnasiums**
Landschulheim Kempfenhausen, Berg

Berufserfahrung

01/2021–heute **Gruppenleiter Anlagenrealisierung Polymer-Recycling**
Fraunhofer-Institut für Verfahrenstechnik und Verpackung,
Abteilung Verfahrensentwicklung Polymer-Recycling, Freising

07/2016–12/2020 **Wissenschaftlicher Mitarbeiter**
Fraunhofer-Institut für Verfahrenstechnik und Verpackung,
Abteilung Verfahrensentwicklung Polymer-Recycling, Freising

06/2013–06/2016 **Doktorand**
Fraunhofer-Institut für Verfahrenstechnik und Verpackung,
Abteilung Verfahrensentwicklung Polymer-Recycling, Freising