

University of Groningen

The counter-rotating twin screw extruder as a polymerization reactor

Ganzeveld, Klaassien Jakoba

IMPORTANT NOTE: You are advised to consult the publisher's version (publisher's PDF) if you wish to cite from it. Please check the document version below.

Document Version

Publisher's PDF, also known as Version of record

Publication date:

1992

[Link to publication in University of Groningen/UMCG research database](#)

Citation for published version (APA):

Ganzeveld, K. J. (1992). *The counter-rotating twin screw extruder as a polymerization reactor*. s.n.

Copyright

Other than for strictly personal use, it is not permitted to download or to forward/distribute the text or part of it without the consent of the author(s) and/or copyright holder(s), unless the work is under an open content license (like Creative Commons).

The publication may also be distributed here under the terms of Article 25fa of the Dutch Copyright Act, indicated by the "Taverne" license. More information can be found on the University of Groningen website: <https://www.rug.nl/library/open-access/self-archiving-pure/taverne-amendment>.

Take-down policy

If you believe that this document breaches copyright please contact us providing details, and we will remove access to the work immediately and investigate your claim.

Downloaded from the University of Groningen/UMCG research database (Pure): <http://www.rug.nl/research/portal>. For technical reasons the number of authors shown on this cover page is limited to 10 maximum.

Samenvatting.

Extruders worden zowel in de voedingsmiddelenindustrie als in de polymeerindustrie gebruikt. De toepassingen in de voedingsmiddelenindustrie liggen op het gebied van de produktie van snacks, voedsel voor huisdieren, pastaproducten en snoepgoed. In de polymeerindustrie worden extruders voornamelijk gebruikt voor het smelten, mengen, compouderen en vormgeven van polymeren. De laatste jaren neemt echter het gebruik van de extruder als polymerisatiereactor sterk toe.

Er bestaan verschillende typen extruders waarbij ieder type zijn eigen specifieke eigenschappen en toepassingsgebieden heeft. In het algemeen zijn echter alle extruders gebaseerd op hetzelfde principe. Elke extruder bestaat uit één of meerdere schroeven in een extruderhuis, dat verwarmd wordt door middel van verwarmingsmantels. Het doseren van materiaal in de extruder gebeurt met een hopper of een pomp. Door de beweging van de schroeven wordt het materiaal vervolgens getransporteerd door de extruder naar de spuitkop, waar het de extruder verlaat. Tijdens het transport kan men verschillende processen laten plaatsvinden, zoals het smelten van vast materiaal, het mengen van verschillende componenten of het polymeriseren van monomeren.

De toegenomen interesse voor de extruder als een nieuw type polymerisatiereactor komt voort uit de specifieke eigenschappen die de extruder bezit. De belangrijkste voordelen van het gebruik van een extruder als polymerisatiereactor zijn:

- Er hoeft geen of weinig oplosmiddel te worden gebruikt in het proces. Hierdoor wordt het polymerisatieproces zowel energiezuiniger als milieuvriendelijker.
- Het proces is continu.
- De extruder is een stabiele pomp voor hoog visceuze media, dit garandeert een constante doorzet tijdens het polymerisatieproces.
- De extruder heeft een relatief groot warmte uitwisselend oppervlak en zorgt tevens voor een goede homogenisatie van de temperatuur van het materiaal.

Er bestaan echter ook limitaties voor het gebruik van de extruder als reactor. Daar de extruder een reactor met een relatief duur reactievolume is, is het noodzakelijk dat de reactiesnelheid groot is om het gebruik van de extruder als reactor economisch aantrekkelijk te maken. Tevens moeten de temperatuurstijgingen, als gevolg van de reactiewarmte, in de hand kunnen worden gehouden en moet de viscositeit van het eindproduct voldoende hoog zijn om een extruder als reactor noodzakelijk te maken. Deze voorwaarden beperken het aantal reacties dat in de extruder kan worden uitgevoerd.

Voor het uitvoeren van reacties kunnen er twee belangrijke extruderklassen worden onderscheiden:

- de enkelschroefextruders.
- de dubbelschroefextruders.

De laatste categorie kan weer worden onderverdeeld in drie hoofdgroepen; de niet nauwsluitende, de nauwsluitende en de zelfreinigende meedraaiende dubbelschroefextruders.

Deze typen zijn echter niet alle in gelijke mate geschikt voor het uitvoeren van reactieve extrusie, daar het gebruik van de extruder als reactor speciale eisen stelt aan het extruderontwerp. De belangrijkste eis is dat het functioneren van de extruder niet gevoelig is voor de reologieveranderingen van het reactiemengsel die optreden tijdens de reactie. De nauwsluitende dubbelschroefextruders voldoen het beste aan deze voorwaarde en lijken daarom de meest geschikte kandidaat voor deze toepassing. In dit proefschrift is dan ook het gebruik van de tegendraaiende nauwsluitende dubbelschroefextruder als reactor onderzocht.

De tegendraaiende nauwsluitende dubbelschroefextruder bestaat uit twee schroeven die ieder in een tegengestelde richting draaien. Vanwege het nauwsluitende cq dichtkammende karakter van de schroeven ontstaan er op iedere schroef afgesloten ruimtes, de zogenaamde C-vormige kamers. In deze kamers wordt het materiaal van de hopper naar de spuitkop getransporteerd. Tengevolge van mechanische spelingen tussen de schroeven onderling en de schroeven en het huis, de lekspalten, bestaat er echter ook een terugstroming in de extruder, de lekstroming. Deze

lekstroming veroorzaakt een interactie tussen de verschillende kamers (hoofdstuk 2).

Het doel van dit onderzoek was het bepalen van de mogelijkheden van dit type extruder als reactor en het ontwikkelen van modellen waarmee de voortgang van de reactie in deze extruder kon worden beschreven.

De reacties die in deze extruder worden uitgevoerd kunnen, vanuit een technologisch gezichtspunt, worden verdeeld in twee categorieën; de één-componentreacties en de meer-componentreacties (hoofdstuk 1).

De één-componentreacties vinden in de bulk van het materiaal plaats. Voor dit type reacties zijn de macromenging over de gehele lengte van de extruder en de temperatuur van het reactiemengsel van belang. Beide parameters bepalen het reactieverloop in de extruder.

De meer-componentreacties worden, naast deze twee factoren, sterk beïnvloed door de micromenging, daar in dit geval de reactie plaatsvindt aan het contactoppervlak van de componenten. Normaal wordt dit type reacties gedurende het verloop van het proces diffusiegelimiteerd door het ontstaan van reactieproduct tussen de componenten. Micromenging is noodzakelijk om deze diffusielimitatie te verminderen.

Het functioneren van de extruder als reactor is bestudeerd door beide typen reacties uit te voeren in de extruder.

De één-componentreactie die is uitgevoerd is de bulkpolymerisatie van butylmethacrylaat (hoofdstuk 5). Om de meer-componentreacties te bestuderen zijn er twee verschillende reacties uitgevoerd; de polymerisatie van urethanen en het graften (chemisch binden) van maleïnezuuranhydride op hoge dichtheid polyetheen (hoofdstukken 6 en 7). In beide situaties functioneerde de extruder stabiel zonder het optreden van thermische problemen.

Om het reactieverloop in de extruder te kunnen begrijpen zijn theoretische en numerieke modellen noodzakelijk.

Een nuttig theoretisch model dat kan worden gebruikt om het extrusieproces te analyseren is het reactieve extrusie interactiediagram. Dit diagram beschrijft de interacties tussen de verschillende reactie- en extrusie-parameters, hetgeen resulteert in een

duidelijk overzicht van het reactieproces. Reactieve extrusie interactiediagrammen zijn daarom zeer geschikt om de algemene tendensen van het reactieproces te verduidelijken en het extrudergedrag te analyseren.

Met accurate numerieke modellen kunnen exacte voorspellingen worden gedaan over het extrudergedrag. Tevens kunnen met deze modellen opschalingseffecten uitgebreid worden bestudeerd en is het mogelijk dure experimenten gedeeltelijk achterwege te laten.

In het numerieke model voor een één-componentreactie worden de C-vormige kamers van de tegendraaiende dubbelschroefextruder beschouwd als continu geroerde tankreactoren die op een lopende band staan. De interactie tussen de verschillende reactoren vindt plaats via de lekstromingen. Het model is gebaseerd op de observatie van de veranderingen in één kamer terwijl deze door de extruder wordt getransporteerd. Voor het berekenen van het reactieverloop in de kamer zijn tevens vergelijkingen voor de vulgraad van de extruder, de reologie van het reagerende materiaal, de warmteoverdracht en de reactiekinetiek nodig (hoofdstuk 3).

De bruikbaarheid van het opgestelde model is getest door de berekeningen van het model te vergelijken met de experimentele resultaten (5.5). Uit deze vergelijking blijkt dat het model goed voldoet, vooral bij hoge schroefsnelheden. Bij een lage schroefsnelheid treden er afwijkingen op, die waarschijnlijk voortkomen uit de onverwachte vorming van een polymeerlaag aan de extruderwand. Doordat de fysische achtergrond van dit verschijnsel niet volledig duidelijk is, is het momenteel nog niet mogelijk dit effect in het programma in te bouwen. Desalniettemin is het model goed bruikbaar voor processen op grote schaal daar industriële extruders voornamelijk worden bedreven met hoge schroefsnelheden, in dit werkgebied komen de modelvoorspellingen wel overeen met de experimentele resultaten.

Voor de modellering van meer-componentreacties is inzicht in het mengmechanisme van de extruder noodzakelijk. In de tegendraaiende dubbelschroefextruder treedt micromenging voornamelijk op in de lekspalten. De mate van micromenging die optreedt, wordt bepaald door het aantal spleetpassages, de bereikte laagverdunning van de materialen

en de diffusiecoëfficiënt van de verschillende componenten. Tevens wordt de micromenging beïnvloed door de viscositeits- en hoeveelhedsverhoudingen van de aanwezige componenten (hoofdstuk 4).

Een studie naar de als laatste genoemde effecten leidde tot de conclusie dat, in de extruder, het bijmengen van bepaalde materialen het snelst wordt bereikt indien dit materiaal laag visceus is en in redelijke hoeveelheden wordt toegevoegd.

De diffusie heeft slechts een beperkte invloed op het mengproces in de extruder, daar de gebruikte materialen meestal hoog visceus zijn. Indien echter de laagverdunning, welke wordt bereikt in de spleten, in dezelfde orde van grootte ligt als de penetratiediepte van de componenten speelt de diffusie wel degelijk een rol.

Op basis van het hierboven gepresenteerde principe van distributieve micromenging kunnen twee nieuwe relevante mengparameters worden gedefinieerd voor de tegendraaiende dubbelschroefextruder:

- De mengefficiëntie zijnde het gemiddelde aantal malen dat een deeltje door een lekspleet gaat in de reactiezone.
- De mengdeficiëntie welke gelijk is aan de fractie materiaal die de kamer niet verlaat tijdens het verblijf in de reactiezone.

Zowel de mengefficiëntie als de mengdeficiëntie worden beïnvloed door de rotatiesnelheid van de schroeven, de doorzet van de extruder en de spuitkopweerstand.

Om het mengmodel te verifiëren zijn de experimenten, uitgevoerd met de twee meer-componentreacties, vergeleken met de resultaten van het model. In beide gevallen werd de invloed van menging op het reactieverloop goed beschreven door het model. Tevens bleek uit de experimenten dat ook de gemiddelde verblijftijd een grote invloed heeft op het reactieproces van dit type reactie.

Het vertalen van de kennis verkregen met apparatuur op laboratorium schaal naar productie-eenheden op grote schaal vereist het gebruik van opschaalregels. Daarom zijn in dit proefschrift opschaalregels afgeleid voor de tegendraaiende dubbelschroefextruder die ook het gebruik van dit type extruder als reactor omvatten (hoofdstuk 8).

Deze opschaalregels leiden tot de conclusie dat de volledig gevulde lengte en de lekstromingen belangrijke parameters voor de opschaling zijn. Tevens speelt het dimensieloze Damköhler IV getal een grote rol indien de extruder als chemische reactor wordt gebruikt. Als het Damköhler IV getal klein is voor de uit te voeren reactie kunnen geen consistente opschaalregels worden gevonden. Echter als de reactiewarmte de warmteafvoer door de wand overtreft ($Da_{IV} \gg 1$), kan de doorzet van de extruder worden opgeschaald met de diameter tot de derde macht. Practisch houdt dit in dat het proces economisch haalbaar wordt.

Om aan te geven of er wel of niet grote temperatuursinhomogeniteiten op zullen treden is een apart dimensieloos getal gedefinieerd. Dit getal is vooral van belang voor de procesontwikkeling bij het neerschalen van een mogelijk productieproces naar laboratorium schaal.

Het proefschrift samenvattend, kan worden geconcludeerd dat:

- Veel polymerisatiereacties goed in de nauwsluitende tegendraaiende dubbelschroefextruder kunnen worden uitgevoerd.
- De extruder goed gemodelleerd kan worden voor de verschillende reactietypen.
- Het gebruik van de extruder als reactor in productieprocessen mogelijk is.