



# Entwicklung der Grundlagen für eine Laboranlage zur kontinuierlichen Herstellung von PET-Recyclingpolyolen

## Darstellung des Standes der Arbeiten im InnoRegio-Projekt

*Rainer Langenstraßen, Stanislav Fulev, Andreas Apel, Bodo Gebert, Dieter Lehmann, Gerhard Behrendt*

### 1 Einleitung

#### 1.1 Zielstellung

Die vorliegende Arbeit hat die Entwicklung der Grundlagen für eine Anlage zum Ziel, mit der aus Polyethylenterephthalat (PET), insbesondere aus Produktionsabfällen von PET-Verarbeitern, durch Umesterungen in Gegenwart von Diolen in einem kontinuierlichen Prozess aromatische Polyesterpolyole (APP) hergestellt werden können, die als Rohstoffe für Polyurethane (PUR) verwendet werden.

Das Ziel besteht darin, aufbauend auf den bisherigen Entwicklungen an der Technischen Fachhochschule Wildau zur diskontinuierlichen Herstellung von APP aus PET-Abfällen (s. Abschnitt 2.3) ein Verfahren und eine Laboranlage zur kontinuierlichen Herstellung der APP zu entwickeln. Dieses Ziel umfasst u. a. folgende Aufgaben:

1. Unter den Bedingungen einer diskontinuierlichen Betriebsweise werden der Lösevorgang von PET in verschiedenen Lösungsmitteln unter thermischer und mechanischer Beanspruchung, die Umesterung des gelösten PET unter gleichzeitigem Abbau zu oligomeren Produkten und die Abtrennung von nicht umgesetzten Stoffen sowie von Nebenprodukten aus der Lösung mit dem Ziel untersucht, ein Reaktionsfenster zur Entwicklung eines kontinuierlichen Verfahrens zu ermitteln.
2. Ein geeigneter Laborreaktor für ein kontinuierliches Verfahren wird konstruiert und erprobt.
3. Das Verfahren wird an diesen Apparat so angepasst, dass Verfahrensgrundlagen zur anschließenden Maßstabsvergrößerung gewonnen werden.

In der vorliegenden Arbeit wird über die Untersuchungen zum ersten Punkt berichtet. An einer an der Technischen Fachhochschule Wildau verfügbaren Miniplantanlage (s. Abschnitt 3) werden die Verfahrensparameter als Grundlage für die kontinuierliche Anlage ermittelt. Auf Basis der an der Miniplantanlage erhaltenen Ergebnisse wird eine variabel nutzbare, kontinuierlich arbeitende Laboranlage konstruiert und gebaut, die der Sammlung von Erfahrungen zur Gestaltung der Komponenten des Reaktors, der Untersuchung des Löseverhaltens der Polymeren in den Glykolysemitteln sowie der Bestimmung der Reaktionskonstanten und -variablen der Umesterung dient.

#### 1.2 Förderung der Arbeiten

Die hier dargestellten Arbeiten werden im Rahmen eines Teilprojektes im InnoRegio-Projekt des FIRM e. V. (Projekt-Titel: „Mittelostbrandenburgisches Zentrum für innovatives Recycling zur Entwicklung neuer Verbundprodukte“) ausgeführt, das vom Bundesministerium für Bildung und Forschung mit 5,1 Millionen Euro gefördert wird. [1] Die Anforderungen aus dem vernetzten InnoRegio-Vorhaben von FIRM, dessen Ziel die Herstellung von Flüssiggastanks durch ein Unternehmensnetzwerk der Region auf der Basis von Recycling-Materialien einschließlich deren Kombination mit Primärmaterial sowie der Entwicklung und Nutzung neuer Technologien ist, machen die grundlegende Untersuchung der zu ihrer Herstellung benötigten Rohstoffe und Recyclingverfahren sowie daraus abgeleitet die Entwicklung und den Bau neuer Maschinen und Apparate erforderlich.

Ein wesentlicher Ansatz dieses Gesamtvorhabens ist es, aus verfügbaren Rest- bzw. Abfallstoffen neue Materialien herzustellen, die innerhalb der Wertschöpfungsketten unter Einsatz der Kompetenz der Akteure zu diesem innovativen Gesamtprodukt vereinigt werden können. Eine dieser Wertschöpfungsketten besteht in der hier dargestellten Verwertung der PET-Abfälle. Durch rohstoffliches Recycling wird ein neues Ausgangsmaterial zur Herstellung von PUR-Hartschaumstoffen, die als Isolationsmaterial für einen Flüssiggastank dienen, hergestellt.

#### 1.3 Wissenschaftlich-technische Arbeitsziele

Aus der allgemeinen Zielstellung unter Punkt 1.1 wurden die Detailaufgaben für den ersten Teilkomplex des Projektes abgeleitet, der die Untersuchungen zur Schaffung der verfahrensschemischen und verfahrenstechnischen Grundlagen auf der Miniplantanlage umfasst. Das Ziel soll durch Nutzung von bisher nicht verwerteten Polyester-Reststoffen, den Oligoesterkondensaten (s. Abschnitt 2.2), realisiert werden, wodurch ein zusätzlicher positiver Effekt für die Nachhaltigkeit der Entwicklung, die Ökonomie des Verfahrens und für die Region erwartet wird. Die Detailaufgaben sind:

- grundlegende Untersuchungen zum Lösungsverhalten von PET in Glykolen, Glykolgemischen, Oligoesterkondensaten und Glykol-Oligoesterkondensat-Mischungen,
- grundlegende Untersuchungen der Umesterungsreaktion von PET mit Glykolen, Glykolgemischen und



- verschiedenen Glykolyse-Gemischen auf der Basis von Oligoesterkondensaten und Glykolen,
- jeweils mit dem Ziel, die Einflüsse der Zusammensetzung des Glykolyse-Gemisches und der Verfahrensparameter Temperatur, Zeit, Reaktorgeometrie und Dosierreihenfolge auf die Kinetik des Lösevorganges und der Umesterungsreaktion und auf die wesentlichen Produktparameter aufzuklären, und
  - mathematische Modellierung der Umesterungsschritte als eine Grundlage zur Entwicklung des kontinuierlichen Laborreaktors.

## 2. Stand der Technik

### 2.1 Überblick

Die Herstellung von PET aus den Monomeren Terephthalsäure und Ethylenglykol wird weltweit in großem Umfang durchgeführt. Die Weltproduktion beträgt gegenwärtig ca. 15 Mio. t/a bei einer jährlichen Zuwachsrate von ca. 600 kt/a. In entsprechendem Maße steigen die Abfallmengen aus der Industrie und dem Consumer-Bereich, für die es nur zu einem Teil stoffliche Verwertungsmöglichkeiten gibt [2]:

#### Gegenwärtiger Stand des PET-Recycling in Deutschland

Artikel	Menge [t/a]	Produkt
farblose Flaschen	500.000	Flaschen („bottle-to-bottle“)
farbige Flaschen	200.000	Fasern (China)
Buntfraktion	100.000	Verbrennung

Es ist eine Reihe von Verfahren bekannt, nach denen PET-Abfälle rohstofflich durch chemisches Recycling zu aromatischen Polyesterpolyolen umgesetzt werden können. Der erste Schritt der chemischen Umsetzungen besteht in der Lösung des PET im Glykolyse-Gemisch. Aus bisherigen Untersuchungen sowie aus der Literatur [3] kann entnommen werden, dass sich hochmolekulares PET in Ethylenglykol auch bei dessen Siedepunkt relativ langsam und schlecht löst. In Diethylenglykol ist die Lösegeschwindigkeit bereits deutlich besser, zum einen wegen der höheren Siedetemperatur des Diethylenglykols, zum anderen wegen seiner etwas niedrigeren Hydrophilie. Weitere Glykole sind nicht systematisch untersucht worden.

Aus eigenen Untersuchungen geht hervor, dass die Lösegeschwindigkeit des PET in Oligoestern auf Terephthalsäurebasis wesentlich größer ist. Gemische aus Oligoestern und Glykolen sind in Hinsicht auf das Löseverhalten von PET bisher nicht untersucht worden.

Die auf den Lösevorgang folgenden Umsetzungen des PET sind Umesterungen mit Glykolen, wobei auf Grund des Kondensationsgleichgewichts ein niedriger siedendes, d. h. kleineres Glykol, abdestilliert werden muss (zur Chemie s. Abschnitt 2.2). Die Herstellung dieser Umesterungsprodukte erfordert folglich einen Destillationsschritt, um die niedriger siedende Glykol-Komponente aus dem Gleichgewicht zu entfernen. Weiterhin ist bei Umesterungen in der Regel eine Katalyse erforderlich, um diese Reaktion in vertretbarer Zeit zu einem be-

stimmten Zielprodukt bringen zu können. [4] [6] [18] [19] Das verwendete Glykol oder Glykolgemisch ist für die Eigenschaften des Endprodukts von entscheidender Bedeutung. Wird ein einheitliches Glykol verwendet, erhält man regelmäßige Kettenstrukturen, die in der Regel kristallisationsfähig sind, was für ihre Lagerstabilität von Nachteil ist. Werden Glykolgemische verwendet, kann eine Kristallisation bei geeigneter Wahl der Bausteine weitgehend verhindert werden, d. h. die Polyesterpolyole bleiben auch bei Temperaturen bis hinab zu 0 °C flüssig und viskositätsstabil.

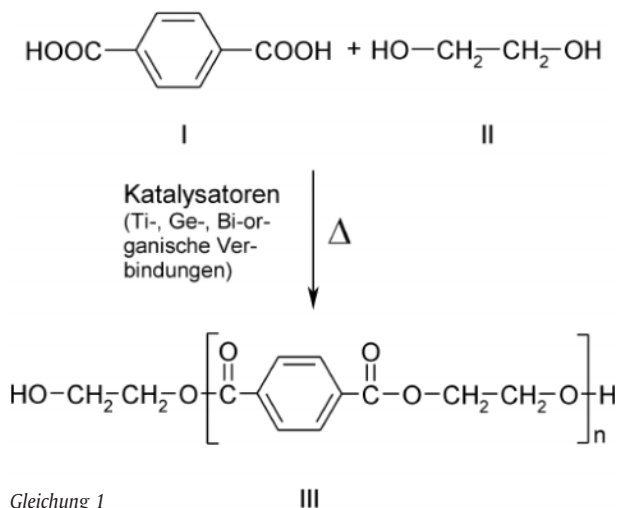
Nach dem bisherigen Stand der Technik sind keine kontinuierlichen Verfahren zur Umesterung von Polyestern mit dem Ziel der Herstellung niedermolekularer aromatischer Polyesterpolyole bekannt geworden. Das rohstoffliche Recycling der PET-Abfälle kann bisher nur diskontinuierlich erfolgen, wie eigene Arbeiten und die einer Reihe von Dritten [4] [5] [6] [7] zeigen. Das diskontinuierliche Verfahren hat jedoch eine Reihe von Nachteilen, die vor allem in der langen Lösephase für das PET im Glykolyse-Gemisch, in den schwankenden Parametern der Produkte sowie in der seit März 2002 erkennbar zu geringen Wirtschaftlichkeit begründet liegen. [2] Ein kontinuierliches Verfahren hätte demgegenüber die Vorteile einer konstanten Produktqualität und einer verbesserten Wirtschaftlichkeit. [20]

Nach zwei Verfahren von Reck [8] [9] werden PET-Abfälle und ggf. Terephthalsäureoligohydroxyester in Diethylenglykol gelöst. Dazu werden Umesterungskatalysatoren, z. B. Tetrabutyltitanat oder Cobaltacetat, gegeben, Ethylenglykol wird zumindest teilweise abdestilliert, und anschließend wird freies Diethylenglykol im Vakuum so weit abdestilliert, dass eine gewünschte Hydroxylzahl erreicht wird. Da die anfängliche Hydroxylzahl über 700 mg KOH/g liegt, die Endhydroxylzahl jedoch bei 240 bis 500 mg KOH/g, muss folglich ein wesentlicher Teil des Diethylenglykols abdestilliert werden. Diese Verfahren beinhalten somit vier Reaktionsschritte, die z. T. einen hohen Energieaufwand erfordern. Nach Grigsby [10] [11] werden PET-Abfälle mit Diethylenglykol, höhermolekularen, ggf. verzweigten Glykoethern und funktionalitätserhöhenden Additiven wie Glycerol unter Druck umgesetzt. Anschließend wird das Ethylenglykol teilweise abdestilliert. Nach Peterson [12] [13] wird die Umsetzung von PET mit Diethylenglykol und/oder anderen Glykolen in einem horizontalen Rührreaktor durchgeführt. Auch dieser Reaktor wird diskontinuierlich betrieben.

### 2.2 Chemie der Herstellung und Glykolyse von Polyethylenterephthalat

Die Herstellung von PET [(III) mit  $n \leq 350$ ] basiert heute überwiegend auf der Polykondensationsreaktion von Terephthalsäure (I) und Ethylenglykol (II) (Direktveresterungsverfahren) (Gleichung 1).

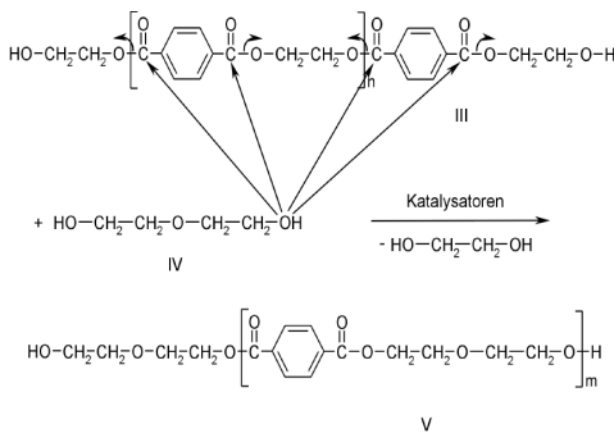
Das Verfahren wird meist in zwei Stufen ausgeführt. Die erste Stufe führt zu Bis-(2-hydroxyethyl)-terephthalat [(III) mit  $n = 1$ ] und oligomeren Verbindungen [(III) mit  $1 < n < 10$ ]. Die anschließende Polykondensation führt dann zu Molmassen von bis zu 75 kg/mol ( $n \leq 350$ ). Dabei wird



Gleichung 1

Ethylenglykol z. T. wieder freigesetzt. Jeder Einzelschritt dieser Polykondensation ist eine Umesterung, die im Falle der PET-Herstellung mit Lewis-sauren metallorganischen Verbindungen katalysiert wird. Das PET fällt in fester Form an, während Oligomere mit Kettenlängen von ca.  $n \leq 10$  im Gemisch mit den Monomeren Ethylenglykol und Terephthalsäure, mit Nebenprodukten und den Katalysatoren als so genanntes Oligoesterkondensat (OEK) in flüssiger oder pastenartiger Form anfallen, das u. U. wieder eingesetzt werden kann, jedoch gegenwärtig in der Regel nicht verwertbar ist und der Verbrennung zugeführt wird.

Der hier untersuchte glykolytische Abbau von PET zu APP stellt eine Umesterung dar, die als bimolekulare nukleophile Substitution ( $S_N2$ ) abläuft (Gleichung 2).



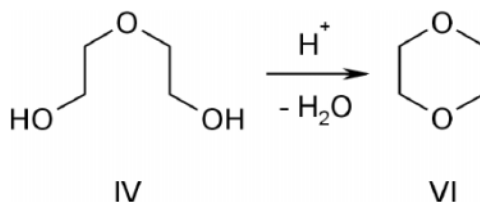
Gleichung 2

Die Hydroxylgruppen der Glykole, z. B. DEG (IV), greifen die Estergruppen des PET am C-Atom an, wobei die bestehende C-O-Bindung gespalten und eine neue gebildet wird (s. Pfeile). Substitutionen an den Kettenenden setzen Ethylenglykol frei, das bei den verwendeten Reaktionstemperaturen aus der Reaktionsmischung entweicht. Spaltungen im Innern der Polymerkette führen auf diese Weise zu einer Verkleinerung der Kette. Die Bruchstücke können ihrerseits z. B. mit einem durch Substitution gebundenen Glykol aus dem Glykolyse-Gemisch eine PET-Kette spalten. Auf diese Weise gelangen Glykol-Einheiten aus dem Glykolyse-Gemisch in das Innere der entstehenden Polyesterkette. Die Reaktion kann sowohl durch sau-

re als auch durch basische Katalysatoren beschleunigt werden. Setzt man dem Glykolyse-Gemisch OEK zu, so unterliegen die enthaltenen Oligoester prinzipiell den gleichen Reaktionen. Man erhält ein Polyesterpolyol, das aus einem Gemisch von Oligoesterdiolen [z. B. (V)] besteht, die aus Terephthalsäure- und den jeweils verwendeten Glykol-Einheiten zusammengesetzt sind. Für die mittlere Kettenlänge wird je nach vorgesehenem Verwendungszweck auf einen Wert im Bereich von  $1 < m < 5$  abgezielt.

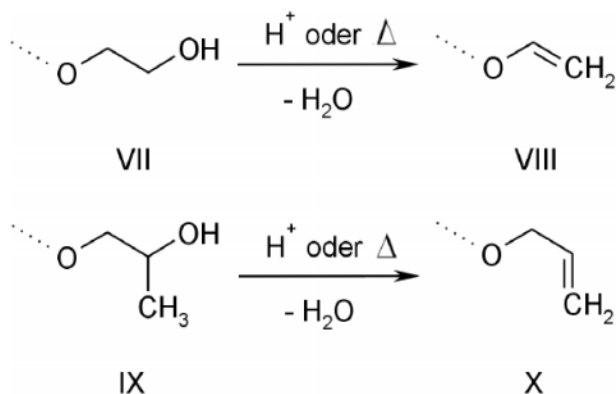
Verwendet man langkettigere Glykole zur Glykolyse, so erhält man verglichen mit PET flexiblere Moleküle. Dadurch und durch die Verwendung von Glykol-Gemischen, die zu uneinheitlichen Molekülen führen, sowie von verzweigten Glykolen kann die Kristallisationsneigung der erhaltenen Polyole stark vermindert werden.

Die Glykolyse von PET wird durch einige Nebenreaktionen begleitet, die besonders bei höheren Temperaturen und längeren Reaktionszeiten merkliche Ausmaße annehmen können. Dazu zählt insbesondere die intramolekulare Veretherung von Diethylenglykol (IV) zu Dioxan (VI). Diese Reaktion wird ebenfalls durch saure Katalysatoren beschleunigt und führt zu einem Verlust an Diethylenglykol im System (Gleichung 3).



Gleichung 3

Eine weitere Nebenreaktion besteht in einer thermischen oder sauer katalysierten Eliminierungsreaktion bestimmter Glykol-Endgruppen, die zu Vinyl- oder Allylethern [(VIII) oder (X)] führt. Diese ungesättigten Verbindungen können ebenso wie das frei werdende Wasser eine Reihe störender Folgereaktionen verursachen, die hier nicht weiter ausgeführt werden sollen (Gleichung 4).



Gleichung 4

Bei Luftzutritt werden die aromatischen Ringe durch Reaktion mit Sauerstoff oxidativ gespalten, wobei zahlreiche Abbauprodukte entstehen, die eine Qualitätsminderung des Produktes verursachen. Diese Reaktionen müssen durch Anwendung einer Schutzgasatmosphäre, z. B. Stickstoff, verhindert werden.

### 2.3 Bisherige Arbeiten an der TFH Wildau

An der Technischen Fachhochschule Wildau wurde ein einfaches und wirtschaftliches diskontinuierliches Verfahren zur Herstellung von Polyesterpolyolen aus PET-Reststoffen und Oligoestern der Polyesterherstellung entwickelt und im Technikum erprobt. [14] [15] Nach diesem Verfahren erfolgt der Löseschritt in einem Oligoesterkondensat, gegebenenfalls unter Zusatz weiterer Glykole, die dazu dienen, die relevanten Eigenschaften des Polyesteralkohols einzustellen. Das zugesetzte Glykol hat insbesondere den Zweck, das Polyesterpolyol so zu modifizieren, dass es bis 0 °C flüssig bleibt. Da das Oligoesterkondensat eine wesentlich bessere Löslichkeit für PET als die Glykole aufweist, kann dieser Löseschritt bei niedrigerer Temperatur und innerhalb kürzerer Zeit erfolgen. Während des Verfahrens kann das niedriger siedende Glykol, im Falle von PET ist das Ethylenglykol, aus dem Gemisch entfernt werden, um zu einem gewünschten Umesterungsgrad zu kommen. Durch diesen Destillationsschritt wird nicht nur Ethylenglykol aus dem Gemisch entfernt, sondern auch die Nebenprodukte werden dem Reaktionsgemisch entzogen.

Durch die Verwendung eines Oligoesterkondensats wird der Zusatz von Umesterungskatalysatoren, die zusätzliche Kosten verursachen würden, überflüssig. Nach beendeter Umesterung ist keine weitere Aufarbeitung erforderlich.

Durch die Reaktionsführung und die Zusammensetzung des Ausgangsgemisches können die Produkteigenschaften in großen Grenzen variiert werden. Es können Polyesteralkohole für die unterschiedlichsten Einsatzgebiete, wie Hartschaumstoffe, Beschichtungen, Vergussmassen etc., hergestellt werden, indem nur Modifizierungen in der Menge und Zusammensetzung der Ausgangsstoffe und der Verfahrensbedingungen erforderlich werden. Dieses Verfahren liefert im diskontinuierlichen Betrieb qualitativ hochwertige Polyesteralkohole in einem breiten Parameterbereich.

## 3 Darstellung der verwendeten Methoden

### 3.1 Miniplantanlage

An der TFH Wildau steht eine Miniplantanlage zur Verfügung, die für die Untersuchung von Polymerisations- und Depolymerisationsreaktionen sowie chemischen Reaktionen (Veresterungen, Umesterungen, Solvolyse-Reaktionen) im Druckbereich von 0,1 bis 5 bar entwickelt wurde (Bild 1) [21]). Grundgerät ist ein 10l-Rührkessel aus Edelstahl (1) (im Bild geöffnet) mit Deckel und Rührer sowie Bodenablassventil. Die Anlage besitzt folgende Ausstattungsmerkmale:

- Reaktorstander mit Hebebühne für Unterteil (2)
- Temperierung des Reaktors bis 300 °C (Doppelmantel für Wärmeträgeröl)
- Schaugläser
- 2 Dosiereinheiten für Flüssigkeiten, unbeheizt, 3 l, ≤ 0,5 l/min (verdeckt)
- 1 Dosiereinheit für Schmelzen, beheizt, 3 l, ≤ 0,5 l/min (verdeckt)

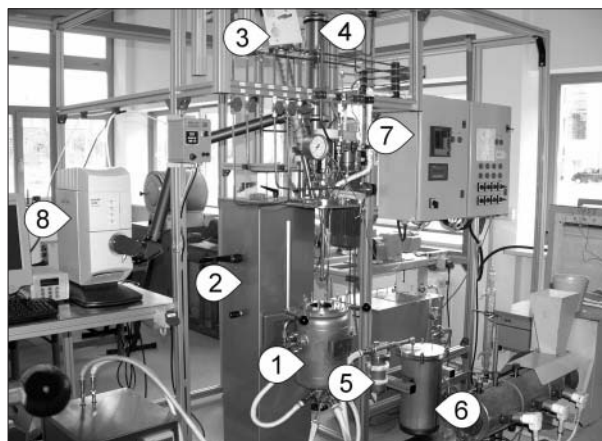


Bild 1: Miniplantanlage

- 1 Dosiereinheit für Feststoffe (3)
- 1 Schutzgas-Spülvorrichtung (Stickstoff) für den Reaktor
- 1 Drehmomentmessung zur kontinuierlichen Erfassung der Viskosität
- 1 Destillationskolonne, umschaltbar zwischen Rückflussbetrieb und Abdestillieren von flüchtigen Nebenprodukten (4)
- 1 Filtereinheit (Vakuumfilter) für das Produkt (5)
- Vakuumeinheit für Unterdruck bis 0,1 bar (6)
- 1 Steuereinheit mit Aufzeichnung der Temperatur- und Viskositätsdaten inkl. Auswertesoftware (7)
- 1 ATR-FTIR-Tauchsonde und 1 FTIR-Messplatz (ReactIR 4000, Mettler-Toledo GmbH) (8)
- 1 Spülgasgenerator (CO<sub>2</sub>-arme, getrocknete Luft) für das optische System der IR-Sonde

### 3.2 Allgemeine Versuchsvorschrift

Die Komponenten des jeweiligen Glykolyse-Gemisches werden abgewogen und in die Vorratsbehälter eingefüllt. Das Oligoesterkondensat wird durch Erwärmen des Behälters auf 150 °C flüssig gehalten. Aus den Vorratsbehältern werden die Komponenten in den geschlossenen Miniplant-Reaktor gepumpt, wobei die Leitungen und die Pumpe für OEK beheizt sind. Die Reaktionsmischung wird unter Rühren auf die vorgesehene Lösetemperatur erwärmt. Der Gasraum des Reaktors wird während des gesamten Versuchs mit Stickstoff gespült. Das PET wird als Granulat mit einer Korngröße von ca. 3 bis 5 mm eingefüllt. Nach Lösen des PET wird auf die jeweilige Reaktionstemperatur erwärmt und diese Temperatur gehalten, bis die vorgesehene Reaktionszeit oder Destillatmenge erreicht ist. Nach Abkühlen auf ca. 100 °C wird das fertige Produkt über einen Filter in eine Vorlage gesaugt und von dort abgefüllt.

Während des gesamten Versuchs werden Reaktortemperatur, Drehmoment des Rührers und IR-Spektren aufgezeichnet.

### 3.3 Versuchsdaten

Die FTIR-Sonde, die in die Reaktionsmischung eintaucht, zeichnet während eines Versuchs in regelmäßigen Zeitabständen das IR-Spektrum auf (s. Bild 2). Die einzelnen Spektren befinden sich in den x-y-Ebenen, während die z-





Achse die Zeit repräsentiert. Diese Aufzeichnung wird für die Untersuchungen auf folgende Weise ausgewertet:

- Einzelne Spektren werden herausgegriffen und zum Vergleich der Zusammensetzung der Reaktionsmischung zu verschiedenen Phasen des Versuchs in einem Diagramm angeordnet (Bild 3).
- Zur genauen Beurteilung des zeitlichen Verlaufs der Konzentrationen der Reaktionskomponenten werden durch ausgewählte Absorptionsbanden Profile parallel zur Zeitachse gelegt (Bild 4).
- Schließlich werden durch Iterationsrechnungen aus der gesamten FTIR-Spektren-Aufzeichnung eines Versuchs Spektren von Komponenten der Mischung und der zeitliche Verlauf der Konzentrationen dieser Komponenten ermittelt.

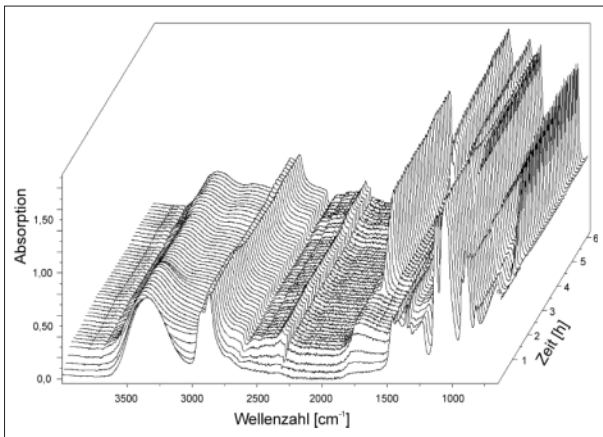


Bild 2: FTIR-Spektrenaufzeichnung eines Glykolyse-Experiments

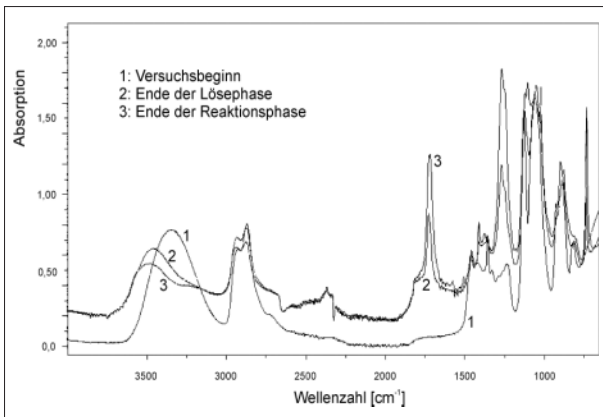


Bild 3: Darstellung der IR-Spektren zu markanten Phasen eines Glykolyse-Experiments

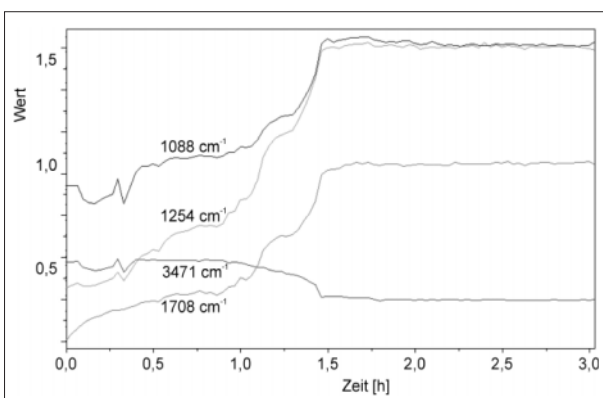


Bild 4: Profile der FTIR-Spektren-Aufzeichnung bei vier ausgewählten Absorptionsbanden

Während der Versuche werden weiterhin folgende Daten erfasst:

- Temperatur im Reaktor und am beheizbaren Vorratsgefäß
- Drehmoment des Rührers (auf Viskosität kalibriert)
- Destillatmenge

Nach Beendigung der Versuche erfolgen die Analyse der Destillate durch Gaschromatographie-Massenspektrometrie sowie Analysen der als Produkte erhaltenen APP (Hydroxylzahl, Säurezahl und Viskosität inkl. Langzeitverhalten). Darüber hinaus werden von ausgewählten APP nach einer Standardformulierung Polyurethan-Hartschaumstoffe hergestellt und deren Dichte, Dimensionsstabilität, Druck- und Biegefestigkeit bestimmt.

### 3.4 Modellierung

Für die Konstruktion des Laborreaktors und darauf basierend eines technischen kontinuierlichen Reaktors und das darin ablaufende Verfahren wird eine mathematische Modellierung der Umesterungsschritte und der Nebenreaktionen als eine wesentliche Voraussetzung angesehen. Die Kenntnis der Prozessvariablen und ihres Einflusses auf das Reaktionsgeschehen einschließlich der Temperaturverhältnisse und der Verteilungen im Reaktor und auf die Produkteigenschaften sind Voraussetzung für die Konstruktion und den Bau des kontinuierlichen Reaktors und die kontinuierliche Durchführung des Verfahrens. Eine mathematische Modellierung gehört zu den Voraussetzungen für die Steuerung des Verfahrens und für die Anpassung der Formulierungen an die kontinuierliche Prozessführung.

## 4 Ergebnisse

### 4.1 Löseverhalten

Der Lösevorgang von PET in dem jeweiligen Lösegemisch ist der erste Schritt bei der Herstellung von Polyesterpolyolen aus Polyestern, da die Umesterung nur in homogener Phase in einer ausreichenden Geschwindigkeit ablaufen kann. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit besteht die Aufgabenstellung darin, das Löseverhalten, insbesondere die Kinetik des In-Lösung-Gehens von PET in Glykolen, OEK und Gemischen aus OEK und verschiedenen Glykolen mit dem Ziel zu untersuchen, optimale Lösegemische und -bedingungen zu finden.

Die Lösegemische dienen im Anschluss an den Lösevorgang als Glykolyse-Reagenzien (s. Abschnitt 4.2).

Folgende Lösegemische wurden untersucht:

Lösesysteme ohne OEK	Lösesysteme mit OEK
EG	OEK mit unterschiedlichen EG-Gehalten
DEG	OEK + DEG
DEG + PEG 200	OEK + DEG + PEG 200
DEG + PEG 400	OEK + DEG + PEG 400
DEG + DPG	OEK + DEG + DPG
DEG + Butandiol-1,4	OEK + DEG + 2-Ethylhexan-1,3-diol („Octandiol“)



Die Auswahl der Glykole beruht auf folgenden Überlegungen: Ethylenglykol löst PET bekanntlich langsam und in geringem Maße, wird aber zu Vergleichszwecken mit untersucht. Diethylenglykol ist das Standard-Glykol für die Glykolyse. Die übrigen Glykole sind ebenfalls technische Standardprodukte, durch die die Eigenschaften der APP und der aus den APP hergestellten PUR-Schaumstoffe in eine gewünschte Richtung beeinflusst werden können. Die Aufarbeitung des OEK zur Abreicherung von EG erfolgt durch Abdestillieren des EG im Vakuum (130 °C, 2 mbar).

Der erste Vergleich von Lösegeschwindigkeiten bezieht sich auf EG, DEG und OEK mit zwei unterschiedlichen EG-Gehalten bei einem Massenverhältnis von 82 Teilen Lösesystem zu 100 Teilen PET:

Vergleich der Lösegeschwindigkeiten [h<sup>-1</sup>] in OEK, EG und DEG

Temperatur [°C]	OEK abgereichert (~10 % EG)	OEK original (~30 % EG)	EG	DEG
195	0,40	0,25	0,14	0,185
215	1,37	1,04	~0,55 (hypothetisch)	0,70

Die angegebenen Lösegeschwindigkeiten beziehen sich hier und im folgenden immer auf einen kompletten Miniplant-Ansatz von 5,5 kg Gesamtmasse.

Der Wert für EG bei 215 °C wurde aus der Temperaturabhängigkeit bei DEG abgeschätzt, da der Siedepunkt von EG 197 °C beträgt und die Versuche drucklos durchgeführt werden.

Bei EG dauert der Lösevorgang ca. 7 Stunden. Das ist für ein wirtschaftliches Verfahren inakzeptabel. Dieses Ergebnis war erwartet worden, außerdem ist das Ziel des Verfahrens eine Umesterung des PET mit höheren Glykolen. Als Basis-Glykol wird daher in dieser Arbeit standardmäßig DEG verwendet. Beim OEK nimmt die Lösegeschwindigkeit bei Abnahme des EG-Gehaltes deutlich zu. Daher wurde abgereichertes OEK mit einem Restgehalt an EG von 10 % für alle weiteren Untersuchungen ausgewählt.

Die Abhängigkeit der Lösegeschwindigkeit vom Massenverhältnis DEG : PET und von der Temperatur geht aus folgender Tabelle hervor:

Lösegeschwindigkeit [h<sup>-1</sup>] in DEG

Temperatur [°C]	DEG-Anteil		
	54	82	122
195		0,185	0,16
200		0,205	
210	0,81	0,539	0,44
215		0,70	
220		1,07	0,56
225	1,06		
230	2,56	2,07	1,55
240			5,86

Die Angabe der Anteile erfolgt immer als Bezug auf 100 Massenteile PET.

Die Geschwindigkeit des Lösevorganges nimmt mit steigender Temperatur und abnehmendem DEG-Anteil zu. Ein DEG-Anteil im Bereich von 54 bis 82 Teilen auf 100 Teile PET hat sich als vorteilhaft erwiesen. Die Temperatur sollte nach diesem Ergebnis möglichst hoch gewählt werden. Da aber ab 230 °C der Lösevorgang schwer vom Reaktionsvorgang zu trennen ist, weil dann die Reaktion schon während des Lösevorganges merkliche Ausmaße annimmt, wurden die Messungen zur Lösegeschwindigkeit zur besseren Differenzierung und zur Ermittlung der unteren Grenze, bei der der Lösevorgang noch mit ausreichender Geschwindigkeit abläuft, bei niedrigeren Temperaturen (210 bis 220 °C) ausgeführt.

Den Einfluss eines dem DEG zugesetzten weiteren Glykols zeigt folgende Tabelle:

Lösegeschwindigkeit v<sub>L0</sub> in Mischungen aus DEG und Zweitglykol

Anteil DEG	85	68	76	68	54	27
Zweitglykol	ohne	PEG 200	PEG 400	Butandiol-1,4		
Anteil Zweitglykol	0	32	31	63	27	54
v <sub>L0</sub> [h <sup>-1</sup> ]	1,04	2,55	0,50	0,41	1,5	2,0

Für diesen Vergleich wurden alle Glykolyse-Gemische im gleichen Verhältnis von OH-Konzentration zu PET-Menge eingesetzt (1,6 mol OH/100 g PET). Die Untersuchungen erfolgten bei einer Temperatur von 220 °C.

PEG 200 und Butandiol-1,4 bewirken eine deutliche Beschleunigung des Lösevorganges, während PEG 400 eine ebenso deutliche Verlangsamung verursacht. Bei Erzielung eines guten Umsetzungsablaufs und guter Produkteigenschaften mit PEG 400 kann es hiernach von Vorteil sein, das Zweitglykol erst nach dem Lösevorgang zuzugeben; dieses Verfahren wurde ebenfalls erfolgreich erprobt.

Zur Bestimmung des Einflusses eines OEK-Zusatzes wurde die Lösegeschwindigkeit für PET in DEG-OEK-Mischungen mit unterschiedlichem OEK-Gehalt ermittelt:

Lösegeschwindigkeit v<sub>L0</sub> in Abhängigkeit von der OEK-Konzentration

Zusammensetzung des Lösegemisches (Massenteile auf 100 Massenteile PET)	v <sub>L0</sub> bei 220 °C [h <sup>-1</sup> ]
65 DEG	0,65
65 DEG + 3 OEK	1,72
65 DEG + 6 OEK	1,94
65 DEG + 10 OEK	2,55
65 DEG + 30 OEK	0,83
65 DEG + 60 OEK	0,65

Bei einem Gemisch aus 65 Teilen DEG + 10 Teilen OEK hat die Lösegeschwindigkeit ein Maximum. Untersuchungen mit unterschiedlichen DEG- und OEK-Anteilen bei drei Temperaturen erbrachten folgende Ergebnisse:

Lösegeschwindigkeit in Mischungen aus DEG und OEK

Anteil Glykolyseagens	82	82	108	108	122	122	122
Anteil OEK im Reagens [%]	0	11	0	25	0	25	41
Temperatur [°C]	Lösegeschwindigkeit v <sub>L0</sub> [h <sup>-1</sup> ]						
210	0,539	2,31	0,352	0,636	0,445		0,769
220	1,07	2,50			0,555	2,25	
230	2,07	4,55	1,62	4,05	1,55		4,12



Der Zusatz von OEK bewirkt eine unterschiedlich starke Beschleunigung des Lösevorganges, im Extremfall sind Lösezeiten von ca. 30 Minuten bei 210 °C oder 15 Minuten bei 230 °C erreichbar.

Die Wirkung des Zusatzes eines weiteren Glykols zur DEG-OEK-Mischung ist in folgender Tabelle dargestellt:

#### Lösegeschwindigkeit in Mischungen aus DEG, Zweitglykol und OEK

Anteil DEG	76	68	76	68	76	68
Zweitglykol	PEG 200	PEG 200	PEG 400	PEG 400	DPG	DPG
Anteil Zweitglykol	16	32	31	63	10	21
Temperatur [°C]	215	215	220	220	215	215
$v_{L0}$ [h <sup>-1</sup> ]	0,41	0,5	0,50	0,41	0,47	0,50
zusätzlicher Anteil OEK	26	26	26	26	26	26
$v_{L0}$ [h <sup>-1</sup> ]	0,89	0,84	1,28	0,88	1,37	0,95

Durch den Zusatz von OEK wird der Lösevorgang in jedem Fall stark beschleunigt (1,7- bis 2,9-fach), aber die Lösegeschwindigkeit ist z. T. geringer als mit der DEG-OEK-Mischung ohne Zweitglykol-Zusatz (s. z. B. vorige Tabelle: bei 220 °C 2,2 bis 2,5 h<sup>-1</sup> ohne Zweitglykol, hier 0,9 bis 1,3 h<sup>-1</sup>). Dieser Effekt lässt sich, wie schon erwähnt, umgehen, indem das Zweitglykol erst nach dem Lösevorgang zugegeben wird.

## 4.2 Umesterungsreaktion

An den Lösevorgang schließt sich unmittelbar die Umesterungsreaktion an, in deren Ergebnis kurzkettige Oligomere unterschiedlicher Kettenstruktur gebildet werden. Die Aufgabenstellung der Untersuchungen besteht in der Ermittlung der optimalen Reaktionsvariablen Temperatur und Dauer der Umsetzung, der Zusammensetzung der Glykolysegemische sowie geometrischer Eigenschaften des Reaktors und weiterer Verfahrensvariablen, deren Anwendung zu APP mit folgenden wesentlichen Parametern führt:

#### Zielparameter der APP aus der PET-Glykolyse

Hydroxylzahl [mg KOH/g]	$\eta_{25^\circ\text{C}}$ [mPa·s]	Säurezahl [mg KOH/g]	Wassergehalt [%]	Stabilität	Verwendungszweck
400	<5000	<1,5	<0,05	>9 Monate	PUR
320	<10.000	<1,5	<0,05	>9 Monate	PUR
240	<16.000	<1,5	<0,05	>9 Monate	PIR
220	<20.000	<1,5	<0,05	>9 Monate	PIR

Diese Anforderungen sind in der jeweiligen Verarbeitungstechnik begründet. Sie stellen internationalen Standard dar.

Neben der Bestimmung dieser Parameter ist eine Bestimmung der mittleren Molmasse und der Molmassenverteilung der Polyole und eine Analyse der Nebenprodukte, insbesondere der entstehenden Destillate, erforderlich. Die Untersuchungen haben darüber hinaus das Ziel, eine Datenbasis zur Modellierung der Reaktionen zu schaffen.

Die Umesterung von PET in DEG ohne weitere Zusätze bei verschiedenen Temperaturen und Konzentrationsverhältnissen erbrachte folgende Ergebnisse:

#### Ergebnisse zur Umesterungsreaktion in DEG

Temperatur [°C]		230		240		250	
DEG-Anteil	Dauer [h]	$\eta$	OHZ	$\eta$	OHZ	$\eta$	OHZ
54	0	fest	372	fest	372	fest	372
	5					fest	203
	7	162.000	322	37.500	325	fest	131
82	0	159.000	478	fest	478	fest	478
	0,75					67.200	392
	3					12.500	309
	4,5	9680	434	22.000	319	49.700	276
	7	8870	401	14.500	304	90.700	230
	10	8900	340				

(OHZ in mg KOH/g,  $\eta$  in mPa·s)

In der Tabelle sind die beiden wichtigsten Qualitätsparameter Hydroxylzahl (OHZ) und Viskosität ( $\eta$ ) der erhaltenen Polyole angegeben, aus denen sich der Fortgang der Reaktion ablesen lässt.

Bei dem Verhältnis 54 Teile DEG auf 100 Teile PET werden bei keiner der Temperaturen und bei 82 Teilen DEG auf 100 Teile PET nur bei 230 °C brauchbare Produkte erhalten, wozu jedoch eine Reaktionsdauer von 10 Stunden erforderlich ist. Bei 240 °C genügen dafür 4,5 bis 7 Stunden und bei 250 °C 3 Stunden.

Der bei den Umsetzungen im Bereich 82 Teile DEG / 240 und 250 °C erkennbare Verlauf der Viskosität und der Hydroxylzahl der Reaktionsmischung ist typisch für diese Umsetzungen und folgendermaßen zu erklären:

Die Hydroxylzahl nimmt während der Umsetzung stetig ab, da durch die Abtrennung des frei werdenden flüchtigen Ethylenglykols die Konzentration an Hydroxylgruppen abnimmt. Die Viskosität nimmt einerseits durch die Spaltung der langen PET-Kettenmoleküle ab und steigt andererseits an durch die Abtrennung des Destillats, d. h. durch die Verringerung der Konzentration an niedrigviskosen Komponenten der Reaktionsmischung. Dadurch verläuft die Viskosität der Reaktionsmischung bei entsprechend langen Reaktionszeiten durch ein Minimum.

Die Wirkung des Zusatzes eines weiteren Glykols zur Glykolysemischung ist in folgender Tabelle zu erkennen:

#### Ergebnisse zur Umesterungsreaktion in DEG-Zweitglykol-Mischung (Reaktion bei 250 °C, 4 h)

Nr.	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Anteil DEG	85	76	68	76	68	76	68	68	27
Zweitglykol	ohne	PEG 200		PEG 400			DPG		Butandiol-1,4
Anteil Zweitglykol	0	16	32	31	63	10	21	14	54
OHZ [mg KOH/g]	276	491	248	315	349	188	212	417	431
Viskosität [mPa·s]	49700	fest	15.300	6280	2210	285.000	594.000	4140	2440

Die bei Umsetzung unter Zusatz von PEG 200 (Spalte 3) und PEG 400 (Spalten 4 und 5) erhaltenen Polyole besitzen eine gute Kombination von Hydroxylzahl und Viskosität und stellen daher eine Basis für eine weitere Optimierung der Formulierung dar. DPG als Zweitglykol führt bei niedrigen Hydroxylzahlen zu unbrauchbar hohen Viskositäten, wahrscheinlich dadurch bedingt, dass



die Reaktionstemperatur über dem Siedepunkt von DPG (233 °C) lag. Butandiol hat hiernach einen ungünstigen Einfluss auf die Zielparame-ter.

Der Einfluss des Zusatzes von OEK zur Glykolysemischung ist aus den Bildern 5 bis 7 erkennbar. Hier sind Hydroxylzahl und Viskosität der Reaktionsmischung über der Reaktionszeit aufgetragen. Eine Ausschnittsvergrößerung der Viskositätskurven zeigt den für die Verarbeitbarkeit relevanten Bereich. Die Darstellungen zeigen, dass die Umesterungsreaktion bei OEK-Zusatz etwa doppelt so schnell abläuft wie mit reinem DEG als Glykolyseereagens.

Ebenso wie bei den Untersuchungen zur Lösegeschwindigkeit wurden auch die Umesterungen in Glykolyse-systemen aus DEG, einem weiteren Glykol und OEK untersucht:

Ergebnisse zur Umesterungsreaktion in Mischungen aus DEG, Zweitglykol und OEK (Reaktion bei 250 °C 4,5 h)

Nr.	1	2	3	4	5	6
Anteil DEG	76	68	76	68	76	68
Zweitglykol	PEG 200		PEG 400		DPG	
Anteil Zweitglykol	16	32	31	63	10	21
OHZ [mg KOH/g]	491	248	315	349	188	212
Viskosität [mPa·s]	fest	15.300	6280	2210	285.000	594.000
zusätzlicher Anteil OEK	26	26	26	26	26	26
OHZ [mg KOH/g]	260	194	485	304	208	259
Viskosität [mPa·s]	20.100	36.100	12.500	4180	14.600	30.100

In der Tabelle sind Ansätze ohne OEK (wie oben) Ansätzen mit OEK gegenübergestellt. Bei PEG 200 (Spalte 1) und bei DPG (Spalten 5 und 6) wird durch Zusatz von OEK eine wesentliche Verbesserung der Parameter Hydroxylzahl und Viskosität erreicht. Dagegen verursacht der Zusatz von OEK zur Glykolysemischung 76 T. DEG + 31 T. PEG 400 (Spalte 3) eine Erhöhung sowohl der Hydroxylzahl als auch der Viskosität des Polyols. Die Polyole nach Spalte 4 liegen sowohl ohne als auch mit OEK-Zusatz im oben definierten Zielbereich der wesentlichen Parameter.

Hier nicht dargestellt sind Ergebnisse, die unter Zusatz von 2-Ethylhexan-1,3-diol („Octandiol“) erhalten wurden. Dadurch wird eine starke Erniedrigung der Viskosität erreicht. Die Untersuchungen sind noch nicht abgeschlossen.

Im Verlauf der Untersuchungen zur Umesterungsreaktion wurden Glykolysemischungen ermittelt, die eine sehr viel kürzere Reaktionszeit ermöglichen, als bisher bekannt war. Die folgende Tabelle zeigt einige Beispiele:

Umesterungen mit sehr kurzer Reaktionsdauer

Anteile DEG/DPG/OEK	81/0/27	72/0/50	76/10/10	76/10/26
Lösetemperatur [°C]	230	230	220	220
Reaktionstemperatur [°C]	230...244	230...248	250	250
Reaktionsdauer [min]	22	25	12	40
Destillat [Teile]	30	35	37	45
Viskosität [mPa·s]	19.800	35.800	17.700	20.700
OHZ [mg KOH/g]	346	337	295	260

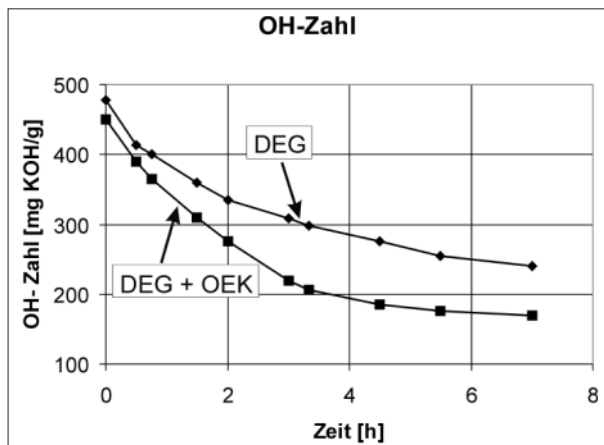


Bild 5: Zeitlicher Verlauf der Hydroxylzahl der Reaktionsmischung bei Glykolyse-Experimenten mit unterschiedlichen Glykolyse-Gemischen

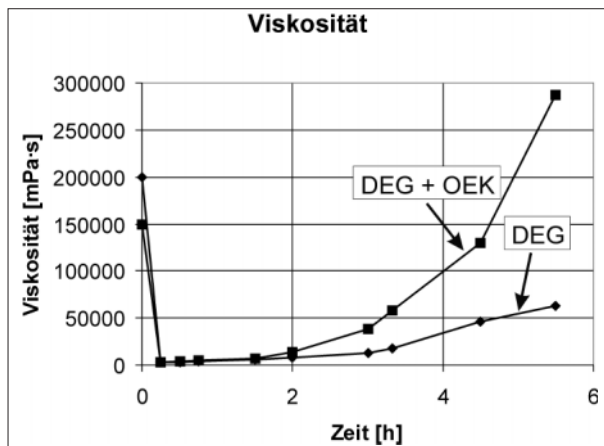


Bild 6: Zeitlicher Verlauf der Viskosität der Reaktionsmischung bei Glykolyse-Experimenten mit unterschiedlichen Glykolyse-Gemischen

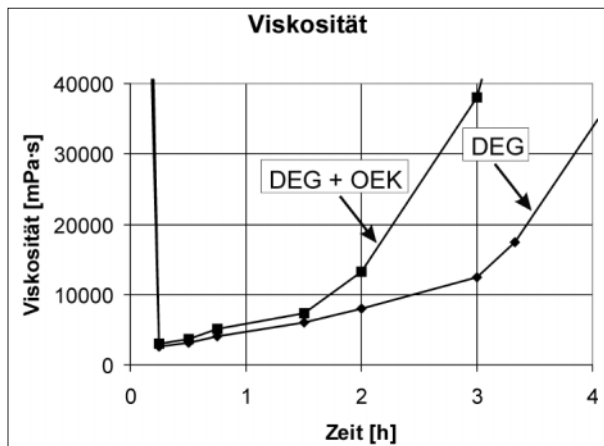


Bild 7: Zeitlicher Verlauf der Viskosität der Reaktionsmischung bei Glykolyse-Experimenten mit unterschiedlichen Glykolyse-Gemischen, Ausschnitt aus Bild 6

Die Reaktion wurde hier jeweils auf eine Ziel-Hydroxylzahl geführt, indem der dafür erforderliche Destillatanteil berechnet und die Reaktion bei Erreichen der Destillatmenge beendet wurden. Die hier angewandten Glykolyse-Gemische und Reaktionsbedingungen ergaben überraschend kurze Reaktionszeiten von 12 bis 40 Minuten. Dieses Ergebnis ist von entscheidender Bedeutung für die Übertragung der Reaktion auf den Mischer-Knetter. Dabei muss jedoch die Hydroxylzahl-Viskositäts-Paarung noch in Richtung auf die Zielparame-ter optimiert werden. Die bisher erhaltenen Ergebnisse bieten dafür die Basis.





Die Säurezahl der Polyole ist ein wichtiger Qualitätsparameter, da die Säuren die Katalyse der Polyurethanreaktion stören. Sie darf nicht größer als 1,5 mg KOH/g sein. Von allen hergestellten Polyolen wurde die Säurezahl bestimmt. Sie liegt immer im Bereich von 0,5 bis 1,5 mg KOH/g und erfüllt damit diese Bedingung.

Bei allen Versuchen wurden die Destillate mit einer Gaschromatographie-Massenspektrometrie-Kopplung analysiert. Als Hauptbestandteil wurde immer Ethylenglykol gefunden, außerdem einige Prozent DEG und Dioxan und geringe Anteile Wasser. Der Anteil an Dioxan nimmt bei langen Reaktionszeiten zu. Die Destillatmenge kann bei bekannter Zusammensetzung als eine Kenngröße zur Charakterisierung des Reaktionsfortschritts genutzt werden.

### 4.3 Verfahrenstechnische Varianten

#### 4.3.1 Löse- und Reaktionsregime

Zur Erprobung einer Verfahrensvariante, bei der abweichend von der bisher angewandten Arbeitsweise zunächst das PET in OEK gelöst und das Produkt anschließend in der erforderlichen Menge DEG gelöst und umgesetzt wird, wurden die folgenden Versuche ausgeführt:

- a) 1. Lösen von 100 Teilen PET in einer Mischung aus 60 Teilen DEG und 25 Teilen OEK bei 220 °C (30 min),  
2. Umsetzen der Lösung bei 250 °C für 4,5 Stunden,
- b) 1. Lösen von 30 Teilen PET in 25 Teilen OEK bei 215 °C (Lösezeit 55 min),  
2. Lösen des Produktes aus 1. und weiterer 70 Teile PET in 60 Teilen DEG bei 220 °C (Lösezeit 45 min),  
3. Umsetzen der Mischung bei 250 °C für 4,5 Stunden.

Dabei wurden folgende Produktdaten bestimmt:

Vergleich der einstufigen mit einer mehrstufigen Verfahrensweise

	Variante			
	a) Endprodukt	b) nach 1.	b) nach 3 h Umsetzung	b) Endprodukt
$\eta_{25\text{ °C}}$ [mPa·s]	72.000	fest	148.000	73.900
OHZ [mg KOH/g]	255	308	320	249
Säurezahl [mg KOH/g]	1,2	4,1	1,2	1,4

Die mehrstufige Verfahrensweise bietet bezüglich der Verfahrensdauer und der Produkteigenschaften keine Vorteile gegenüber der bisher angewandten einstufigen Verfahrensweise.

#### 4.3.2 Reaktorgeometrie

Der Einfluss der Spaltbreite zwischen den Röhrelementen der Wellen untereinander und der Reaktorwand im kontinuierlichen Reaktor wurde auf der Miniplantanlage mit einer Modellversuchsreihe untersucht, bei der der Spalt zwischen dem Rührerblatt und dem Strombrecher verändert wurde. Die Versuche wurden unter folgenden Reaktionsbedingungen ausgeführt:

Glykolysemischung: 71 Teile DEG, 9 Teile OEK  
 Lösetemperatur: 230 °C  
 Reaktionstemperatur: 240 °C  
 Reaktionsdauer: 4,5 h

Folgende Tabelle zeigt die Ergebnisse:

#### Einfluss der Reaktorgeometrie auf die Umesterungsreaktion

Spaltbreite [mm]	Spaltlänge [mm]	$v_{\text{LÖ}}$ [h <sup>-1</sup> ]	Destillatmenge [Teile]	$\eta$ [mPa·s]	OHZ [mg KOH/g]
16	12	4,62	19	24.400	318
6	12	2,65	11	22.200	351
4	50	< 0,2	7	8740	408

Nach diesen Ergebnissen verlaufen sowohl der Lösevorgang als auch die Umsetzung umso langsamer, je schmaler und länger der Spalt wird. Je mehr die Reaktionsmischung dem Spalt ausweichen kann, da dieser kleiner wird und somit zu klein im Verhältnis zum freien Reaktorvolumen, umso langsamer ist die Umsetzung, da sich so die Durchmischung und mechanische Durcharbeitung des Reaktionsgutes verschlechtert.

### 4.4 Lagerstabilität der Polyole

Für die Verwendung von APP zur Herstellung von PUR- oder PIR-Schaumstoffen ist eine Lagerfähigkeit von mindestens neun Monaten erforderlich, in denen die Parameter konstant bleiben. Zur Untersuchung der Lagerstabilität werden ausgewählte APP bei unterschiedlichen Bedingungen gelagert, und zwar im Außenbereich, bei 5 °C und bei 30 °C. Von diesen Polyolen wird monatlich die Viskosität gemessen. In den Bildern 8 bis 10 sind die Ergebnisse von drei Beispielen dargestellt. Folgende Glykolyse-Bedingungen wurden bei der Herstellung dieser APP angewandt:

Ausgewählte APP-Beispiele

Nr.	LF-008	LF-016	LF-017
Glykolyse-Gemisch	82 T. DEG	76 T. DEG 32 T. PEG 400	76 T. DEG 32 T. PEG 400 26 T. OEK
Lösetemperatur [°C]	210	220	220
Lösedauer [h]	1,85	2,0	0,78
Reaktionstemperatur [°C]	230	250	250
Hydroxylzahl [mg KOH/g]	379	315	485

Die Viskosität der Polyole steigt bei Lagerung bei 30 °C geringfügig, bei Lagerung im Freien oder bei 5 °C mit unterschiedlicher Geschwindigkeit stark an. Der Viskositätsanstieg wird durch eine fortschreitende Kristallisation der Oligoester verursacht, die in der Reihenfolge der Glykolyse-Formulierungen DEG – DEG/PEG 400 – DEG/PEG 400/OEK nach längerer Lagerung beginnt.

Der Kristallisationsneigung kann demnach durch Verwendung von langkettigen Glykolen bei der Glykolyse begegnet werden. Auch Octandiol (s. o.) hat sich als geeignet erwiesen. Durch Einkondensieren von langkettigen aliphatischen Dicarbonsäuren, z. B. Adipinsäure, wird das gleiche Ergebnis erzielt. [14] [16]

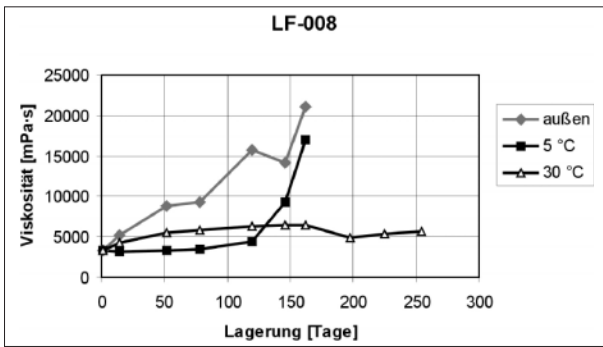


Bild 8. Lagerstabilität eines APP (s. Text)

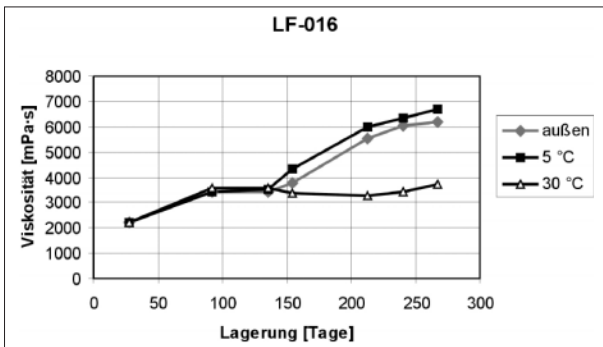


Bild 9. Lagerstabilität eines APP (s. Text)

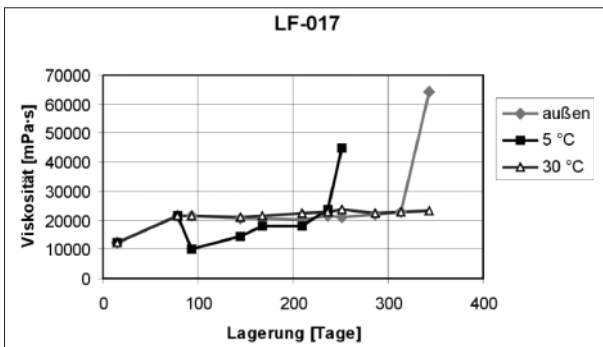


Bild 10. Lagerstabilität eines APP (s. Text)

### 4.5 Polyurethan-Hartschaumstoffe

Zur Bestimmung der Eignung der hier erhaltenen aromatischen Polyesterpolyole zur Herstellung von Polyurethan- und Polyisocyanurat-Hartschaumstoffen werden Polyolproben ausgewählt, die auf Grund ihrer Parameter, insbesondere der Viskosität, der Hydroxyl- und der Säurezahl, eine gute Verarbeitbarkeit zu einem Hartschaumstoff erwarten lassen, und zu Hartschaumstoffen verschäumt. Einige Beispiele von wassergetriebenen PUR-Hartschaumstoff-Formulierungen zeigt die folgende Tabelle:

Beispiele für PUR-Hartschaumstoffe aus PET-basierten APP

Polyol	1	2	3	4
OHZ [mg KOH/g]	395	323	338	375
SZ [mg KOH/g]	0,8	0,9	1,1	1,0
$\eta_{25\text{ °C}}$ [mPa·s]	4310	5980	2250	4830
Schaumformulierung				
Polyol [g]	44,0	45,0	45,0	50,0
Katalysator 1 [g]	0	0,12	0,13	0,3
Katalysator 2 [g]	0,16	0,12	0,13	0
Stabilisator [g]	0,16	0,09	0,13	0,15

Wasser [g]	1,1	0,7	1,0	1,5
Lupranat® M 20 A [g]	51	45	50	76
Isocyanatindex	89	100	98	114
Rührzeit [s]	10	10	10	10
Startzeit [s]	15	24	22	18
Klebfreizeit [s]	65	50	42	70
Prüfwerte				
Dichte [g/l]	90,2	65,1	110	50,9
Dimensionsstabilität	80 °C: -0,52	80 °C: 0 %	80 °C: 0 %	80 °C: 0 %
				100 °C: -1,5 %
Druckversuch E-Modul [N/mm <sup>2</sup> ]	-	17,0	30,7	16,1
Druckversuch $\sigma$ -M [N/mm <sup>2</sup> ]	0,06	0,707	0,895	0,32
Biegeversuch E-Modul [N/mm <sup>2</sup> ]	-	18,3	26,1	-
Biegeversuch $\sigma$ -M [N/mm <sup>2</sup> ]	-	1,10	1,79	-

Die Beispiele belegen die Eignung der APP zur Herstellung von PUR-Hartschaumstoffen.

### 4.6 Modellierung

Die mathematische Modellierung der Umesterungsreaktion bezieht sich zunächst auf den diskontinuierlichen Reaktionsablauf der Glykolyse und wurde mit einer Reihe von vereinfachenden Annahmen begonnen:

- homogene ortsunabhängige Reaktion,
- Ausklammerung thermischer und katalytischer Einflüsse,
- keine Berücksichtigung von Nebenreaktionen.

Mit diesen Vereinfachungen wurde als erstes die Glykolyse von sehr kleinen Oligoethylterephthalat-Ketten mit DEG betrachtet.

Dazu wurden zwei Modelle entwickelt: a) das vollständige Modell und b) das Klassenmodell. Die Simulation nach a) bezieht alle Teilreaktionen der Umsetzung ein, während die Simulation nach b) nur Klassen von Reaktionen unterscheidet. Dadurch sinkt die Zahl der Unbekannten auf ein beherrschbares Maß, und die Behandlung der gesamten PET-Umsetzungen wird möglich.

Bevor diese Modellierung ausgeführt wird, soll ein Modellversuch das bisher Erreichte überprüfen. Ist der erste empirische Nachweis erbracht, wird die vollständige Reaktion mittels des Klassenmodells beschrieben. Es wird erwartet, dass sich auf dieser Grundlage Formulierungen und Verfahrensbedingungen optimieren und die Zusammensetzung der Produkte nachvollziehen lassen, so dass die Verfahrenssteuerung mit Hilfe dieses Modells ermöglicht oder mindestens unterstützt wird.

Eine detaillierte Darstellung der Modellierung bleibt einer anderen Veröffentlichung vorbehalten.

### 4.7 Ableitung der konstruktiven Elemente des Reaktors

Aus den Ergebnissen der hier dargestellten und früheren Untersuchungen zur Glykolyse von Polyethylterephthalat im diskontinuierlichen Verfahren lässt sich nach gegenwärtigem Stand ableiten, dass der kontinuierlich



arbeitende Reaktor in der Basis-Konfiguration zur Durchführung des kontinuierlichen Verfahrens aus folgenden Elementen bestehen muss [17]:

- horizontaler Mischerknetter mit einer Misch- und Lösezone, einer Reaktionszone und einer Nachreaktions- und Aufbereitungszone,
- individuelle Heizung der Zonen bis maximal 250 °C,
- Dosiereinrichtungen für PET, OEK (geschmolzen) und Glykole,
- Schutzgasspülung,
- Destillationskolonne,
- Filtrationsvorrichtung,
- Entgasungsvorrichtung und
- Förder- und Auffangvorrichtung für das Produkt.

Die drei Zonen des kontinuierlichen Reaktors entsprechen der zeitlichen Abfolge der Umsetzung im diskontinuierlichen Betrieb. Eine Filtrationsvorrichtung ist insbesondere bei Einsatz von kontaminierten Abfällen erforderlich, während sie bei Einsatz von Produktionsreststoffen möglicherweise verzichtbar ist. Das Produkt muss von gelösten Gasen befreit werden, da diese eine erhebliche Qualitätsminderung der daraus hergestellten Polyurethane verursachen können. Präzisierungen der Reaktor-Konfiguration werden auf Basis der mathematischen Modellierung vorgenommen. Darüber hinaus sind Einrichtungen zur Steuerung und Überwachung des Reaktors erforderlich. Konstruktion und Bau des Reaktors sind Gegenstand weiterer Teilprojekte des InnoRegio-Vorhabens.

## 5 Diskussion

Ziel der Untersuchungen zum Löseverhalten von PET war die Ermittlung optimaler Lösegemische und -bedingungen. Aus den ermittelten Daten, die auf der Untersuchung von Lösegemischen mit DEG als Basis-Glykol und dem Zusatz von weiteren Glykolen und/oder OEK beruhen, lassen sich günstige Lösebedingungen ableiten. Beispielsweise durchläuft die Lösegeschwindigkeit bei zunehmender OEK-Konzentration ein Maximum bei etwa 15 % des Lösegemisches, so dass sich Lösezeiten von 10 bis 15 Minuten erreichen lassen, was für den angestrebten kontinuierlichen Prozess ein notwendiges Ergebnis darstellt. Das Lösegemisch muss dabei unter gleichzeitiger Berücksichtigung seiner Funktion als Glykolyse-Gemisch mit den Wirkungen auf Umesterungsgeschwindigkeit und Produkteigenschaften entwickelt werden.

Während der Umesterung von PET in den untersuchten Glykolyse-Gemischen laufen zwei Vorgänge ab, die die wesentlichen Produktparameter Viskosität und Hydroxylzahl in unterschiedlicher Weise beeinflussen, und zwar der Abbau der langen Kettenmoleküle, durch den die Viskosität der Lösung abnimmt, und die destillative Abtrennung der flüchtigen Nebenprodukte, insbesondere Ethylenglykol, andere niedermolekulare Glykole und Dioxan, die zu einer Zunahme der Viskosität und einer Abnahme der Hydroxylzahl der Lösung bzw. des Polyols führt. Durch eine geeignete Wahl der Zusammensetzung

des Glykolyse-Gemisches, der Reaktionstemperatur und der Reaktionsdauer bzw. der Destillatmenge als Abbruchkriterium kann die Reaktion auf Produkteigenschaften geführt werden, die die Zielvorgaben, insbesondere eine geeignete Paarung von Hydroxylzahl und Viskosität, erfüllen. Die Untersuchungen haben in dem gleichen System wie die Untersuchungen zum Löseverhalten mit DEG als Basis-Glykol und dem Zusatz von weiteren Glykolen und/oder OEK eine Palette von APP mit Parametern ergeben, die die Herstellung von APP für eine Vielzahl von Anwendungsfällen erlaubt.

Ein überraschendes und für die Anwendung im kontinuierlichen Verfahren wichtiges Ergebnis ist die Auffindung von Bedingungen, die in der Miniplantanlage zu einer Beendigung der Reaktion in 12 bis 40 Minuten anstelle der bisher üblichen 4 bis 7 oder gar 10 Stunden führen. Damit wird ein wesentlich wirtschaftlicherer Betrieb des kontinuierlichen Reaktors ermöglicht. Die kurzen Reaktionszeiten stellen gleichzeitig einen Vorteil für die Unterdrückung von Nebenreaktionen dar, die bei längerer Dauer an Einfluss gewinnen, z. B. die Bildung von Dioxan aus DEG. Somit wurde ein Reaktionsfenster für die Glykolyse im kontinuierlichen Verfahren gefunden, das auf dem zu entwickelnden kontinuierlichen Reaktor erprobt und präzisiert wird.

Weiterhin sind die Ergebnisse, die den Einfluss der Spaltbreite am Rührer auf die Löse- und die Reaktionsgeschwindigkeit betreffen, und der Vergleich von einstufiger mit mehrstufiger Reaktionsführung für den kontinuierlichen Reaktor von Bedeutung in Bezug auf die Konstruktion der Reaktorelemente.

Insgesamt sind mit der vorliegenden Arbeit systematische Erkenntnisse zum Lösen und Umestern von PET in Glykol-OEK-Mischungen im diskontinuierlichen Verfahren gewonnen worden, die direkt und mit Unterstützung durch eine mathematische Modellierung für eine Übertragung auf einen kontinuierlichen Prozess verwendet werden können.

## Danksagung

Die Verfasser danken dem Bundesministerium für Bildung und Forschung für die finanzielle Unterstützung der hier dargestellten Arbeiten im Rahmen des InnoRegio-Wettbewerbs. Den Firmen Sigmar Mothes Hochdrucktechnik, Berlin, Mettler-Toledo GmbH, Gießen, LIST AG, Arisdorf (Schweiz), CTA Anlagenbau GmbH, Fürstenwalde, und Trevira GmbH, Guben, sei für hilfreiche konstruktive Beratung, kostenlose Materialbereitstellung und Unterstützung herzlich gedankt. Frau Dipl.-Chem Hannelore Huth danken wir für die sorgfältige Anfertigung der zahlreichen Analysen der Polyole, Frau Birgit Werner für die Ausführung zahlreicher Synthesen und Viskositätsmessungen und Herrn Dipl.-Ing. Karl-Heinz Schmidt für die Herstellung und Prüfung von Hartschaumstoff-Proben.



## Abkürzungen und Symbole

APP	aromatisches Polyesterpolyol
DEG	Diethylenglykol
DPG	Dipropylenglykol
EG	Ethylenglykol
OEK	Oligoesterkondensat
OHZ	OH-Zahl, Hydroxylzahl (Konzentration an Hydroxylgruppen, Dimension mg KOH/g)
PEG 200	Polyethylenglykol mit einer mittleren Molmasse 200 g/mol
PEG 400	Polyethylenglykol mit einer mittleren Molmasse 400 g/mol
PET	Polyethylenterephthalat
PIR	Polyisocyanurat
PUR	Polyurethan
SZ	Säurezahl (Konzentration an Säuregruppen, Dimension mg KOH/g)
$v_{L\ddot{o}}$	Lösegeschwindigkeit (angegeben in $h^{-1}$ , bezogen auf einen Ansatz in der Miniplantanlage)
$\eta_{25\text{ }^{\circ}\text{C}}$	dynamische Viskosität (im Index Angabe der Messtemperatur)

## Anmerkungen/Literatur

- [1] Internetadressen: www.firm-ev.de (FIRM e. V.), www.innoregio.de (InnoRegio-Wettbewerb), www.bmbf.de (Bundesministerium für Bildung und Forschung).
- [2] M.-D. Umbach: Marktstudie. Aromatische Polyesterpolyole (APP), Diplomarbeit, TFH Wildau 2003.
- [3] U. R. Vaidya, V. M. Nadkarni: Polyester polyols from PET waste: effect of glycol type on kinetics of polyesterification, *J. Appl. Polym. Sci.* 38 (1991), 1197-1190.
- [4] Ch.-H. Chen et al.: Studies of Glycolysis of Poly(ethylene terephthalate) Recycled from Postconsumer Soft-Drink Bottles. I., *Journal of Applied Polymer Science*, 80 (2001), 943-948; II., loc. cit., 965-962; III., loc. cit. 87 (2003), 2004-2010.
- [5] F. P. La Mantia, M. Vinci: Recycling poly(ethylene terephthalate), *Polymer Degradation and Stability* 45 (1994), 121-125.
- [6] J. Milgrom: Polyethylene Terephthalate, in: R. J. Ehrig (Hrsg.): *Plastics Recycling, Products and Processes*, Carl Hanser Verlag, München Wien New York Barcelona 1992.
- [7] T. Spychaj, D. Paszun: New Trends in Chemical Recycling of Poly(ethylene terephthalate), *Macromol. Symp.* 135 (1998), 137-145.
- [8] W. Reck, Polyole und Verfahren zu deren Herstellung aus PET-Abfällen der PET-Produktion, DE-OS 44 37 043, (17.10.1994/18.04.1996), EP 0 710 686 (04.10.1995/08.05.1996)
- [9] W. Reck: Verfahren zur Herstellung von aromatischen Polyesterpolyolen sowie aromatische Polyesterpolyole, DE-OS 199 63 731 (24.12.1999/05.07.2001).
- [10] R. A. Grigsby: Liquid Terephthalic Ester Polyols, EP 0 154 079 (29.10.1984/11.09.1985).
- [11] R. A. Grigsby, Liquid Terephthalic Ester Polyols and Polyisocyanurate Foams therefrom, US 4,469,824 (18.11.1983/04.09.1984)
- [12] D. L. Peterson: Apparatus and Method for Converting Polyethylene Terephthalate into Polyester Polyols, US 5,981,672 (25.09.1998/09.11.1999).

- [13] D. Peterson: Apparatus and Method for Converting Polyethylene Terephthalate into Polyester Polyols, US 6,048,907 (23.08.1999/11.04.2000).
- [14] G. Behrendt, A. Lobeda, M. Pohl: Verfahren zur Herstellung von Polyesteralkoholen sowie Polyesteralkohole, DE-OS 199 18 650 (16.04.1999/27.01.2000).
- [15] G. Behrendt, M. Pohl: Polyesterpolyole mit niedriger Viskosität, DE-Anm. 199 15 128.8 (16.04.1999).
- [16] G. Behrendt, M. Pohl: Verfahren zur Herstellung von Polyesteralkoholen sowie Polyesteralkohole, PCT/WO 99/54380 (16.04.1999/28.10.1999).
- [17] G. Behrendt, R. Langenstraßen, B. Gebert, H.-D. Hunger: Verfahren und Vorrichtung zur Herstellung von Recyclat-Polyolen aus Polyestern, DE-Anmeldung 103 13 151.5 (17.03.2003).
- [18] U. R. Vaidya, V. M. Nadkarni: *Ind. Eng. Chem. Res.* 26 (1987), 194-198.
- [19] Eastman Chemical Products, Inc.: Publication No. N 262 A (1984).
- [20] G. Kielburger: *Process* (2003) 1, 3.
- [21] In Kooperation mit den Firmen Sigmar Mothes Hochdrucktechnik, Berlin, und Mettler-Toledo GmbH, Gießen.

## Autoren

### Dr. Rainer Langenstraßen

Technische Fachhochschule Wildau  
 Fachbereich Ingenieurwesen/Wirtschaftsingenieurwesen  
 Tel. +49 3375 508-502  
 E-Mail: rlangens@igw.tfh-wildau.de

### Dipl.-Ing. Stanislav Fulev

Technische Fachhochschule Wildau  
 Fachbereich Ingenieurwesen/Wirtschaftsingenieurwesen  
 Tel. +49 3375 508-406  
 E-Mail: ffulev@yahoo.com

### Dipl.-Math. Andreas Apel

Technische Fachhochschule Wildau  
 Fachbereich Ingenieurwesen/Wirtschaftsingenieurwesen  
 Tel. +49 3375 508-163  
 E-Mail: aapel@igw.tfh-wildau.de

### Dipl.-Ing. Bodo Gebert

FIRM e. V.  
 Brückenstraße 4, 15711 Königs Wusterhausen  
 E-Mail: pgebert@igw.tfh-wildau.de

### Dipl.-Ing. Dieter Lehmann

Technische Fachhochschule Wildau  
 Fachbereich Ingenieurwesen/Wirtschaftsingenieurwesen  
 Tel. +49 3375 508-384  
 E-Mail: dlehmann@igw.tfh-wildau.de

### Prof. Dr. Gerhard Behrendt

Technische Fachhochschule Wildau  
 Fachbereich Ingenieurwesen/Wirtschaftsingenieurwesen  
 Tel. +49 3375 508-591  
 E-Mail: behrendt@vt.tfh-wildau.de