
Chemisches Recycling von Polyethylterephthalat und Polymethylmethacrylat

DISSERTATION

zur Erlangung des Doktorgrades
des Fachbereichs Chemie
der Universität Hamburg

vorgelegt von
Guido Grause
aus Brietlingen

Hamburg 2003

Diese Arbeit wurde in der Zeit von Januar 2000 bis Februar 2003 am Institut für Technische und Makromolekulare Chemie der Universität Hamburg angefertigt.

Gutachter: Prof. Dr. W. Kaminsky
Prof. Dr. H.-U. Moritz

Datum der letzten mündlichen Prüfung: 04.04.03

Hiermit danke ich allen, die durch ihr Zutun zum Zustandekommen dieser Arbeit beigetragen haben.

Ich danke meinem Doktorvater Herrn Prof. Dr. Walter Kaminsky für die Überlassung der interessanten Themen, die wohlwollende Förderung sowie für die gewährte Freiheit bei der Durchführung dieser Dissertation.

Ich möchte mich ganz herzlich bei Frau Dörthe Hagemeister bedanken, die durch die Durchführung der naßchemischen Analytik und der Massenspektrometrie das Erstellen dieser Arbeit stark erleichtert hat.

Ausserdem danke ich Frau Angela Quade-Kaether, Herrn Jens Pagel, Herrn Holger Stockhusen und Herrn Peter Harry für die technische Unterstützung, die sie mir gewährt haben.

Ich danke Herrn Dr. Christian Hanser, Herrn Dr. Carsten Mennerich, Herrn Dr. Martin Predel und Herrn Dr. Christian Gerdes, sowie meiner Cousine Frau Marion Tischmann, die mich während dieser Arbeit unterstützt haben und, obwohl sie bereits tief im Berufsleben stehen, die Zeit gefunden haben mich bei der Erstellung dieser Arbeit zu beraten. Ausserdem danke ich allen anderen ehemaligen und noch aktiven Mitgliedern des Arbeitskreises Kaminsky für ihre Unterstützung.

I thank also Prof. Dr. Toshiaki Yoshioka for the cooperation in the field of the pyrolysis of PET.

Ich danke Frau Dipl.-Chem. Ulrike Mitreiter von der Firma Textplast GmbH (Bitterfeld-Wolfen) und Herrn Dr. Gerhard Fahrbach vom Dualen System Deutschland Systec für das Bereitstellen von Einsatzmaterialien bei der Hydrolyse von PET.

Ich möchte ausserdem der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG) für die Finanzierung dieser Arbeit danken.

Abschließend danke ich meiner Familie und meinen Freunden für die Unterstützung, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen hat.

Inhaltsverzeichnis

1	Abstract.....	1
1.1	Monomer Recovery from Aluminium Hydroxide filled PMMA by Pyrolysis.....	1
1.2	Pyrolysis of PET in the Fluidized Bed Reactor	1
1.3	Hydrolysis of PET in the Fluidized Bed Reactor.....	2
1.4	Recovery of Terephthalic Acid from the UnPET-Process.....	2
2	Zusammenfassung	4
2.1	Monomerenrückgewinnung aus mit Aluminiumhydroxid gefülltem PMMA durch Pyrolyse.....	4
2.2	Pyrolyse von PET in der Wirbelschicht	4
2.3	Hydrolyse von PET in der Wirbelschicht	5
2.4	Rückgewinnung von Terephthalsäure nach dem UnPET-Prozess	6
3	Allgemeiner Teil.....	7
3.1	Polyethylenterephthalat und seine Anwendungsgebiete.....	8
3.1.1	<i>Fasern</i>	8
3.1.2	<i>Verpackungsmaterialien</i>	10
3.2	Ausgangsstoffe für die PET-Herstellung	11
3.2.1	<i>Terephthalsäure</i>	12
3.2.2	<i>Dimethylterephthalat</i>	13
3.2.3	<i>Ethylenglycol</i>	15
3.3	Produktionswege für Polyethylenterephthalat	17
3.3.1	<i>Umesterung</i>	17
3.3.2	<i>Direktveresterung</i>	19
3.3.3	<i>Nebenreaktionen</i>	20
3.4	Recycling von PET	21
3.4.1	<i>Werkstoffliches Recycling</i>	22
3.4.2	<i>Chemisches Recycling</i>	23
3.5	Pyrolyse von PMMA	28
3.6	Hamburger Wirbelschichtverfahren.....	31
4	Aufgabenstellung	33
4.1	Monomerenrückgewinnung aus mit Aluminiumhydroxid gefülltem PMMA durch Pyrolyse.....	33
4.2	Chemisches Recycling von PET.....	33
5	Monomerenrückgewinnung aus Aluminiumhydroxid gefülltem PMMA durch Pyrolyse.....	35
5.1	Einsatzmaterial.....	38

5.2	Versuchsparameter	38
5.3	Gasbilanz	41
5.4	Flüssige Produkte.....	41
5.4.1	<i>Organische Phase</i>	42
5.4.2	<i>Wasserphase</i>	45
5.5	Feststoffe.....	45
5.6	Gesamtmassenbilanz.....	50
5.7	Energiebetrachtung	50
5.8	Diskussion.....	51
6	Pyrolyse von PET in der Wirbelschicht	53
6.1	Versuchsdurchführung und Parameter	53
6.2	Gasbilanz	57
6.3	Flüssige Produkte.....	59
6.3.1	<i>Organische Phase</i>	59
6.3.2	<i>Wässrige Phase</i>	63
6.4	Feste Produkte	63
6.5	Gesamtmassenbilanz.....	66
6.6	Diskussion.....	68
7	Hydrolyse von PET in der Wirbelschicht	69
7.1	Versuchsdurchführung und Parameter	69
7.2	Temperaturverhalten der Hydrolyse von PET.....	74
7.2.1	<i>Organische Feststofffraktionen</i>	75
7.2.2	<i>Wasserphase</i>	77
7.2.3	<i>Gasphase</i>	78
7.2.4	<i>Organische Gesamtmassenbilanz</i>	80
7.3	Untersuchung realer Materialien bei 450 °C	82
7.3.1	<i>Feststofffraktionen</i>	82
7.3.2	<i>Wasserphase</i>	83
7.3.3	<i>Gasphase</i>	85
7.3.4	<i>Verbleib der Metalloxide in Versuch J1</i>	87
7.3.5	<i>Organische Gesamtmassenbilanz</i>	87
7.4	Ergebnisse der Wirbelschichthydrolyse von PET	89
8	Rückgewinnung von Terephthalsäure nach dem UnPET-Prozess	91
8.1	Gewinnung von Terephthalsäure aus Terephthalatlösungen.....	92
8.2	Rückgewinnung von Terephthalsäure aus einer Dinatriumterephthalatlösung.....	94
8.2.1	<i>Neutralisation mit Kohlendioxid</i>	94
8.2.2	<i>Gewinnung der Terephthalsäure aus dem Mononatriumterephthalat</i>	96

8.3	Rückgewinnung von Terephthalsäure aus einer Kaliumterephthalatlösung.....	96
8.3.1	<i>Neutralisation mit Kohlendioxid</i>	96
8.3.2	<i>Terephthalsäuregewinnung aus Monokaliumterephthalat</i>	99
8.4	Ergebnisse der Terephthalsäurerückgewinnung aus dem UnPET-Prozess	102
9	Vergleich der verschiedenen Methoden des chemischen Recyclings von PET	103
10	Experimenteller Teil	106
10.1	Pyrolyse- und Hydrolyseexperimente in Wirbelschichtreaktoren.....	106
10.1.1	<i>Versuchsvorbereitungen</i>	106
10.1.2	<i>Durchführung</i>	107
10.1.3	<i>Nachbereitung</i>	107
10.1.4	<i>Aufarbeitung der Pyrolyseprodukte</i>	108
10.1.5	<i>Aufarbeitung der Hydrolyseprodukte</i>	108
10.1.6	<i>Berechnung der mittleren Gasverweilzeit im Reaktor</i>	109
10.1.7	<i>Aufbau des Desublimators</i>	109
10.2	Durchführung der Rückgewinnung von Terephthalsäure aus dem UnPET-Prozess.	110
10.2.1	<i>Beschreibung der Neutralisationsanlage</i> :.....	110
10.2.2	<i>Terephthalsäuregewinnung aus dem Hydrogenterephthalat</i> :.....	111
10.3	Analysen von Edukt- und Produktfraktionen aus den Pyrolyse- und Hydrolyseversuchen.....	112
10.3.1	<i>Bestimmung des PET-Gehalts im Material von Versuch D1</i>	112
10.3.2	<i>Gaschromatographische Untersuchung der Produktfraktionen</i>	112
10.3.3	<i>HPLC-Untersuchung der Feststoffe</i>	118
10.3.4	<i>¹H-NMR-Untersuchung der Feststoffe aus der PET-Hydrolyse</i>	121
10.4	Analysen für die Versuche zum UnPET-Prozess.....	122
10.4.1	<i>Terephthalsäurebestimmung für den UnPET-Prozess</i>	122
10.4.2	<i>FT-IR-Spektroskopie</i>	123
10.4.3	<i>Kaliumbestimmung</i>	123
10.4.4	<i>Kohlendioxidbestimmung nach Bruchhausen</i>	123
10.5	Weitere analytische Methoden.....	123
10.5.1	<i>AAS-Untersuchungen</i>	123
10.5.2	<i>Bestimmung des Glühverlustes</i>	123
10.5.3	<i>Wasseranalyse nach Karl Fischer</i>	123
10.5.4	<i>pH-Wert</i>	124
10.5.5	<i>Elementaranalysen</i>	124
10.6	Durchführung der Pyro-GC-MS-Experimente.....	124
11	Literaturverzeichnis	126
12	Anhang	135

12.1	Gaschromatogramme der Gasphase: Beispiel Versuch OPTI (PMMA-Pyrolyse)....	135
12.2	Gaschromatogramme zur Pyrolyse von PMMA: Beispiel Versuch OPTI.....	136
12.3	Gaschromatogramme zur Pyrolyse von PET.....	137
12.4	Gaschromatogramme zur Hydrolyse von PET: Beispiel Versuch B2.....	139
12.5	H^1 -NMR-Spektren der Feststofffraktionen der Hydrolyse von PET	140
12.6	IR-Spektren der Produkte und Zwischenprodukte aus dem UnPET-Prozess	141
12.7	Pyro-GC-MS-Läufe.....	146
12.8	Sicherheitsdaten.....	147

1 Abstract

Different processes for chemical recycling of poly(ethylene terephthalate) (PET) and the pyrolysis of aluminium hydroxide filled poly(methyl methacrylate) (PMMA) were investigated in this thesis. The main focus was the use of the Hamburg fluidized bed process at temperatures between 400 °C and 730 °C.

1.1 Monomer Recovery from Aluminium Hydroxide filled PMMA by Pyrolysis

The aim was to optimise the yield of methyl methacrylate by the pyrolysis of PMMA. It was known, that experimental parameters that lead to a high yield at unfilled PMMA resulted in just 53 % of this material. The yield was increased to 69 % by reducing the input from 2.9 kg/h to 1.5 kg/h at a temperature of 450 °C, and to 75 % when reducing the temperature from 450 °C to 400 °C at a high input rate. Reducing the residence time of the gas in the reactor from 3.2 s to 1.6 s, however, lead just to a small increase of the yield to 57 %.

Due to these results, an optimisation experiment was carried out at a temperature of 400 °C and an input rate of 1.5 kg/h. The residence time of the gas was 3.7 s. The result was an 80 % methyl methacrylate yield.

Most of the aluminium hydroxide was converted into aluminium oxide and water. The water provided an optimal basis for the partial saponification of the methyl methacrylate. Catalytic effects of aluminium hydroxide and aluminium oxide can not be ruled out.

Therefore, particularly methacrylic acid (2 % to 11 % of all organic components) and methanol (2 % to 9 %) were found as byproducts. The percentage of gas was low (2 % to 8 %). The main components of the gas were carbon oxides.

1.2 Pyrolysis of PET in the Fluidized Bed Reactor

Two materials with different fillers, above all transition metal oxides, were used as input materials. Both materials were pyrolysed at temperatures of 630 °C and 730 °C. Almost all products were gases and solids. The oil ratio in the organic mass balance was between 0 % and 15 %, whereas at a temperature of 730 °C it was larger than at 630 °C.

The gas ratio in the organic mass balance was constant between 40 % and 50 % in all experiments. The main part was formed by carbon oxides.

The other major-fraction was formed by solids. Above all, the organic residues in the reactor were strongly increasing with the temperature. Just 14 % of organic residues were found in the reactor at a temperature of 630 °C, but 40 % at 730 °C. 10 % benzoic acid were found at 630 °C. At 730 °C the amount of benzoic acid was less than 1 %.

Other products with an amount between 1 % and 5 % were water, methane, benzene, acetophenone and p-acetylbenzoic acid.

The products obtained, offer no realistic possibility to make economical use of them.

1.3 Hydrolysis of PET in the Fluidized Bed Reactor

The hydrolysis of PET is the reverse reaction of the direct esterification of terephthalic acid and ethylene glycol. By this means the recovery of monomers is possible. These experiments showed, that 60 % to 72 % of terephthalic acid were recovered from virgin PET within a temperature range between 400 °C and 500 °C. Another 15 % to 22 % terephthalic acid remained in oligomers. The highest yield of terephthalic acid was found at 450 °C with 72 %. When real materials were used, still 60 % to 69 % of terephthalic acid were found at 450 °C. There was also a catalytic effect of transition metal oxides which reduced the part of the terephthalic acid in the oligomer down to 5 %.

The yield of ethylene glycol was less than 10 %. Most of ethylene glycol was oxidized by water to carbon oxides and hydrogen. Other decomposition products were acetaldehyde and ethene.

It was necessary to construct a desublimator for separating the terephthalic acid. Therewith it was possible to remove up to 50 % of the solids from the gasstream. This way blocking of the separation equipment was avoided.

This process is suitable for recovery of terephthalic acid. Most of the ethylene glycol, however, is lost by oxidation and decomposition. The use of atmospheric pressure is one of the advantages of this process, but a large amount of steam is needed. Therefore high energy costs are expected.

1.4 Recovery of Terephthalic Acid from the UnPET-Process

In the UnPET-Process dialkali terephthalate high solids are formed by PET and alkali hydroxides. From that monoalkali terephthalates can be obtained by neutralising with carbon dioxide. The precipitate received was treated with hot water, so dialkali terephthalate went into solution and terephthalic acid remained as precipitate.

It was necessary to use a CO₂-pressure of 1.0 MPa to precipitate more than 70 % of the terephthalic acid as monosodium terephthalate. Similar results were obtained with a CO₂-pressure between 0.2 MPa and 0.4 MPa by using the dipotassium terephthalate.

The amount of the alkali ions in the remaining residue at the following recovery of the terephthalic acid depended on the ratio between the mass of monoalkali terephthalate used and water, as well as the filtration temperature. The lowest amount of alkali ions was found at small masses of monoalkali terephthalate and a high filtration temperature of 95 °C.

It is possible to get both, the terephthalic acid and the ethylene glycol from the UnPET-Process. However, for the accumulated salts, an elaborate refurbishment process has to be accepted.

2 Zusammenfassung

In dieser Arbeit wurden verschiedene Verfahren zum chemischen Recycling von Polyethylenterephthalat (PET) und die Pyrolyse von Aluminiumhydroxid-gefülltem Polymethylmethacrylat (PMMA) untersucht. Dabei lag der Schwerpunkt auf der Verwendung des Hamburger Wirbelschichtverfahrens bei Temperaturen zwischen 400 °C und 730 °C.

2.1 Monomerenrückgewinnung aus mit Aluminiumhydroxid gefülltem PMMA durch Pyrolyse

Ziel war die Optimierung der Methylmethacrylatausbeute bei der Pyrolyse von PMMA. Bekannt war, dass die Versuchsparameter, die bei unverfülltem PMMA zu hohen Ausbeuten führten, bei diesem Material nur eine Ausbeute von 53 % lieferten. Bei einer Reduzierung des Eintrags von 2,9 kg/h auf 1,5 kg/h bei einer Temperatur von 450 °C ließ sich die Ausbeute auf 69 % steigern. Wurde dagegen die ursprüngliche Temperatur von 450 °C auf 400 °C gesenkt, konnte die Ausbeute sogar auf 75 % gesteigert werden. Die Reduzierung der Gasverweilzeit im Reaktor von 3,2 s auf 1,6 s führte dagegen nur zu einer geringen Ausbeutesteigerung auf 57 %.

Ein Optimierungsversuch wurde daher bei einer Temperatur von 400 °C und einem Eintrag von 1,5 kg/h durchgeführt. Die Verweilzeit lag bei 3,7 s. Dabei wurde eine Methylmethacrylatausbeute von 80 % erzielt.

Das Aluminiumhydroxid wurde unter Wasserabspaltung zum größten Teil zu Aluminiumoxid umgesetzt. Das Wasser war die treibende Kraft bei der Spaltung des Methylmethacrylats in Methacrylsäure und Methanol. Eine katalytische Wirkung des Aluminiumhydroxids oder des Aluminiumoxids kann nicht ausgeschlossen werden.

Als Nebenprodukte wurden daher vor allem Methacrylsäure mit einem Anteil an der Gesamtorganik zwischen 2 % und 11 %, sowie Methanol mit einem Anteil zwischen 2 % und 9 % erhalten. Der Anteil der Gase war gering und lag zwischen 2 % und 8 %. Den überwiegenden Anteil bildeten dabei die Kohlenoxide.

2.2 Pyrolyse von PET in der Wirbelschicht

Als Einsatzgut dienten bei der Pyrolyse von PET zwei Materialien mit verschiedenen Füllstoffen, die überwiegend aus Übergangsmetalloxiden bestanden. Die Pyrolyse wurde jeweils bei einer Temperatur von 630 °C und 730 °C durchgeführt. Dabei überwogen die Gasfraktion und

die Feststofffraktion. Der Ölanteil an der Gesamtorganik lag zwischen 0 % und 15 %, wobei bei 730 °C der Ölanteil größer war als bei 630 °C.

40 % bis 50 % der Gesamtorganik wurde durch Gase gebildet. Ein Großteil entfiel dabei auf die Kohlenoxide.

Die zweite große Fraktion bildeten die Feststoffe. Vor allem die organischen Rückstände im Reaktor nahmen mit der Temperatur stark zu. Fanden sich bei 630 °C nur 14 % der organischen Produkte im Reaktor so waren es bei 730 °C etwa 40 %. Bei 630 °C wurden etwa 10 % Benzoesäure gefunden. Bei 730 °C lag der Anteil der Benzoesäure dagegen unter 1 %.

Andere Produkte mit einem Anteil zwischen 1 % und 5 % waren Wasser, Methan, Benzol, Acetophenon und p-Acetylbenzoesäure.

Das hierbei erhaltene Produktspektrum bietet kaum Möglichkeit zu einer wirtschaftlichen Nutzung.

2.3 Hydrolyse von PET in der Wirbelschicht

Die Hydrolyse von PET ist die Umkehrreaktion der Direktveresterung von Terephthalsäure und Ethylenglycol. Auf diese Weise ist eine Rückgewinnung von Monomeren möglich. In den hier durchgeführten Versuchen konnte gezeigt werden, dass aus fabrikneuem PET bei Temperaturen zwischen 400 °C und 500 °C 60 % bis 72 % der im PET enthaltenen Terephthalsäure zurückerhalten werden konnten. Weitere 15 % bis 22 % sind in Oligomeren gebunden. Das beste Ergebnis für die Terephthalsäurerückgewinnung wurde mit 71 % bei 450 °C erreicht. Bei einem Einsatz von realen Materialien bei 450 °C reduzierte sich die Ausbeute an Terephthalsäure auf 60 % bis 69 %. Dabei zeigte sich der katalytische Einfluss von Übergangsmetalloxiden, durch den der Anteil der in den Oligomeren gebundenen Terephthalsäure auf 5 % reduziert wurde.

Die Ausbeute an Ethylenglycol betrug weniger als 10 %. Ein Großteil wurde durch die Oxidation mit Wasser zu Kohlenoxiden und Wasserstoff abgebaut. Weitere Abbauprodukte des Ethylenglycols waren Acetaldehyd und Ethen.

Zur Abscheidung der Terephthalsäure wurde der Bau eines Desublimators notwendig. Mit Hilfe des Desublimators konnten bis zu 50 % der Feststoffe aus dem Gasstrom entfernt und somit ein Verstopfen der Anlage verhindert werden.

Dieses Verfahren eignet sich zur Rückgewinnung von Terephthalsäure. Das Ethylenglycol geht jedoch zum größten Teil durch Oxidation und Zersetzung verloren. Günstig wirkt sich dabei aus, dass dieses Verfahren bei Normaldruck arbeitet. Durch den großen Bedarf an Wasserdampf ist es recht energieintensiv.

2.4 Rückgewinnung von Terephthalsäure nach dem UnPET-Prozess

Nach der Umsetzung von PET mit Alkalihydroxiden wird im UnPET-Prozess ein Dialkaliterephthalatreicher Feststoff erhalten. Aus diesem kann durch Neutralisation mit Kohlendioxid in einem ersten Schritt das Monoalkaliterephthalat gefällt werden. Beim anschließenden Suspendieren in heißem Wasser geht Dialkaliterephthalat in Lösung und Terephthalsäure bleibt als Niederschlag zurück.

Es konnte gezeigt werden, dass beim Einsatz des Dinatriumterephthalats ein CO₂-Druck von 1,0 MPa benötigt wird, um mehr als 70 % der enthaltenen Terephthalsäure als Mononatriumterephthalat zu fällen. Beim Dikaliumterephthalat führte ein Druck zwischen 0,2 MPa und 0,4 MPa zu einem vergleichbaren Ergebnis.

Bei der anschließenden Gewinnung der Terephthalsäure war der Alkaligehalt des zurückbleibenden Niederschlags von dem Verhältnis zwischen eingesetztem Monoalkaliterephthalat und Wasser, sowie der Filtrationstemperatur abhängig. Die niedrigsten Alkaligehalte im Niederschlag wurden bei einem geringen Einsatz von Monoalkaliterephthalat und einer hohen Filtrationstemperatur von 95 °C erreicht.

Durch den UnPET-Prozess können sowohl Terephthalsäure, als auch Ethylenglycol zurückgewonnen werden. Es muss jedoch ein aufwendiger Aufarbeitungsprozess des anfallenden Salzes in Kauf genommen werden.

3 Allgemeiner Teil

Kunststoffe sind aus dem heutigen Leben nicht mehr wegzudenken. Seit Beginn der Entwicklung von Massenkunststoffen Anfang der zwanziger Jahre des letzten Jahrhunderts haben sie nahezu alle Bereiche unseres Lebens erobert.

Weltweit wurden 2001 181 Mt Kunststoff produziert [VKE 2002]. Da ein Großteil der Kunststoffe nicht biologisch abbaubar ist, stellt ihr Verbleib nach der Verwendung ein Problem dar. In Deutschland stand 2001 einem Kunststoffverbrauch von 10,3 Mt ein Kunststoffabfallaufkommen von 3,9 Mt entgegen. Da es auf längere Sicht nicht möglich ist, solche Mengen Kunststoffabfall zu deponieren, sowie vorhandene Ressourcen zu schonen, wurden in den letzten Jahren eine Reihe neuer Gesetze erlassen und ältere verschärft.

Eine rechtliche Grundlage für den Umgang mit häuslichen Abfallstoffen bildet die europäische Verpackungsrichtlinie [94/62/EG]. In dieser Richtlinie wurden drei Prinzipien festgeschrieben, die von den Mitgliedstaaten der EU in nationales Recht umgesetzt werden mussten:

- Abfallvermeidung
- Wiederverwendung von Verpackungen
- stoffliche oder andere Formen der Verwertung von Abfällen

Die Prinzipien der europäischen Verpackungsrichtlinie wurden in das Kreislaufwirtschafts- und Abfallgesetz [KrW-/AbfG] 1996 aufgenommen und auf die meisten Abfallarten ausgedehnt. Es wurde in der TASI [TASI] festgeschrieben, dass nur behandelte Stoffe deponiert werden dürfen. Damit wurde unter anderem festgelegt, dass zur Deponierung vorgesehene Stoffe einen maximalen Glühverlust von 5 % besitzen dürfen. Kunststoffabfälle können somit nicht mehr deponiert werden, da sie in keinem Fall die Bedingungen für eine Deponierung erfüllen. Für die TASI gelten Übergangsfristen bis 2005.

Als Ziel wurde in der Europäischen Verpackungsrichtlinie und dem KrW-/AbfG die Verwertung von 50 % bis 65 % der gebrauchten Verpackungen festgeschrieben. Als Grundlage zur Umsetzung dient in Deutschland die Verpackungsverordnung [VerpackV 1998]. Die VerpackV bildet die Grundlage für die Sammlung des Dualen Systems Deutschlands, das jedoch in der Verantwortung von Industrie und Verbänden liegt.

Diese Überlegungen und Richtlinien erfordern neue Entsorgungskonzepte, die auf dem werkstofflichen und rohstofflichen Recycling, sowie der thermischen Nutzung von Abfallstoffen basieren.

3.1 Polyethylenterephthalat und seine Anwendungsgebiete

Der weltweite Verbrauch an Polyethylenterephthalat (PET) lag im Jahr 2000 bei 29,0 Mt. Dabei entfallen etwa zwei Drittel des Verbrauchs auf Fasern und ein weiteres Viertel auf PET-Verformlinge, die zum größten Teil in der Flaschenproduktion eingesetzt werden (Tab. 3-1). Die übrigen 10 % dienen zur Produktion von Folien und für sonstige Anwendungen [Johnson].

Tab. 3-1: Verbrauch von PET weltweit nach Anwendungsgebieten (Stand 2000) [Johnson]. Die Wachstumsraten beziehen sich auf das jährliche Wachstum zwischen 2000 und 2005.

Anwendung	Verbrauch [kt]	Verbrauchsanteil [%]	Wachstumsrate [%]
Stapelfasern	8200	28,3	5 bis 7
Filamentfasern	10800	37,2	7 bis 9
PET-Verformlinge	7000	24,1	8 bis 10
PET-Folien	1500	5,2	3 bis 5
Sonstige	1500	5,2	-
Insgesamt	29000	100	8 bis 10

3.1.1 Fasern

2001 wurden 59 % der weltweit verwendeten Fasern synthetisch hergestellt oder verändert. Unter diesen Fasern spielt PET die größte Rolle (Abb. 3-1). 36 % der in Europa verbrauchten Fasern waren 2001 aus PET [CIRFS]. Dabei werden zwei verschiedene Arten von Fasern unterschieden: Stapelfasern, die nach der Produktion geschnitten werden, und Filamentfasern, die Endlosfasern bilden. Dabei werden PET-Fasern zum Beispiel für Kleidung, Teppiche, Polsterbezüge, Reifencords, Sicherheitsgurte und Zeltbahnen verwendet. Die Vorteile der PET-Faser liegen in der Formbeständigkeit gegenüber mechanischer und thermischer Belastung und ihrer Pflegeleichtigkeit [Sattler].

Der Molmassenbereich in PET-Fasern reicht von 10000 g/mol bei Low-Pilling Fasern bis zu 42000 g/mol für Reifencord. Dabei gehorcht die Molmasse der Flory-Verteilung für Polykondensate [Flory]. Für industriell erzeugte Produkte wird die Molmasse jedoch nur selten angegeben. Statt dessen wird zur Produktspezifikation die intrinsische Viskosität (Staudinger-Index) verwendet. In Tab. 3-2 sind einige Mark-Houwink-Konstanten für PET in verschiedenen Lösemitteln angegeben.

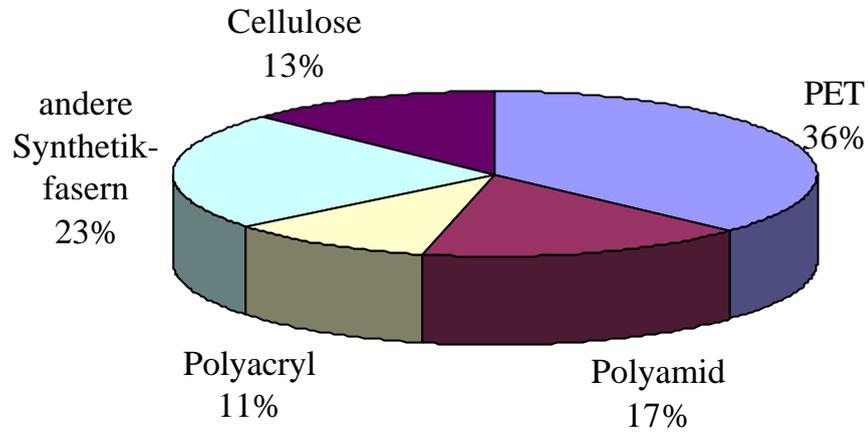


Abb. 3-1: Europäischer Verbrauch an synthetischen und halbsynthetischen Fasern. Der Gesamtverbrauch betrug 2001 55,4 Mt [CIRFS]

Tab. 3-2: Mark-Houwink-Konstanten für PET bei verschiedenen Lösemitteln. Über die Formel

$$\lg[h] = K + a \lg M \quad \text{Gl. 3-1}$$

kann aus der intrinsischen Viskosität (Staudinger-Index) $[h]$ mit Hilfe der Konstanten K und a die molare Masse M bestimmt werden.

Lösemittel	K	a	Methode
Phenol/Tetrachlorethan 1:1, 20 °C	0,0755	0,685	Endgruppenbestimmung (M_n) [Koepp]
Phenol/Tetrachlorethan 3:2, 25 °C	0,0468	0,68	Lichtstreuung (M_w) [Moore]
2-Chlorphenol, 25 °C	0,030	0,74	Endgruppenbestimmung (M_n) [Meyerhoff]
2-Chlorphenol, 25 °C	0,0425	0,69	Sedimentationsdiffusion, (M_w) [Meyerhoff]
Phenol/1,2-Dichlorbenzol 1:1, 25 °C	0,0469	0,68	Lichtstreuung (M_w) [Horbach]

Das amorphe PET (APET, PET-A) besitzt eine Glasübergangstemperatur von etwa 68 °C. Die Glasübergangstemperatur nimmt mit steigender Kristallinität zu, bis bei kristallinem PET (CPET, PET-C) eine Temperatur von 100 °C erreicht wird. Dabei wirkt sich eine hohe Glasübergangstemperatur nachteilig beim Färben der Fasern aus, da Farbstoffe nur in amorphe Teile des Polymers diffundieren können [Sattler].

Eine weitere Problematik bei der Verarbeitung ist die Wasseraufnahmefähigkeit des PET. Bei einer Temperatur von 20 °C und einer Luftfeuchtigkeit von 65 % kann PET 0,4 % Wasser aufnehmen. Da das Verspinnen des Materials in der Schmelze bei einer Temperatur zwischen 270 °C und 310 °C stattfindet, führt Wasser zu einem hydrolytischen Abbau der Ketten. Aus diesem Grund muss das PET vorsichtig auf einen Wassergehalt von weniger als 0,01 % getrocknet werden [ES 2,007,494].

3.1.2 Verpackungsmaterialien

1999 betrug der Bedarf an Verpackungsmaterialien aus PET in Europa 1,42 Mt [Oberhuber]. Mehr als 85 % entfielen dabei auf Getränkeflaschen. Der Rest verteilte sich auf Folien und andere Verpackungsformen. Dabei wurden biaxial orientierte Weich-PET-Folien (BOPET) nicht berücksichtigt.

Kunststoffflaschen haben sich in den letzten Jahren zu einer immer stärkeren Konkurrenz zur herkömmlichen Glasflasche entwickelt. Den größten Marktanteil mit mehr als 50 % hält dabei APET. Daneben werden auch PE-HD und PVC verwendet [VKE 1998].

PET-Flaschen zeichnen sich dabei gegenüber Glasflaschen durch ein weitaus geringeres Gewicht aus. Die Vorteile gegenüber anderen Kunststoffflaschen liegen in den besseren Barriereigenschaften gegenüber Gasen, insbesondere Kohlendioxid und Sauerstoff. Die Barriereigenschaften des PET konnten so weit verbessert werden, dass das Abfüllen von kohlen-säurehaltigen Softdrinks und Bier in 0,5 l-Flaschen möglich wurde.

In geringem Maße wird auch Polyethylenaphthenat (PEN) als Flaschenmaterial eingesetzt. Es ist wärmebeständiger als PET und besitzt noch bessere Barriereigenschaften. Nachteilig wirkt sich der höhere Preis von PEN gegenüber PET aus.

Tab. 3-3: Beschichtungstechnologien für PET [Oberhuber]

Anforderung	Alu-Schicht	SiO _x /AlO _x -Schicht	CH _x -Schicht
O ₂ -Barriere	sehr hoch	hoch	hoch
CO ₂ -Barriere	sehr hoch	mittel (polar)	hoch (polar)
Flexibilität	sehr hoch	niedrig, spröde	mittel
Transparenz	keine	ja	ja
Sterilisierbarkeit	ja	nein	Zielsetzung

Für die Herstellung von Folien werden BOPET, APET und CPET eingesetzt. BOPET-Folien zeichnen sich durch besonders gute Barriereigenschaften aus. Die Barriereigenschaften können durch die Beschichtung mit Aluminiumoxid [Deng] oder Siliciumdioxid [Inagaki] noch weiter verbessert werden (Tab. 3-3). Aufgrund ihrer guten Bedruckbarkeit und hohen Transparenz werden diese Folien vor allem zu Kaschierzwecken eingesetzt. APET-Folien dienen dagegen zur Herstellung von Blisterverpackungen, während CPET-Folien im Bereich des Fast-Foods als mikrowellenfeste Speiseschalen Verwendung finden.

Wie bei der Herstellung von Fasern muss auch hier bei der Verarbeitung von PET auf den Feuchtigkeitsgehalt des Materials geachtet werden. Allerdings wurden in letzter Zeit auch Verfahren entwickelt, um ungetrocknetes PET verarbeiten zu können [DE 44 47 703].

3.2 Ausgangsstoffe für die PET-Herstellung

Es werden grundsätzlich zwei Wege der PET-Herstellung unterschieden. Bei dem Umesterungsverfahren dient Dimethylterephthalat als Ausgangsstoff, während bei der Direktveresterung die Terephthalsäure direkt umgesetzt wird. In beiden Fällen wird Ethylenglycol als zweite Komponente verwendet. Einige physikalische Daten der Ausgangsstoffe sind in Tab. 3-4 angegeben.

Da es sich bei der Polykondensation um eine Stufenreaktion handelt, führen erst sehr hohe Umsätze zu ausreichend großen Molekulargewichten. Um einen vorzeitigen Abbruch des Kettenwachstums, zum Beispiel durch monofunktionelle Monomere, zu verhindern, werden besonders hohe Anforderungen an die Reinheit der Edukte gestellt.

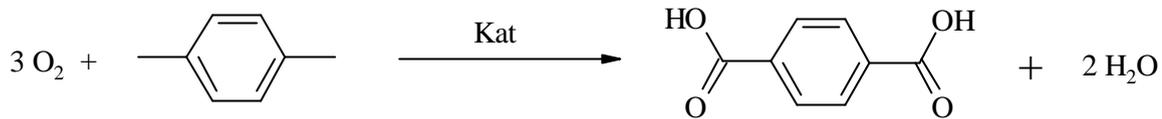
Tab. 3-4: Physikalische Daten von Terephthalsäure (H₂TA), Dimethylterephthalat (DMT) [Park] und Ethylenglycol (EG) [Rebsdät]

Eigenschaft	H₂TA	DMT	EG
Schmelzpunkt [°C]	-	140,65	-13,00
Siedepunkt [°C]	-	284	197,60
Sublimationspunkt [°C]	404	-	-
Verdampfungsenthalpie [kJ/mol]	-	57,3	52,24
Sublimationsenthalpie [kJ/mol]	142	-	-
Verbrennungsenthalpie bei 25 °C [MJ/mol]	-3,198	-4,685	-1,184

3.2.1 Terephthalsäure

Die gesamte großtechnisch hergestellte Terephthalsäure wird heute durch die kontinuierliche Oxidation von p-Xylol mit Luftsauerstoff in Anwesenheit von Kobalt und Mangankatalysatoren produziert. Die Reaktion wird gewöhnlich in Essigsäure als Lösemittel durchgeführt.

Ein typisches Beispiel für die Terephthalsäureproduktion ist ein von ICI [US 5,563,293]



Formel 3-1

und DuPont [US 5,877,346] entwickelter Prozess (Abb. 3-2). Luftsauerstoff oxidiert p-Xylol in Essigsäure bei einem Druck zwischen 0,5 MPa und 3 MPa und einer Temperatur zwischen 150 °C und 250 °C in einem kontinuierlichen Rührkessel (A).

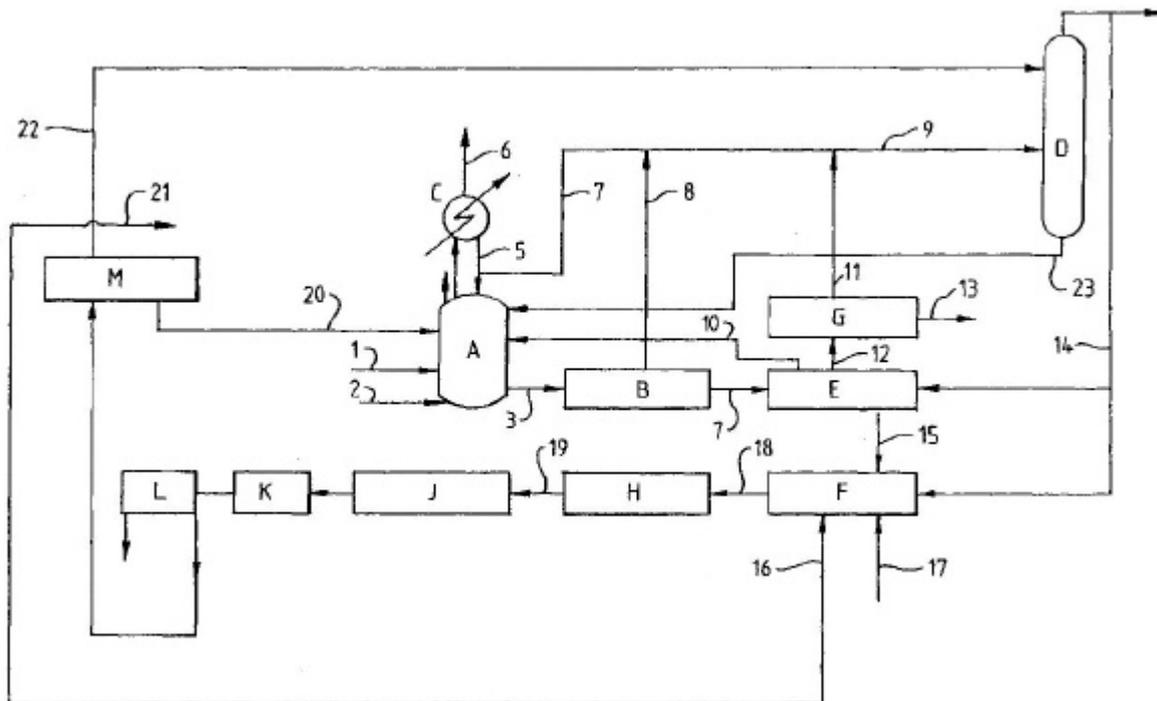


Abb. 3-2: Terephthalsäureherstellung (Oxidation von p-Xylol mit Luftsauerstoff): A Reaktor, B Kristallisationseinheit, C Kondensator, D Destillationskolonne, E Filter, F Rührkessel zur Mischung von Terephthalsäure und Wasser, G Verdampfer, H Heizkessel, J Reduktionseinheit, K Kristallisationseinheit, L Trockner, M Wasser-rückgewinnung 1 Luft, 2 p-Xylol und Katalysatoren in Essigsäure, 3 7 Reaktions-gemisch, 4 8 11 13 Essigsäure- und Wasserdampf, 5 7 Kondensat, 10 12 Mutter-lauge, 14 16 17 22 Wasserdampf, 15 technische Terephthalsäure, 18 Terephthalsäu-reaufschlämmung, 19 Terephthalsäurelösung, 20 Wasser [US 5,563,293], [US 5,877,346].

Tab. 3-5: Grenzwerte für „polymer grade“ Terephthalsäure [Brüggling]

Säurewert [mg KOH/g]	675±2
max. Aschegehalt [ppm]	15
max. Gesamtmetallgehalt (AAS) [ppm]	10
max. Fe-Gehalt [ppm]	2
max. Co-, Mo-, Ni-, Ti-, Mg-Gehalt [ppm]	1
max. Ca-, Al-, Na-, K-Gehalt [ppm]	2
max. 4-Carboxybenzaldehydgehalt [ppm]	25
max. Wassergehalt (Karl Fischer) [%]	0,5
max. Farbe in 5 % Dimethylformamid [APHA]	10

Als Katalysatoren dienen dabei Kobalt-, Mangan- und Bromionen. Die Temperatur der exothermen Reaktion wird über den Siedepunkt des Reaktionsgemisches kontrolliert. Das entstehende Wasser wird nach der Kondensation im Kondensator (C) über der Destillationskolonne (D) abgetrennt. Das Reaktionsgemisch wird kontinuierlich in die Kristallisationseinheit (B) gefördert. Hier wird die Temperatur auf 75 °C bis 120 °C gesenkt. Dabei fällt die Terephthalsäure aus und wird abfiltriert (E). Die Mutterlauge wird zurück in den Reaktor (A) und in die Destillationskolonne (D) geführt. Die Terephthalsäure besitzt an diesem Punkt bereits eine Reinheit von mehr als 99 % und wird als technische Terephthalsäure bezeichnet.

Im nächsten Schritt wird die Terephthalsäure mit Wasser aufgeschlämmt (F) und bei einer Temperatur von 250 °C bis 350 °C unter Druck gelöst (H). Dabei entsteht eine 20 % bis 50 %ige Terephthalsäurelösung. Im Reaktor (J) werden dann Verunreinigungen, in erster Linie 4-Carboxybenzaldehyd, an einem Festbettplattadiumkatalysator mit Wasserstoff reduziert. Die Terephthalsäure wird durch Abkühlen erneut kristallisiert (K), gewaschen und getrocknet (L). Dabei werden zwei Terephthalsäurefraktionen erhalten. Das zwischen 100 °C und 250 °C erhaltene Produkt ist zur Herstellung von Polyestern geeignet. Die zwischen 15 °C und 100 °C kristallisierte Terephthalsäure besitzt eine geringere Reinheit und kann bei Bedarf in den Prozess zurückgeführt werden (F). Reinheitskriterien sind in Tab. 3-5 aufgeführt.

3.2.2 Dimethylterephthalat

Der bedeutendste Prozess zur Herstellung von „polymer grade“ Dimethylterephthalat ist der Hercules/Dynamit Nobel Prozess [DE 10 70 615], [US 4,820,862]. Wie der Terephthalsäureprozess geht auch dieser von p-Xylol als Ausgangssubstanz aus. Wiederum wird im ersten Schritt p-Xylol kontinuierlich mit Luftsauerstoff unter der Verwendung von Kobalt- und Mangankatalysatoren oxidiert (Abb. 3-3). Die Reaktion findet bei einer Temperatur zwischen 140 °C und 180 °C und einem Druck von 500 kPa bis 800 kPa statt. Dabei wird Terephthalsäure und 4-Methylbenzoesäure erhalten. Die Reaktionsenthalpie wird durch die Verdamp-

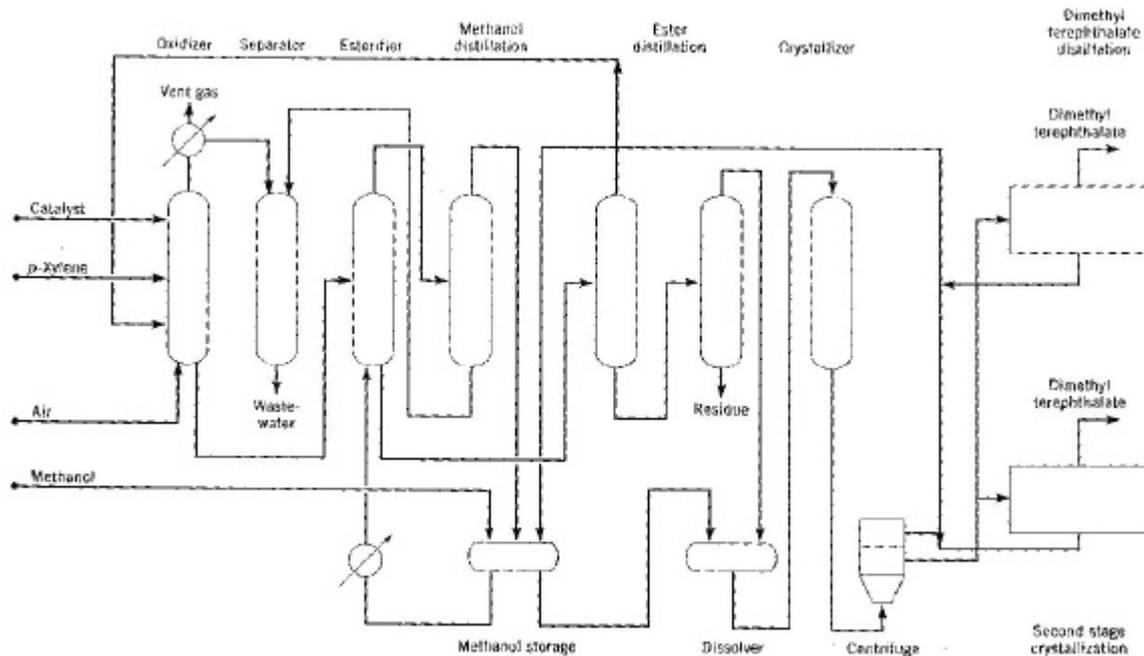


Abb. 3-3: Dynamit Nobel Prozess zur Herstellung von Dimethylterephthalat [Park].

fung des entstehenden Wassers und des p-Xylols abgeführt. Das Wasser wird nach der Kondensation entfernt, während das p-Xylol zurück in den Reaktor geführt wird.

In einem zweiten Schritt wird dem Reaktionsgemisch nach der Oxidation in einem Veresterungsreaktor Methanol zugefügt. Dabei werden Dimethylterephthalat und Methyl-4-methylbenzoat erhalten. Die Reaktion findet unkatalysiert bei einer Temperatur von bis zu 250 °C und einem Druck von 2,5 MPa statt. Anschließend wird das Methanol in der Methanolrückgewinnungskolonnen abdestilliert. In einer Rohesterkolonne werden das Dimethylterephthalat und das Methyl-4-methylbenzoat voneinander getrennt. Das Methyl-4-methylbenzoat wird zurück in den Oxidationsreaktor gefördert. Das Dimethyl-

Tab. 3-6: Grenzwerte für „polymer grade“ Dimethylterephthalat [Brüggling]

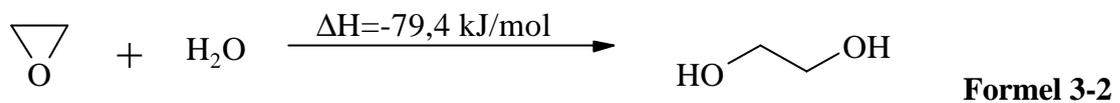
Mindestreinheit (GC-Analyse) [%]	99,9
min. Schmelzpunkt [°C]	140,63
Verseifungswert [mg KOH/g]	577,8
max. Säurewert [mg KOH/g]	0,03
max. Säurewert nach 4 h bei 175 °C [mg KOH/g]	0,06
max. Farbe der Schmelze nach 24 h bei 170 °C [Hazen-Nummer]	10
max. Farbe in H ₂ SO ₄ [APHA]	10
max. Fe-Gehalt (Röntgenfluoreszenz) [ppm]	1
max. Nitro- und Nitrosogruppen [ppm]	0

terephthalat wird nochmals destilliert, dann in Methanol gelöst und kristallisiert. Das dabei erhaltene Produkt entspricht der für die Polyesterproduktion benötigten Qualität [Park].

Ein anderer Weg der Dimethylterephthalatherstellung ist die Veresterung von Terephthalsäure mit Methanol bei einer Temperatur zwischen 250 °C und 300 °C [Park]. Dimethylterephthalat kann auch durch Methanolyse von PET gewonnen werden [Klein]. Grenzwerte für „polymer grade“ Dimethylterephthalat sind in Tab. 3-6 angegeben.

3.2.3 Ethylenglycol

Ethylenglycol wird heute ausschließlich durch die Hydrolyse von Ethylenoxid hergestellt [Rebsdats] (Abb. 3-4):



Die Reaktion findet bei 200 °C ohne Katalysator statt. Da Ethylenoxid schneller mit Ethylenglycol reagiert als mit Wasser, wird bei einem 20fachen Wasserüberschuss gearbeitet. Auf diese Weise kann eine Ethylenglycolausbeute von 90 % erreicht werden. Daneben werden 10 % Oligomere erhalten.

Die Produktion von Oligomeren kann reduziert werden, wenn das Ethylenoxid vor der Hydrolyse mit Kohlendioxid umgesetzt wird [US 4,400,559] (Abb. 3-5). Dazu wird in einem ersten Schritt das Ethylenoxid mit überkritischem Kohlendioxid aus dem Gasstrom extrahiert, um das Ethylenoxid von Wasser zu trennen. Die Carbonisation findet dann bei einer Temperatur von 90 °C statt. Dabei werden organische Ammonium- oder Phosphoniumhalogenide als Katalysatoren eingesetzt. Die Hydrolyse wird bei einer Temperatur von 150 °C und einem Druck von 630 kPa ohne Katalysatoren durchgeführt. Es werden Ethylenglycolausbeuten von

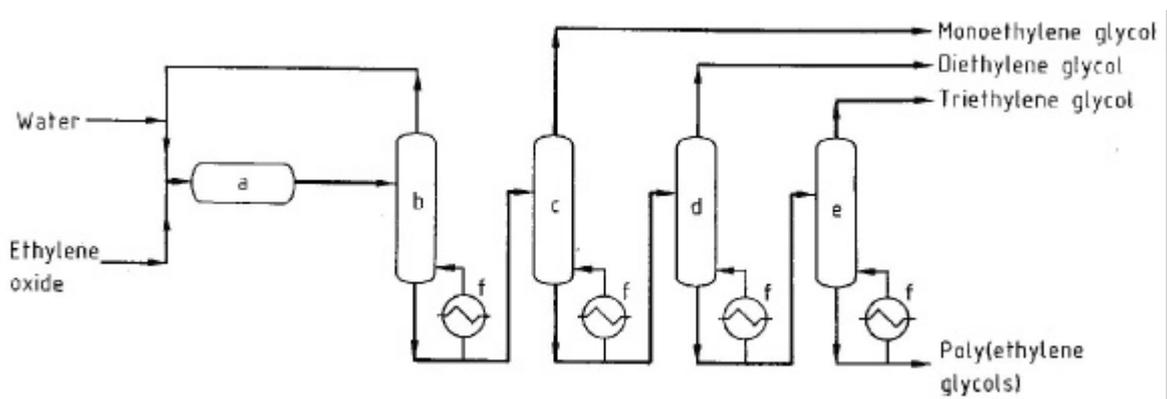


Abb. 3-4: Produktion von Ethylenglycol [Rebsdats]. a)Reaktor, b- e) Destillationskolonnen, f) Wärmetauscher

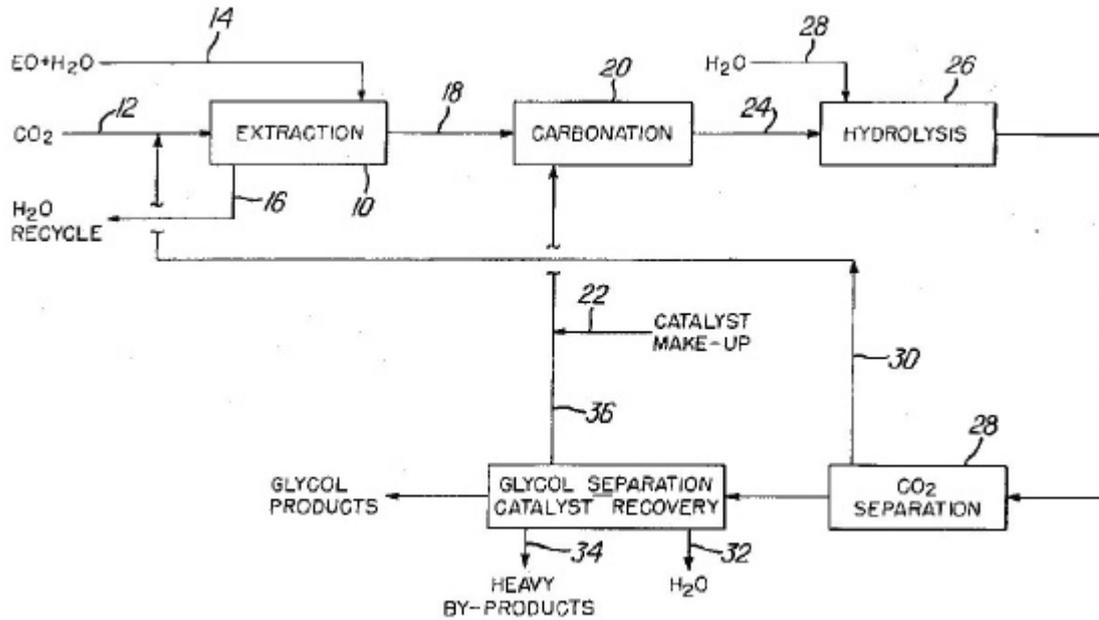


Abb. 3-5: Herstellung von Ethylenglycol über Ethylenglycolcarbonat [US 4,400,559]

95 % erhalten. Es entstehen dabei bis zu 5 % Diethylenglycol als Nebenprodukt.

Grenzwerte für „polymer grade“ Ethylenglycol sind in Tab. 3-7 angegeben.

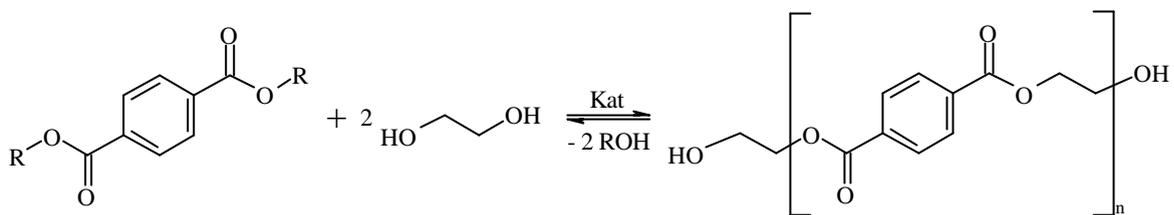
Tab. 3-7: Grenzwerte für „polymer grade“ Ethylenglycol [Brüggling]

Relative Dichte d_{20}^{20}	1,1151 - 1,1156
Siedepunkt [°C]	196 - 200
Schmelzpunkt [°C]	-13 - -11
max. Säuregehalt als Essigsäure [%]	0,005
max. Eisengehalt [ppm]	0,07
Chlorverbindungen	keine
max. Diethylenglycolgehalt [%]	0,08
max. Wassergehalt [%]	0,08
max. Veraschrungsrückstand [g/100ml]	0,005
max. Acetaldehydanteil [ppm]	30
max. Farbe nach 24 h bei 170 °C [Hazenzahl]	10
UV-Transparenz bei 220 nm [%]	70
UV-Transparenz bei 275 nm [%]	90
UV-Transparenz bei 350 nm [%]	95

3.3 Produktionswege für Polyethylterephthalat

Bei der Herstellung von PET werden grundsätzlich zwei verschiedene Wege beschrrieben. Bei der Umesterung wird Dimethylterephthalat als Ausgangskomponente verwendet, während bei der Direktveresterung von Terephthalsäure ausgegangen wird. Die Direktveresterung ist der Umesterung aus technischer Sicht überlegen. Jedoch scheiterte ihre Einführung lange Zeit an den hohen Reinheitsanforderungen an die Terephthalsäure. Neue Anlagen arbeiten heute jedoch nur noch nach der Direktveresterung.

Beide Produktionsverfahren arbeiten in zweistufigen Prozessen. Der erste Schritt führt zur Bildung von Bis-(2-hydroxyethyl)-terephthalat (BHET) und oligomeren Verbindungen mit Molmassen von bis zu 2000 g/mol:



R=H (Terephthalsäure), CH₃ (Dimethylterephthalat), n<10

Formel 3-3

Als Katalysatoren werden eine Vielzahl von schwach basischen Metallsalzen, wie Calcium-, Zink- oder Magnesiumacetat verwendet [East 1996]. Da es sich dabei um eine Gleichgewichtsreaktion handelt, müssen entstehendes Methanol und Wasser laufend aus dem Prozess entfernt werden.

Der anschließende Polykondensationsschritt führt dann zu Molmassen von mehr als 10 kg/mol. Da es sich hier ebenfalls um eine Gleichgewichtsreaktion handelt, wird das entstehende Ethylenglycol kontinuierlich entfernt. Dazu wird die Reaktionstemperatur erhöht, während gleichzeitig der Druck reduziert wird. Um einen Polykondensationsgrad von 100 (M≈20 kg/mol) zu erreichen müssen 99 % der ursprünglichen Endgruppen umgesetzt werden.

Dabei treten in dem für die Reaktion notwendigen Temperaturbereich Nebenreaktionen auf, die ein weiteres Kettenwachstum verhindern. Außerdem kann es zu Kettenabbaureaktionen kommen, die der Polykondensation entgegenwirken. Daher ist es nicht möglich, die Molmasse des Polykondensats beliebig zu steigern. Die Reaktion wird daher bei einer maximalen Kettenlänge abgebrochen [Greiner].

3.3.1 Umesterung

Die Umesterung von Dimethylterephthalat war über lange Zeit die vorherrschende Methode zur Produktion von PET. Dabei war die Handhabbarkeit des Dimethylterephthalats der entscheidende Vorteil. Es lässt sich leicht in der notwendigen Reinheit herstellen und ist in Ethylenglycol gut löslich. Dagegen muss das entstehende Methanol aufgearbeitet werden und Methylengruppen können sich auf den Polykondensationsprozess störend auswirken.

Ein kontinuierlicher Prozess ist in Abb. 3-6 dargestellt [US 2,973,341]. Für die einzelnen Reaktionsschritte werden drei mit Rührern versehene Rohrreaktoren verwendet, in denen kontinuierlich die Reaktionstemperatur erhöht wird. Auf diese Weise wird die gewünschte Polykondensation erreicht. Reaktionsgemisch, sowie Produkt, bleiben über den gesamten Bereich flüssig. Im ersten Schritt wird das Dimethylterephthalat bei einer Temperatur von 150 °C geschmolzen und mit dem Ethylenglycol, sowie den Katalysatoren, gemischt. Dabei wird ein bis zu 50 %iger Ethylenglycolüberschuss eingesetzt.

Im zweiten Schritt findet dann die Umesterung bei einer Temperatur von etwa 190 °C statt. Dabei wird das entstehende Methanol destillativ aus dem Prozess entfernt. Die Katalysatoren dienen dabei vor allem dazu, die Reaktionstemperatur in diesem Schritt niedrig zu halten, so dass eine Destillation des Dimethylterephthalats verhindert wird. Im dritten Schritt wird die Temperatur auf bis zu 230 °C erhöht. Es entstehen noch geringe Anteile an Methanol, die zusammen mit überschüssigem Ethylenglycol destillativ entfernt werden. Dabei kommt es nur in geringem Umfang zu Kondensationsreaktionen.

Im vierten Schritt entsteht durch die Umesterung von BHET nahezu ausschließlich Ethylenglycol als Kondensationsprodukt. Dabei wird die Reaktionstemperatur auf bis zu

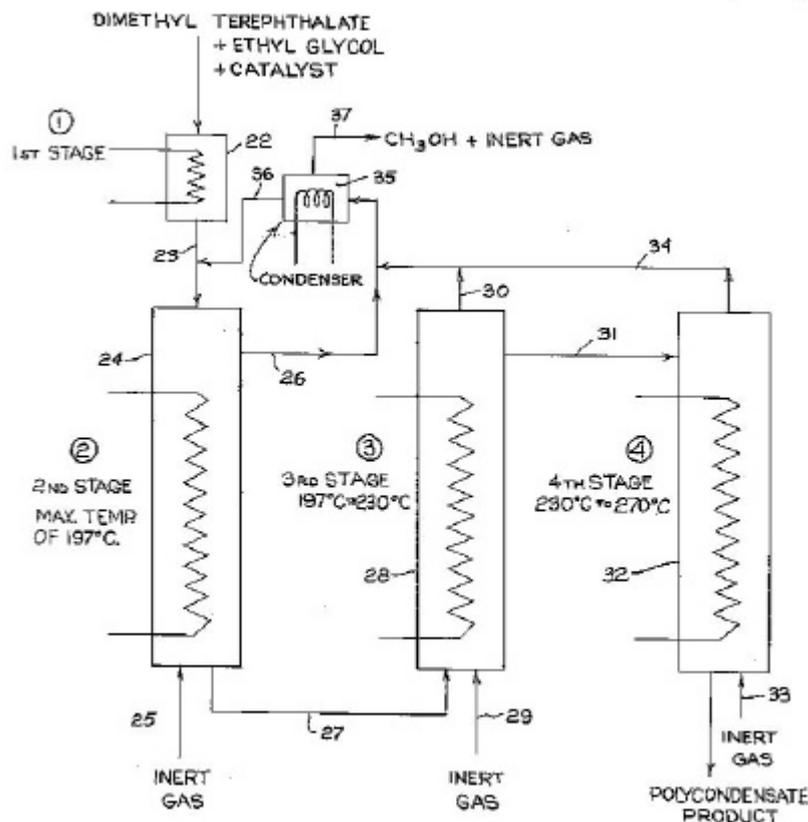


Abb. 3-6: Prozess zur kontinuierlichen PET-Produktion durch die Umesterung von Dimethylterephthalat mit Ethylenglycol [US 2,973,341].

270 °C erhöht. Der Transport des Ethylenglycols aus der Polymerschmelze wird durch einen Inertgasstrom unterstützt.

In ähnlichen Prozessen können maximale Temperaturen von mehr als 300 °C erreicht werden. Um die maximale Temperatur zu reduzieren, wird häufig der Druck verringert. Bei einer Temperatur zwischen 270 °C und 280 °C wird dabei ein Vakuum von weniger als 100 Pa benötigt [Brüggling].

3.3.2 Direktveresterung

Die direkte Veresterung von Terephthalsäure mit Ethylenglycol ist der bevorzugte Weg der PET-Produktion, seit Terephthalsäure in genügend reiner Form verfügbar ist. Er bietet zahlreiche Vorteile gegenüber der Umesterung von Dimethylterephthalat [Brüggling]:

- Es wird eine höhere Reaktionsgeschwindigkeit erreicht.
- Das geringere Molekulargewicht der Terephthalsäure gegenüber dem Dimethylterephthalat führt zu geringeren Lagerkosten.
- Die Entstehung von Wasser anstelle von Methanol als Kondensationsprodukt reduziert Aufarbeitungskosten.
- Es wird kein Umesterungskatalysator benötigt. Der Polykondensationskatalysator, häufig das toxische Antimon-III-Oxid (Sb_2O_3), kann reduziert werden.
- Es können höhere Molekulargewichte des Polymers erreicht werden.

Die Qualitäten der Produkte sind dabei vergleichbar [Thiele].

Das Hauptproblem bei der Direktveresterung ist die geringe Löslichkeit der Terephthalsäure im Ethylenglycol. Um dem entgegenzuwirken ist es notwendig, die Reaktionstemperatur in der Veresterungsstufe zu erhöhen. Zu diesem Zweck kann ein Druck zwischen 270 kPa und 550 kPa ein vorzeitiges Verdampfen des Ethylenglycols verhindern [GB 1,261,529].

Im DuPont-Prozess [US 4,110,316] (Abb. 3-7) wird dagegen die Veresterung der Terephthalsäure bei Atmosphärendruck und einer Temperatur von 280 °C bis 315 °C betrieben. Zu diesem Zweck wird eine Aufschlammung von Ethylenglycol und Terephthalsäure (Verhältnis etwa 2:1) erzeugt. Dabei werden Oligomere mit Molmassen von bis zu 2000 g/mol erhalten. Das entstehende Wasser wird zusammen mit Ethylenglycol destillativ entfernt und das Ethylenglycol zurückgewonnen. Durch die hohen Temperaturen und den großen Ethylenglycolanteil wird die verstärkte Bildung von Diethylenglycol in Kauf genommen.

Das Oligomerengemisch wird kontinuierlich in einen Rohrreaktor gepumpt. Dabei werden dem Gemisch Additive, wie der Polykondensationskatalysator, Vernetzer, Farbstoffe oder Verfärbungsinhibitoren zugegeben. Bei Temperaturen zwischen 250 °C und 300 °C und einem Vakuum von 0,67 kPa bis 8,0 kPa findet die Kondensationsreaktion des sogenannten

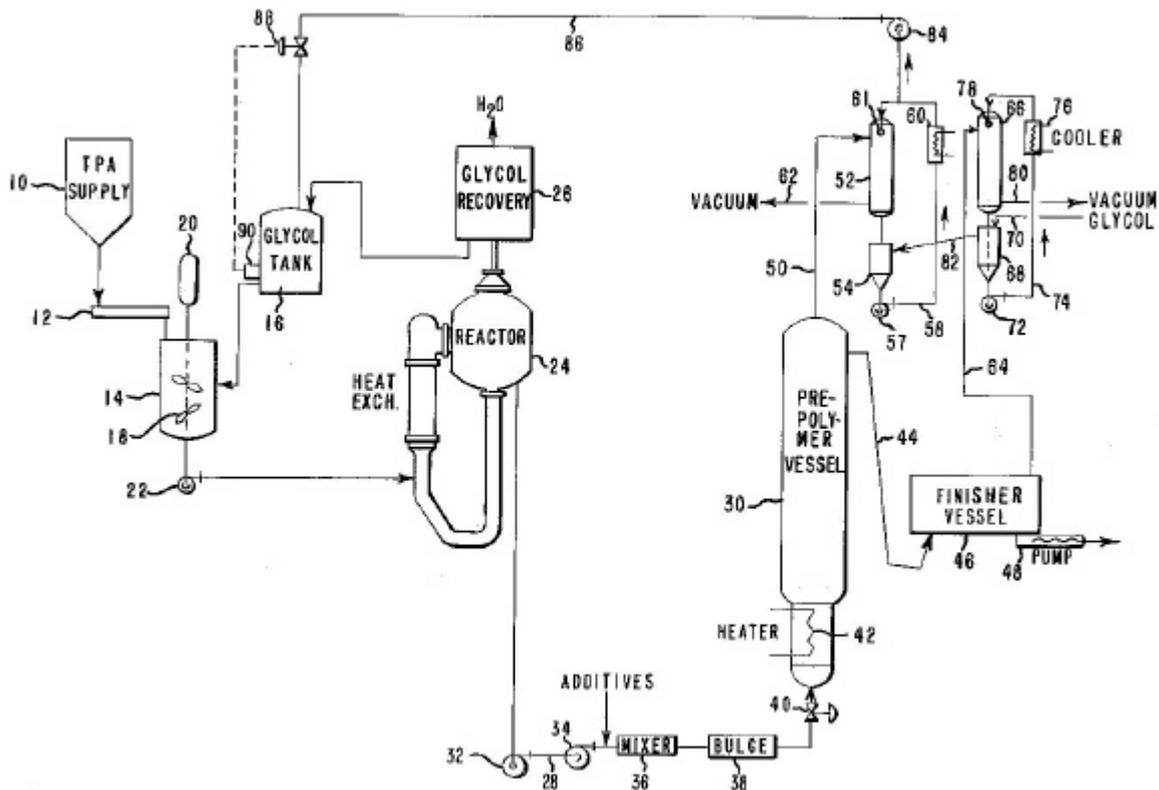


Abb. 3-7: Direktveresterung nach dem Du Pont-Prozess zur Herstellung von Polyesterfasern. TPA: Terephthalsäure [US 4,110,316]

Prepolymers statt. Das den Reaktor verlassene Ethylenglycol, das einen Wasseranteil von weniger als 10 % besitzt, wird ebenfalls aufbereitet.

Die Polykondensation wird dann in einem rührbaren Rohrreaktor (Polymer Finisher Apparatus [US 3,248,180]), in dem die Viskosität des Polykondensats um den Faktor drei bis vier zunimmt, zu Ende geführt. Dazu werden bei einer Temperatur zwischen 270 °C und 305 °C, sowie einem Druck zwischen 0,07 kPa und 1,3 kPa Restwasser und Ethylenglycol aus dem Gleichgewicht entfernt.

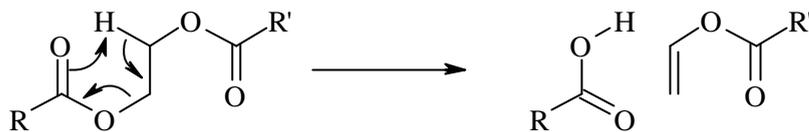
3.3.3 Nebenreaktionen

Aufgrund der extremen Bedingungen während der Polykondensation mit Temperaturen von bis zu 300 °C in einem hochviskosen Medium lassen sich eine Reihe von Nebenreaktionen nicht vermeiden. Auch die Wahl des Katalysatorsystems kann zu unerwünschten Nebenreaktionen führen.

Wie bei der Produktion von Ethylenglycol führt auch hier die hohe Temperatur zur Bildung von Diethylenglycol, das in die Polymerkette eingebaut wird. Der Einbau von bis zu einem Molprozent läßt sich dabei nicht vermeiden. In einigen Bereichen ist dieser Einbau sogar erwünscht, da sich der Diethylenglycolgehalt günstig auf das Färbevermögen von Fasern

auswirkt [Jiang]. Bei einem stärkeren Einbau von Diethylenglycol können sich jedoch die Eigenschaften des Polymers negativ ändern. So kann der Schmelzpunkt sinken und sich das Kristallisationsverhalten ändern [Rafler]. Katalysiert wird die Diethylenglycolbildung unter anderem durch Protonen [Chen 2000a] und verschiedene Metallionen [Chen 2000b].

Es ist nicht möglich, beliebig lange Polyesterketten zu bilden, da es unter den Reaktionsbedingungen zum thermischen Abbau der Polymerketten kommt:



Formel 3-4

Diese Reaktion wird durch Lewis-Säuren katalysiert [Tomita].

Der Einsatz bestimmter Katalysatoren, vor allem Titan-Katalysatoren, führt bei Temperaturen von mehr als 260 °C zu einer Gelbfärbung des Polykondensats. Dabei nimmt die Gelbfärbung mit der Titankonzentration und der Reaktionstemperatur zu [Weingart]. Die Reaktor-geometrie hat ebenfalls Einfluss auf die Gelbfärbung [Goodings]. Die zur Gelbfärbung führenden Chromophore sind bis heute nicht bekannt.

3.4 Recycling von PET

Um ein Polymer einer sinnvoll Wiederverwertung zuzuführen, muss das Polymer in möglichst reiner und sauberer Form vorliegen. Im Fall von PET wird das zu entsorgende Material auf verschiedenen Wegen erhalten:

- PET-Fraktion aus dem Hausmüll
- PET-Mehrwegflaschen
- PET-Faserreste

Beim Hausmüll handelt es sich um ein Gemisch aus verschiedensten Kunststoffen, die in der Regel stark verunreinigt sind und eine Vielzahl von Fremdstoffen enthalten. Dagegen kann bei der Verwendung von Mehrwegflaschen auf ein weitgehend sortenreines Material zurückgegriffen werden, in dem jedoch noch Flaschen aus Polypropylen, Polyvinylchlorid (PVC) und in geringen Mengen Polyethylenaphthalin-2,6-dicarboxylat (PEN) (Abb. 3-8) vorhanden sein können.

Das aus verschiedenen Quellen stammende Rohmaterial muss vor dem Recycling sortiert werden. Zu diesem Zweck können verschiedene physikalische und chemische Eigenschaften von Kunststoffen ausgenutzt werden [Michaeli]. Die bekannteste Methode ist die Dichtesor-tierung. Dabei kann sowohl im Schwimm-Sink-Verfahren als auch mit Hydrozyklonen eine Kunststofftrennung erreicht werden. Bei der Flotation wird die unterschiedliche Benetzbarkeit

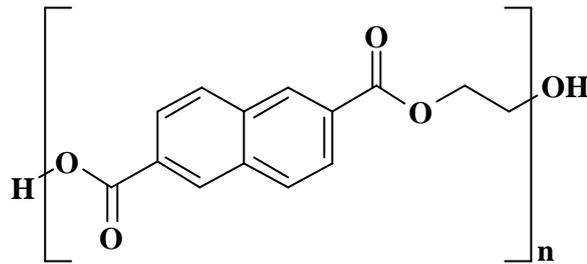


Abb. 3-8: Polyethylenphthalin-2,6-dicarboxylat (PEN)

von Kunststoffen mit Wasser ausgenutzt. Unterscheiden sich Kunststoffe in ihrer elektrischen Leitfähigkeit, können sie durch elektrostatische Sortierung getrennt werden. Kunststoffe können ebenso durch ihr Löseverhalten in organischen Lösemitteln oder durch unterschiedliche Schmelzpunkte getrennt werden.

Liegt das Material noch in Form von großen Stücken vor, wie es im Hausmüll in der Regel der Fall ist, kann es auch durch automatisches Klauben getrennt werden. Dieses Verfahren wird bei der Trennung von PET von anderen Stoffen angewandt. Dabei lassen sich PET-Verpackungen und Flaschen durch ihr Spektrum im nahen Infrarotbereich identifizieren und aussortieren.

Eine Anlage, die eine Reihe dieser Methoden kombiniert, wird von der *Gesellschaft für Systemtechnologie mbH* (SYSTEC) in der Nähe von Hannover betrieben. Die SORTEC3.1 sortiert jährlich 25 000 t Verpackungsmaterialien aus der Sammlung des DSD, die im Großraum Hannover anfallen (Angaben der SYSTEC). Auf diese Weise können neben PET auch Polystyrol, Polyolefine, Papier, Weissblech und Aluminium erhalten werden.

3.4.1 Werkstoffliches Recycling

Im werkstofflichen Recycling wird das ursprüngliche Polymer nicht verändert. Daher bleiben die Polymerketten erhalten. Das Polymer wird nur von Verunreinigungen gesäubert und in eine Form gebracht, die eine weitere Verarbeitung ermöglicht, zum Beispiel als Granulat oder Flakes. Durch die Mischung verschiedener Qualitäten erhält man ein Recyclat, das in seinen Eigenschaften den mittleren Werten der eingesetzten Materialien entspricht. Man spricht in diesem Zusammenhang auch vom Downcycling.

Der erste Schritt zum Recyclat ist die bereits oben beschriebene Sortierung. Im Fall des PET ist die vollständige Trennung von PVC entscheidend. Geringste Mengen PVC im Prozess können durch die Freisetzung von Chlorwasserstoff die Polymerketten spalten und durch Korrosion die Anlagen schädigen.

Danach wird das PET gemahlen, gewaschen und von Flaschenreststoffen, wie Papier von Etiketten und Polyethylen von Verschlüssen, getrennt. Nach einem kurzen Aufschmelzen werden Flakes erhalten, die durch Extrudieren zu Granulat weiterverarbeitet werden können [Blumschein].

Das auf diese Weise erhaltene Recyclat kann aus hygienischen Gründen nicht für Lebensmittelverpackungen eingesetzt werden. Im Non-Foodbereich stehen jedoch eine Reihe von Anwendungen zur Verfügung. Aus PET-Recyclat werden Folien, Boxen für Kleinteile und Haushaltsgegenstände hergestellt. Ein Großteil des PET wird jedoch zur Herstellung von Füllfasern verwendet.

Ein kleiner Teil dieses PET-Recyclats wird zur Herstellung von PET-Flaschen nach dem Sandwichverfahren genutzt. Dabei wird das Recyclat auf der Innen- und der Aussenseite der Flasche mit Neu-PET überzogen. Auf diese Weise kann eine Flasche aus bis zu 40 % Recyclat bestehen [Be].

Eine weitere Möglichkeit Recyclat für Lebensmittelverpackungen nutzbar zu machen, ist das Abätzen der obersten Polymerschicht. Im URRC-Verfahren (United Resource Recovery Corporation) wird das von Reststoffen befreite PET-Mahlgut in einer speziellen Mischschnecke mit Natronlauge benetzt. In einem Drehrohrofen wird das Wasser verdampft und das Natriumhydroxid reagiert mit der obersten Polymerschicht. Danach wird das PET gesiebt und sorgfältig gewaschen, um Natriumhydroxid und das entstandene Natriumterephthalat zu entfernen. Im Jahr 2000 wurde in der Schweiz ein Werk mit einer Jahreskapazität von 13 000 t eröffnet [Be]. Im Jahr 2001 folgte eine Anlage in Rostock [KI].

3.4.2 Chemisches Recycling

Ziel des chemischen Recyclings von PET ist es, chemische Rohstoffe zu erhalten, die zur Herstellung neuer Produkte verwendet werden können. Dabei bietet sich die Esterspaltung mittels Solvolyse an. Durch Umsetzung mit Wasser, Methanol oder Glycol werden dabei Ausgangsstoffe für die Herstellung neuer Kunststoffe erhalten. Damit ist die Solvolyse im eigentlichen Sinn eine Umkehrung der verschiedenen Verfahrensschritte bei der Produktion von PET. Andere Verfahren, wie die Erzeugung von Aktivkohle aus PET [Montaudo 2002], besitzen nur geringe Chancen auf eine breitere Anwendung. Die Pyrolyse von PET erscheint ebenfalls als schwierig, da hierbei neben Gasen vor allem Feststoffe anfallen, die zur Verstopfung von Anlagenteilen führen können. Die entstehenden Säuren führen zu Korrosion und das Produktspektrum ist nur von geringem wirtschaftlichem Interesse [Eger 1996].

3.4.2.1 Hydrolyse

Das Ziel der Hydrolyse ist die Gewinnung von Terephthalsäure und Ethylenglycol. Dabei stehen zwei verschiedene Methoden in Konkurrenz zueinander:

- Die direkte Hydrolyse durch Wasser mit oder ohne Katalysatoren.
- Die Verseifung in einer alkalischen Lösung und anschließender Umsetzung des entstandenen Salzes mit einer Säure

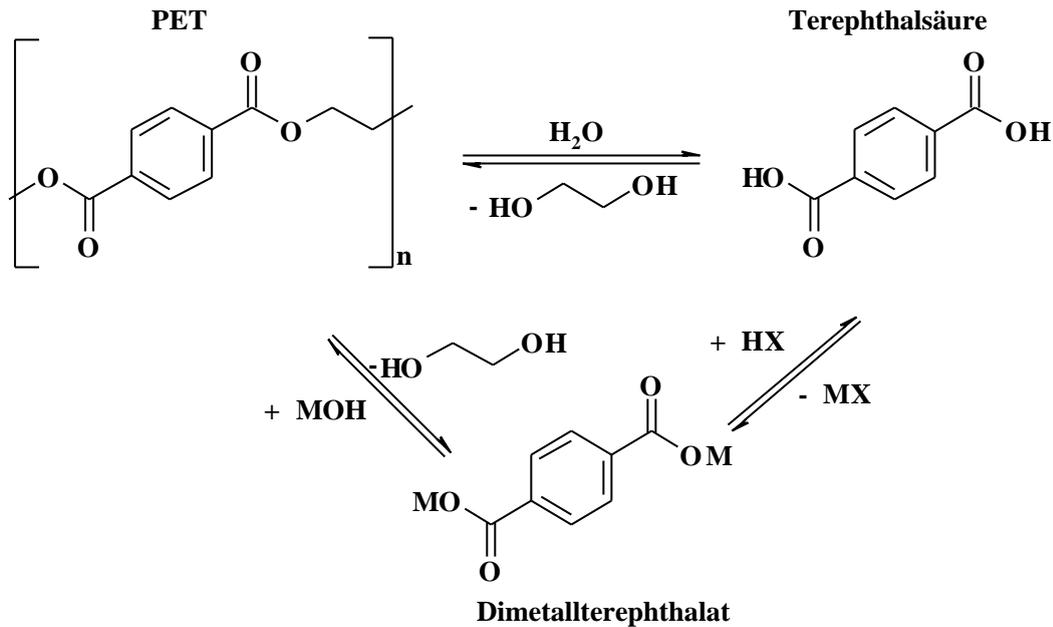


Abb. 3-9: Hydrolyse von PET durch Wasser, bzw. ein Hydroxid MOH mit anschließender Umsetzung mit einer Säure HX. Hierzu eignen sich besonders Alkalimetallhydroxide

Die Hydrolyse ist bei der Verarbeitung von PET ein ernstes Problem. Bei der Extrusion werden Polymerketten durch vorhandene Restfeuchte gespalten und die Eigenschaften des Polymeren verändert.

Dieser Nachteil bei der Verarbeitung von PET kann jedoch beim Recycling genutzt werden. Oberhalb von 200 °C ist die Reaktionsgeschwindigkeit der Hydrolyse schnell genug, so dass keine Katalysatoren notwendig sind. Zudem nimmt die Löslichkeit der entstehenden Terephthalsäure oberhalb von 200 °C in flüssigem Wasser sehr stark zu, so dass die bei Raumtemperatur praktisch unlösliche Terephthalsäure bei 270 °C eine Löslichkeit von 28,5 Massen-% erreicht [Klein]. Durch die hohen Temperaturen sind in der Regel Drücke von mehr als 2 MPa notwendig, und die entstehende Terephthalsäure kann Korrosion verursachen.

Es konnte gezeigt werden, dass die in einem Rührkessel durchgeführte nicht katalysierte Reaktion bei 265 °C innerhalb von 30 min zu einer vollständigen Hydrolyse des PET führt [Campanelli 1993]. Die Temperatur lag damit oberhalb des Schmelzpunktes des eingesetzten PET, so dass eine optimale Durchmischung gewährleistet war. Dabei konnten 97 % der Terephthalsäure und 91 % des Ethylenglycols zurückgewonnen werden. Allerdings sind in diesem Temperaturbereich Drücke zwischen 4 MPa und 6 MPa notwendig. Bei der Verwendung eines Zn²⁺-Katalysators konnte die Reaktionsgeschwindigkeit um 20 % gesteigert werden.

Celanese entwickelte ein kontinuierliches Verfahren [US 4,605,762] (Abb. 3-10) zur Depolymerisation von Polykondensaten. Die Reaktion findet im Hydrolyzer statt. Dieser Reaktortyp besteht aus einem Zylinder, der durch eine Platte in zwei Hälften geteilt wird. Das Polykondensat wird mit einem Extruder auf der einen Seite der Platte in den mit Wasser gefüll-

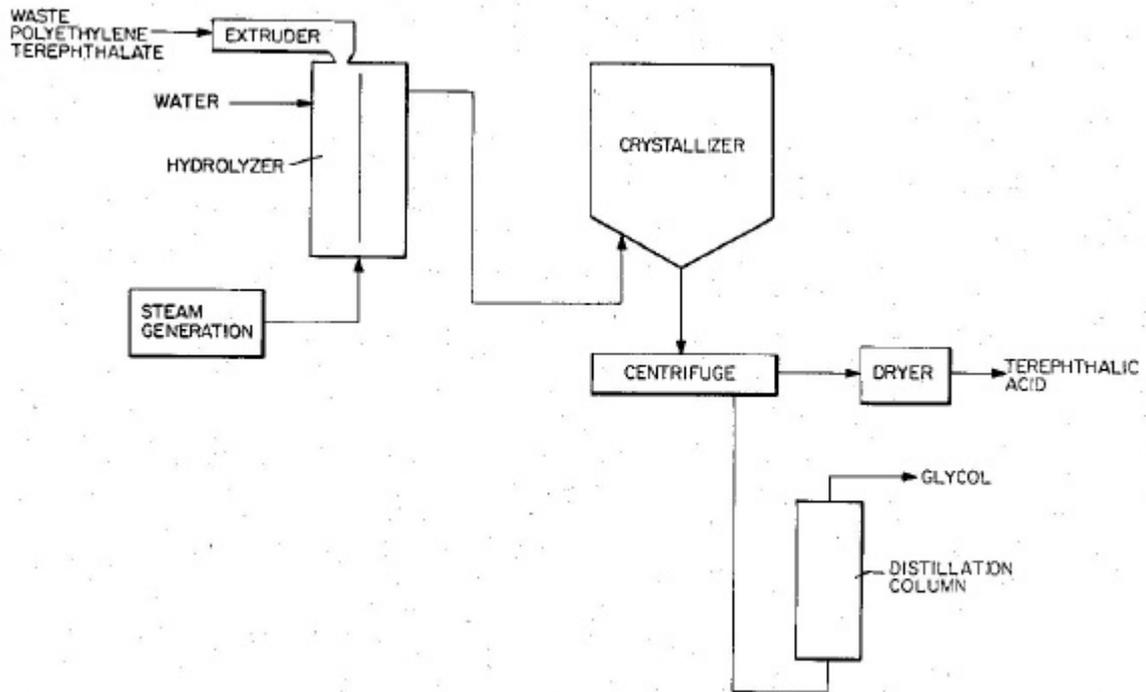


Abb. 3-10: Celanese-Prozess zur Depolymerisation von Polykondensaten. Im Fall von PET wird die Hydrolyse bei einer Temperatur von 250 °C und einem Druck von 4,2 MPa durchgeführt

ten Reaktor eingetragen. Die Heizung des Reaktors erfolgt im wesentlichen durch den am unteren Ende des Reaktors eingetragenen Wasserdampf. Das Polymer befindet sich auf Grund seiner höheren Dichte im unteren Teil des Reaktors und wird vom Dampf durchströmt, der auch für die Bewegung des Wassers im Reaktor sorgt. Im Fall von PET wird die Reaktion bei einer Temperatur von etwa 250 °C und einem Druck von 4,2 MPa durchgeführt.

Die Hydrolyseprodukte Terephthalsäure und Ethylenglycol lösen sich im Wasser und werden nach der Filtration über Kieselgur oder Aktivkohle in die Kristallisationseinheit geleitet. Die Kristallisation der Terephthalsäure erfolgt durch Abkühlen der Lösung. Danach wird die Terephthalsäure durch eine kontinuierliche Zentrifuge von der Lösung abgetrennt und getrocknet. Die Lösung wird destilliert, um das Ethylenglycol zu erhalten.

Die Hydrolyse von PET kann durch eine Reihe von Säuren und Basen katalysiert werden. So wurde der Effekt von Schwefelsäure [Yoshioka 2001], von Salpetersäure [Yoshioka 1998] und alkalischen Medien [East 1999], [Holmes] auf PET untersucht.

Bei der Verwendung von Basen wird jedoch das jeweilige Terephthalsäuresalz erhalten, dass in einem Recycling-Prozess durch den Einsatz von Säuren in Terephthalsäure überführt werden muss. Dabei ist ein hoher Chemikalienbedarf notwendig. In der Regel fallen große Mengen an Salzen als Nebenprodukten an. Ein solches Verfahren wurde von der United Resource Recovery Corporation [US 5,580,905] entwickelt. Es wird in Kap. 8 näher beschrieben.

3.4.2.2 Methanolyse

So wie man durch Hydrolyse aus PET Terephthalsäure zurückgewinnen kann, so läßt sich durch die Verwendung von Methanol Dimethylterephthalat erhalten, dass zur Herstellung von PET nach dem Umesterungsverfahren geeignet ist.

Bei einer Temperatur von etwa 200 °C und Drücken zwischen 2,5 MPa und 4,5 MPa sind hierzu Katalysatoren notwendig, bei denen es sich um Metallacetate handelt. Es werden dabei Dimethylterephthalatausbeuten zwischen 80 % und 85 % erreicht [Klein].

In einem typischen Verfahren [US 4,578,502] wird zuerst das PET in Methanol aufgeschlämmt. Das Gemisch wird über Wärmeaustauscher auf eine Temperatur zwischen 180 °C und 290 °C bei einem Druck zwischen 2,4 MPa und 10 MPa gebracht und in den Depolymerisationsreaktor geleitet. Dort findet innerhalb von 15 min bis 60 min eine vollständige Verseifung des Polyesters statt. Danach passiert die methanolische Dimethylterephthalatlösung einen Aktivkohlefilter, um Verunreinigungen abzutrennen. Im Kristallisationsreaktor wird die Temperatur auf etwa 70 °C bei Atmosphärendruck reduziert. Dabei kristallisiert das Dimethylterephthalat aus der Lösung aus. Sowohl das Dimethylterephthalat als auch das in der Lösung verbliebene Ethylenglycol werden danach destillativ aufgearbeitet. Der Druck innerhalb des Prozesses kann durch eine vorgeschaltete Glycolyse reduziert werden.

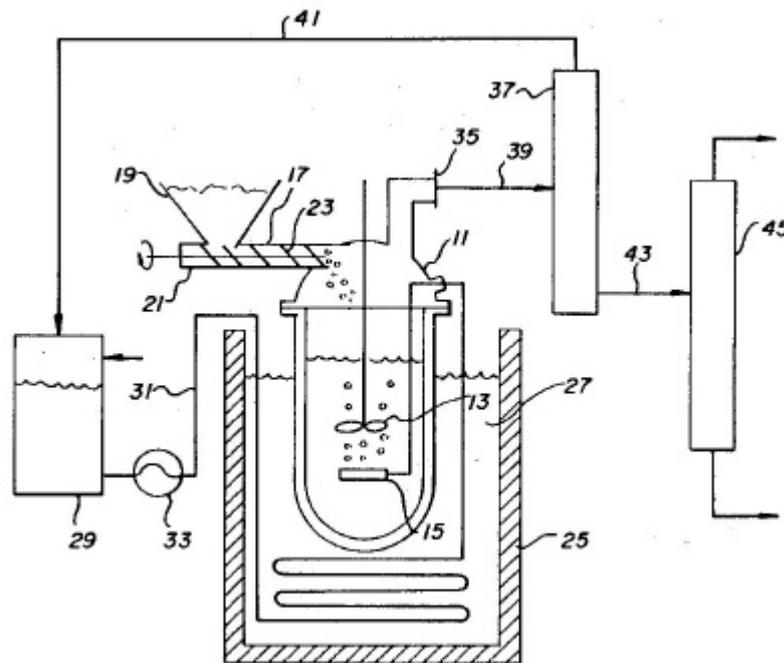


Abb. 3-11: Eastman-Kodak-Verfahren [US 5,051,528] zur PET-Methanolyse.

11 Depolymerisationsreaktor, 13 Rührer, 15 Fritte für gasförmiges Methanol, 17 Förderschnecke, 19 Silo, 25 – 27 Heizbad, 29 Methanolvorrat, 31 Methanol, 33 Pumpe, 35 Auslass, 37 und 45 Destillationskolonnen, 39 Methanol, Ethylenglycol und Dimethylterephthalat, 41 Methanol, 43 Ethylenglycol, Dimethylterephthalat

Um eine optimale Ausbeute an Dimethylterephthalat zu erreichen, muss der Verlust durch die Bildung von Bis-(2-hydroxyethyl)terephthalat (BHET) und seiner Oligomere verhindert werden. Zu diesem Zweck wurde ein Verfahren von Eastman Kodak [US 5,051,528] entwickelt, in dem das PET in einer Schmelze aus BHET und Oligomeren bei einer Temperatur von etwa 225 °C gelöst wird. Durch diese Lösung wird gasförmiges Methanol geleitet (Abb. 3-11). Die entstehenden Produkte Ethylenglycol und Dimethylterephthalat werden durch den Methanolgasstrom aus der Schmelze ausgetrieben und über zwei Destillationskolonnen getrennt.

Aufgrund der Möglichkeit, Kristallisations- und Destillationsschritte zu kombinieren, kann ein sehr reines Produkt erhalten werden, selbst wenn das Ausgangsmaterial stark verschmutzt ist. Jedoch wird der Bedarf an Dimethylterephthalat in den nächsten Jahren abnehmen, da heute die Direktveresterung von Terephthalsäure favorisiert wird.

3.4.2.3 Glycolyse

Der zur Zeit wichtigste Prozess zum chemischen Recycling von PET ist die Glycolyse. Dabei wird PET mit Ethylenglycol bei Temperaturen oberhalb von 220 °C umgesetzt. Während die Reaktion bei der Siedetemperatur des Ethylenglycols unkatalysiert sehr langsam verläuft, sind bei der verwendeten Reaktionstemperatur keine Katalysatoren notwendig. Die Gleichgewichtskonzentration stellt sich bei 240 °C innerhalb von einer Stunde ein. Dieser Prozess kann sowohl kontinuierlich als auch diskontinuierlich in einem Rührkessel durchgeführt werden.

Es wird jedoch in der Regel, anders als bei der Methanolyse und der Hydrolyse, keine Einzelverbindung erhalten, sondern ein Gemisch aus Bis-(2-hydroxyethyl)terephthalat (BHET) und seinen Oligomeren. Das Verhältnis der Oligomere kann durch das PET/Ethylenglycol-Verhältnis gesteuert werden [Klein].

Eine Aufarbeitung des BHET ist in der Regel nur begrenzt möglich. Grobe Verunreinigungen lassen sich durch Filtration abtrennen. Katalysator- und Stabilisatorreste lassen sich dagegen kaum entfernen. Jedoch konnten in der letzten Zeit Verfahren entwickelt werden, die zu einer höheren Reinheit des BHET führen.

Eastman [US 6,410,607] verwendet einen Prozess, bei dem unter den oben genannten Bedingungen Verunreinigungen abgetrennt werden können. Die Verunreinigungen, die vor allem aus Polyolefinen bestehen, fallen dabei in einer zweiten Phase an, die auf Grund ihrer geringeren Dichte auf der BHET-Phase schwimmt und von dort entfernt werden kann.

In einer von der Zimmer AG entwickelten Methode [DE 196 43 479] wird das PET mit einem 9 bis 12fachen Ethylenglycol-Überschuss unter Verwendung eines Katalysators bei etwa 200 °C glycolysiert. Nach einer anschließenden Filtration kristallisiert das BHET nach einem aufwendigen Abkühlprozess bei einer Temperatur zwischen 15 °C und 25 °C aus. Es wird dann von der ethylenglycolhaltigen Flüssigkeit durch Zentrifugieren bei der 2500 bis 5000 fachen Erdbeschleunigung abgetrennt. Das BHET wird in Wasser umkristallisiert. Verunrei-

nigungen werden durch Aktivkohle oder Kieselgur entfernt. Nach der erneuten Kristallisation wird das erhaltene BHET zusammen mit der 0,5 bis 0,9fachen molaren Menge Terephthalsäure polykondensiert.

Im AIES-Prozess finden ebenfalls nach der Glycolyse verschiedene Reinigungsschritte des entstandenen BHET statt, die Filtrations-, Adsorptions-, Kristallisations- und Destillationschritte beinhalten. Das BHET wird nach der Aufarbeitung zu PET polykondensiert. In Japan ist für 2003 die Errichtung einer Anlage mit einer Kapazität von 30 000 t/a geplant [Inada].

Da das Ethylenglycol in diesen Prozessen nicht abgetrennt wird, reichert sich in jedem Recyclingdurchgang Diethylenglycol im Oligomergemisch an (s. Kap. 3.3.3). Dieses führt zu einer Verschlechterung der optischen Eigenschaften des neuen PET bei der anschließenden Polykondensation. 20 % bis 30 % dieses Materials können neuem PET beigemischt werden, um für die Flaschenproduktion geeignetes Material zu erhalten [Klein]. Große Bedeutung besitzt auch der Einsatz des BHET als Diolkomponente bei der Produktion von Polyurethanen.

3.5 Pyrolyse von PMMA

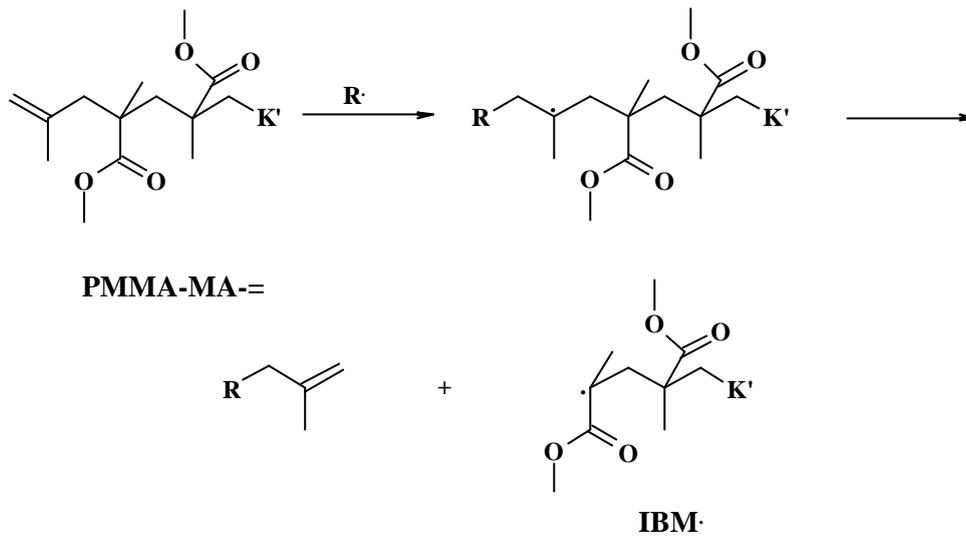
Anders als bei dem Polykondensat PET können bei dem Polymerisat PMMA große Teile des ursprünglichen Monomers durch Pyrolyse zurückgewonnen werden [Kaminsky 1991a]. Bei einer Temperatur von 450 °C wurden 97 % des fabrikneuen Polymerisats als Monomer zürückerhalten. Oberhalb von 500 °C nahm der Spaltgasanteil stark zu, so daß die Ausbeute an MMA bei 590 °C auf 55 % zurückging.

Die guten Ergebnisse wurden durch nachfolgende Versuche [Eger 1999] bestätigt. Dabei konnten bei 450 °C zwischen 89 % und 99 % Methylmethacrylat aus ungefüllten PMMA-Abfällen zurückgewonnen werden. Bei der Verwendung von hochgefüllten Materialien sank der Anteil an Methylmethacrylat, der zurückgewonnen werden konnte, auf 83 % bis 91 % ab. Diese Material bestand zu etwa zwei Dritteln aus Quarzsand. Das Up-Scaling vom Labor auf den Technikumsmaßstab zeigte nur geringe Unterschiede zwischen den Versuchen.

Wurde statt Quarzsand Aluminiumhydroxid als Füllstoff verwendet, sank der Anteil des Methylmethacrylats an den organischen Produkten auf 58 %. Dieser Rückgang ist auf die Freisetzung von Wasser aus dem Aluminiumhydroxid zurückzuführen, das zur Spaltung des Methylmethacrylats in Methanol und Methacrylsäure führt. Ein katalytischer Effekt des Aluminiumhydroxids oder des entstehenden Aluminiumoxids kann nicht ausgeschlossen werden. Untersuchungen durch Pyro-GC-MS zeigten, dass eine Reduzierung der Temperatur auf bis zu 390 °C möglich ist und somit eine Steigerung des Methylmethacrylatanteils erreicht werden kann [Predel 2000].

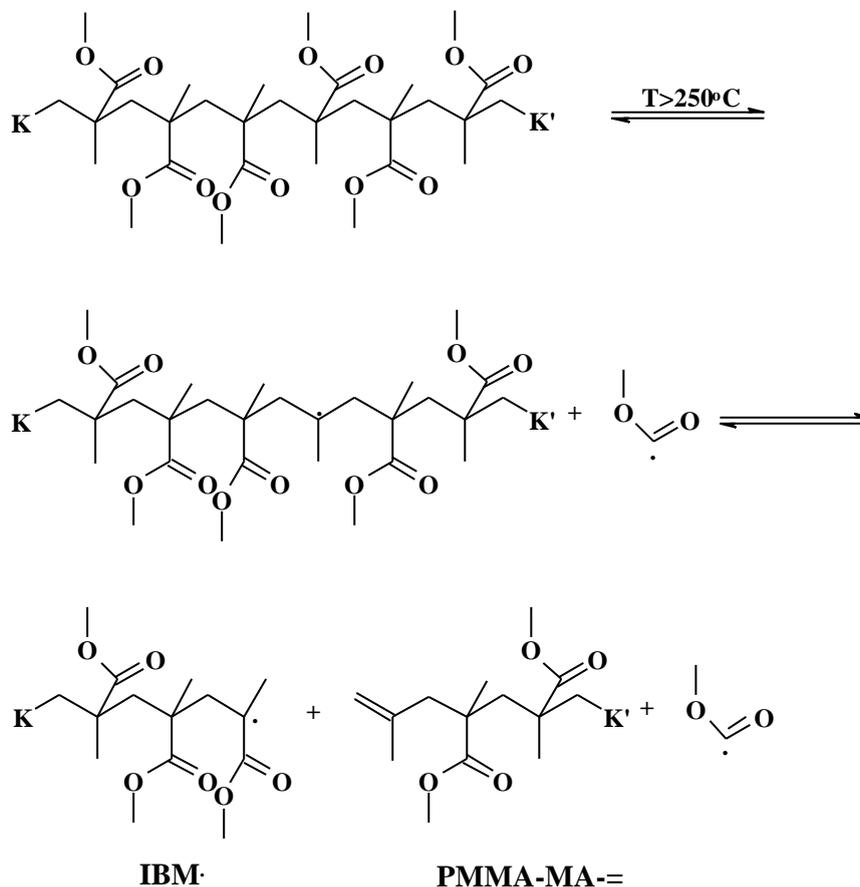
Der Mechanismus der PMMA-Pyrolyse beruht auf einem radikalischen Kettenabbau. Der Startmechanismus ist dabei von der Kettenabbruchreaktion der Polymerisation abhängig. Beim Einsatz von Polymerisationsregulatoren werden bei der Kettenabbruchreaktion die

Das PMMA-MA=, das eine geringere Stabilität besitzt als das PMMA-Molekül, kann nach Anlagerung eines Radikals in ein IBM[•] übergehen [Manring]:



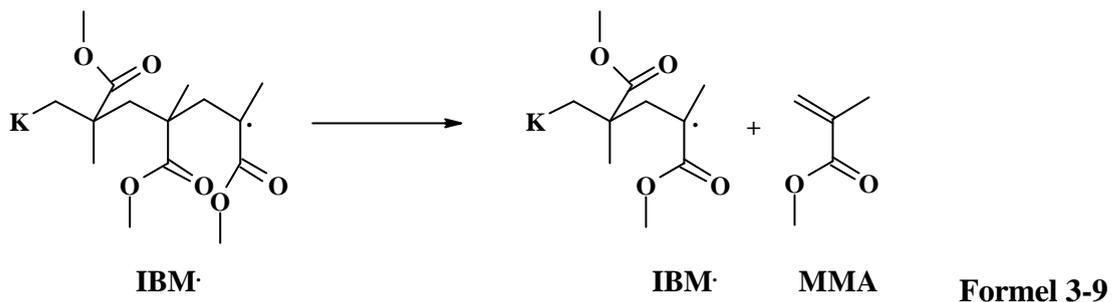
Formel 3-7

Untersuchungen zeigten jedoch, daß die Dissoziationsenergie für die homolytische Abspaltung eines Methoxycarbonylradikals aus dem PMMA (Random Side-Group Scission) einen ähnlichen Wert besitzt, wie die der homolytischen Spaltung der Kette. Aufgrund der größeren Beweglichkeit des Methoxycarbonylradikals ist die Wahrscheinlichkeit einer Rekombination der beiden Radikale nach der Abspaltung der Seitenkette geringer als bei der Spaltung der Kette (large cage combination effect). Dadurch ist die Abspaltung des Methoxycarbonylradikals gegenüber der Spaltung der Kette kinetisch bevorzugt:

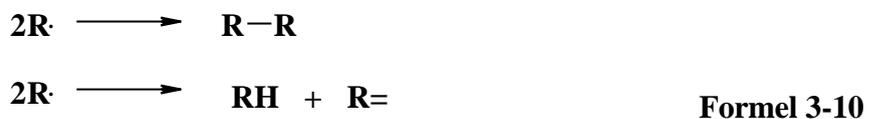


Formel 3-8

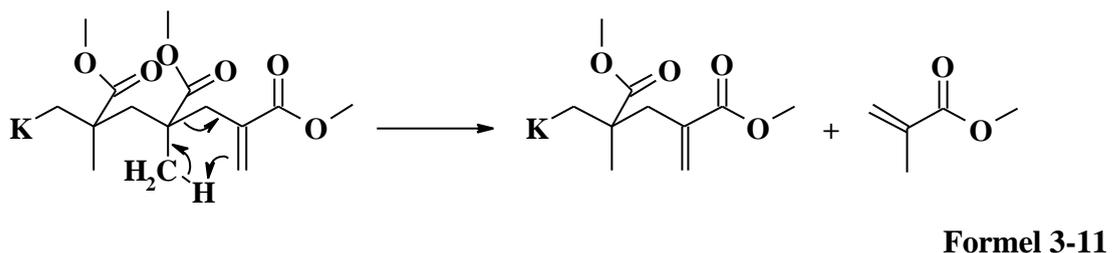
Das entstehende IBM \cdot kann unter der Verkürzung seiner Kette Monomere abspalten, wobei ein neues IBM \cdot entsteht (Reißverschlussmechanismus). Dieser Mechanismus wird in der Regel durch das Erreichen des Kettenendes beendet:



Ein Kettenabbruch kann durch die Kombination zweier Radikale oder durch Disproportionierung erfolgen:



Liegt eine PMMA-Kette mit ungesättigtem Kettenende vor, kann neben der homolytischen Spaltung der Kette auch eine electrocyclische Retro-en-Reaktion zur Abspaltung von Methylmethacrylat führen [Morrow]. Da keine Moleküle in Radikale gespalten werden, kann dieser Mechanismus bereits bei relativ milden Temperaturen von etwa 250 °C stattfinden:



3.6 Hamburger Wirbelschichtverfahren

Seit den 1970er Jahren wird an der Universität Hamburg auf dem Gebiet der Wirbelschichtpyrolyse Forschung betrieben. Das von SINN und KAMINSKY entwickelte Verfahren dient zum chemischen Recycling von Kunststoffen und Biomassen [Sinn 1974] [Sinn 1976] [Kaminsky 1978] [Kaminsky 1981] [US 4,203,804].

Als Einsatzgüter lassen sich alle Arten von Kunststoffabfällen verwenden. Untersuchungen wurden zur Pyrolyse von Polyolefinmischungen zur Gewinnung von Aromaten [Kaminsky 1996] [Schlesselmann 1997] [Kaminsky 1999], Olefinen [Kaminsky 1995] [Simon 1996a] [Simon 1996b] [Schmidt] und aliphatischen Wachsen [Kastner 1995] [Kastner 1998] [EP 502 618] [EP 567 292] [Predel2000] durchgeführt. Außerdem wurden Altgummi und Altreifen [US 4,203,804] [Kaminsky 1980] [Kaminsky 1985] [Kaminsky 1991b] [Kaminsky 1991c] [Mennerich] untersucht. Ein weiterer Schwerpunkt war die

Monomerrückgewinnung aus Polystyrol [Rahmenführer] [Mertinkat], Polymethylmethacrylat [Eger 1999] [Kaminsky 1991a] und Polytetrafluorethylen (PTFE, Teflon) [Simon 1996a].

Daneben wurde auch die Pyrolyse von ölhaltigen Sonderabfällen, Ölsand und Ölschiefer [Steffensen] [Kaminsky 1993] [Koch] [Schmidt], Klärschlamm [Kummer] [Wulf], sowie Biomassen [Kaminsky 1989] [Predel 1998] [Gerdes] untersucht.

Zu diesem Zweck stehen Anlagen verschiedener Größen zur Verfügung. Mit Laboranlagen können 50 g/h bis 1000 g/h, mit halbertechnischen Anlagen 1 kg/h bis 3 kg/h und mit der Technikumsanlage 10 kg/h bis 40 kg/h organischen Materials pyrolysiert werden.

Kennzeichen des Hamburger Wirbelschichtverfahrens ist die stationäre Wirbelschicht, die mit Hilfe eines Inertgases oder des erzeugten Pyrolysegases unter Sauerstoffausschluß fluidisiert wird. Der Eintrag erfolgt bei festen Eintragsmaterialien über ein aus zwei Förderschnecken bestehendes Eintragungssystem. Über die erste Schnecke erfolgt die Dosierung, während die zweite für den schnellen Transport des Eintragsmaterials in die Wirbelschicht sorgt. Größere Stücke können bei der Technikumsanlage direkt über eine Doppelklappenschleuse in den Reaktor eingetragen werden. Bei Flüssigkeiten erfolgt der Eintrag aus einem beheizbaren Tank über eine kühlbare Düse.

Durch die indirekte Beheizung des Reaktors wird eine Vermischung des Produktgases mit den Brennerabgasen verhindert. Ein Überlaufbehälter sorgt für eine gleichbleibende Höhe der Wirbelschicht. Zur Abscheidung der Pyrolyseprodukte können abhängig von der Prozessführung Zyklone, Prallabscheider, verschiedene Kühler und Elektroabscheider verwendet werden. Das überschüssige Gas wird über eine Fackel verbrannt oder kann zum Beheizen der Wirbelschicht verwendet werden.

Nach dem *Hamburger Verfahren* wird in Grangemouth, Großbritannien, von den Firmen BP, Fina, DSM, Enichem und Atochem eine Pilotanlage zur Pyrolyse von Kunststoffabfällen betrieben. Im *BP Chemicals Pyrolysis Process* können Kunststoffe bei einer Temperatur zwischen 400 °C und 600 °C eingesetzt werden. Als Kunststoffe können Polyolefine, Polyethylenterephthalat oder Polyvinylchlorid verwendet werden. Durch basische Oxide wird vorhandenes Chlor entfernt. Als Hauptprodukt entstehen auf diese Weise Paraffinwaxe mit einer Molmassen zwischen 300 g/mol und 500 g/mol für den Einsatz in Steamcrackern. Das ebenfalls entstehende Pyrolysegas wird zur Fluidisierung der Wirbelschicht verwendet [Svalander].

Daneben war von 1984 bis 1988 eine Demonstrationsanlage in Ebenhausen zur Pyrolyse von Kunststoffabfällen und Altreifen [Timmann] und von 1984 bis 1989 eine Anlage zur Pyrolyse von Altreifen in der ehemaligen DDR [Predel 2000] in Betrieb. Beide Anlagen arbeiteten nach dem Hamburger Verfahren.

4 Aufgabenstellung

4.1 Monomerenrückgewinnung aus mit Aluminiumhydroxid gefülltem PMMA durch Pyrolyse

Bei der Pyrolyse von Aluminiumhydroxid-gefülltem PMMA zeigte sich, dass der Füllstoff zu einer starken Abnahme der Ausbeute an Methylmethacrylat führt, wenn die für PMMA üblichen Versuchsparameter verwendet werden. Pyro-GC-MS-Messungen konnten zeigen, dass eine Ausbeutesteigerung durch Temperatursenkung möglich ist [Predel 2000].

In diesem Teil der Arbeit soll untersucht werden, ob die Veränderung einzelner Parameter, wie Temperatur, Gasverweilzeit und Eintragsgeschwindigkeit, zu einer Ausbeutesteigerung an Methylmethacrylat führt. Am Ende dieser Versuchsreihe steht ein Optimierungsversuch, der die Ergebnisse aus den vorausgehenden Versuchen berücksichtigt.

4.2 Chemisches Recycling von PET

Durch die zunehmende Bedeutung von PET als Verpackungsmaterial rückt auch die Frage nach einer nachhaltigen Entsorgung weiter in das öffentliche Interesse. Dabei konkurrieren eine Reihe unterschiedlicher Verfahren zum chemischen und werkstofflichen Recycling miteinander.

An dieser Stelle sollen drei verschiedene Verfahren auf ihre Eignung zur Gewinnung von Wertstoffen aus PET untersucht werden:

- Wirbelschichtpyrolyse
- Wirbelschichthydrolyse
- UnPET-Prozess

Das Ziel bei der Wirbelschichtpyrolyse ist die Gewinnung von Ölen und Gasen, die zur Nutzung als Energieträger geeignet sind. Aufgrund der chemischen Struktur von PET ist eine Gewinnung von Monomeren nicht zu erwarten.

Bei der Wirbelschichthydrolyse und dem UnPET-Prozess ist jedoch die Rückgewinnung der Monomere das Ziel. Durch Hydrolyse können Terephthalsäure und Ethylenglycol erhalten werden. Die Hydrolyse von PET im Rührkessel in wässriger Phase ist bei Temperaturen von bis zu 300 °C gut untersucht [Campanelli 1993] [Campanelli 1993a]. Bei der Wirbel-

schichthydrolyse wird dieser Prozess bei Temperaturen zwischen 400 °C und 500 °C in die Gasphase verlagert, wodurch flüchtige Produkte aus dem Gleichgewicht entfernt werden.

Im UnPET-Prozess wird dagegen eine Festphasenreaktion zur primären Produktion von Dialkaliterephthalaten genutzt, aus denen durch Fällungsreaktionen Monoalkaliterephthalat und danach Terephthalsäure erhalten werden. In Kap. 8 soll die Fällung mit Hilfe von CO₂ und das anschließende Lösen des Dialkaliterephthalats und der Erhalt der Terephthalsäure untersucht werden.

5 Monomerenrückgewinnung aus Aluminiumhydroxid gefülltem PMMA durch Pyrolyse

Ziel dieser Untersuchung war eine Optimierung der Rückgewinnung von Methylmethacrylat aus Aluminiumhydroxid-gefülltem Polymethylmethacrylat (PMMA). Diese Arbeit ist die Fortsetzung der Untersuchung von [Predel 2000]. Dabei wurde bei der Pyrolyse im Wirbelschichtreaktor ein Massenanteil von 58 % an Methylmethacrylat erhalten. Daneben entstanden große Anteile der Hydrolyseprodukte Methacrylsäure und Methanol.

Aus früheren Untersuchungen [Kaminsky 1991a] war bereits bekannt, dass bei einer optimalen Temperatur von 450 °C Methylmethacrylat in Ausbeuten von bis zu 97 % erzielt werden konnten. Bei hochgefüllten Werkstoffen sanken die Ausbeute jedoch auf 84 % bis 91 % ab [Eger 1999].

Pyro-GC-MS-Untersuchungen [Predel 2000] zeigten dann auch, dass eine Erhöhung der Methylmethacrylatausbeute bei dem Aluminiumhydroxid-gefüllten Material durch die Veränderung von Prozessparametern möglich ist. Dabei wurde gefunden, dass eine Absenkung der Pyrolysetemperatur auf 400 °C zu einer Ausbeutesteigerung führt. Außerdem sollte eine Reduzierung der Partialdrücke von Methylmethacrylat und Wasser zu höheren Ausbeuten führen. Die Reduzierung der Partialdrücke kann durch eine höhere Wirbelgasgeschwindigkeit oder eine Reduzierung des Eintrags erreicht werden.

Tab. 5-1: Zusammensetzung der verwendeten Materialien A, B und C in Massenprozenten w . Die Ergebnisse für Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff stammen aus der Elementaranalyse. Die Asche wurde durch Glühen des Materials bei 815 °C (DIN 51 719) erhalten. Die Massenanteile m_{err} des Aluminiumhydroxids wurden aus der Asche (Aluminiumoxid) und des PMMA aus dem Kohlenstoffgehalt errechnet.

Material	A	B	C
	w [%]	w [%]	w [%]
Kohlenstoff	21,8	21,8	7,7
Wasserstoff	5,3	5,3	4,3
Asche	43,6	43,1	58,1
	m_{err} [%]	m_{err} [%]	m_{err} [%]
Aluminiumhydroxid	66,7	65,9	88,9
PMMA	36,3	36,3	12,8
Gesamt	103,0	102,2	101,7

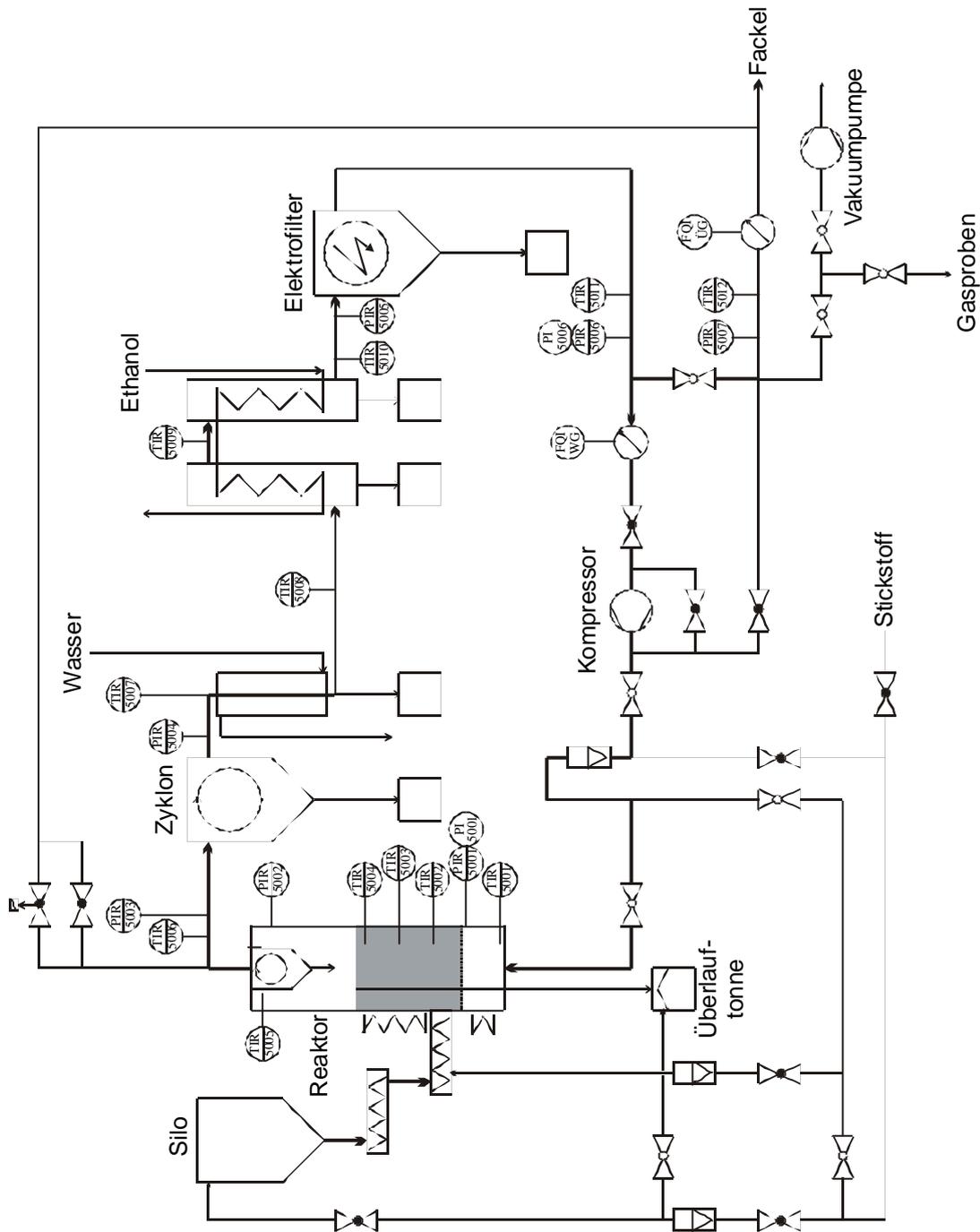


Abb. 5-1: Laborwirbelschichtanlage 5 (LWS 5), Aufbau zur Pyrolyse von Polymethylmethacrylat

Tab. 5-2: Versuchsparameter der Versuche zur Pyrolyse von Aluminiumhydroxid-gefülltem Polymethylmethacrylat. Bei den Drücken handelt es sich um den Überdruck über Atmosphärendruck.

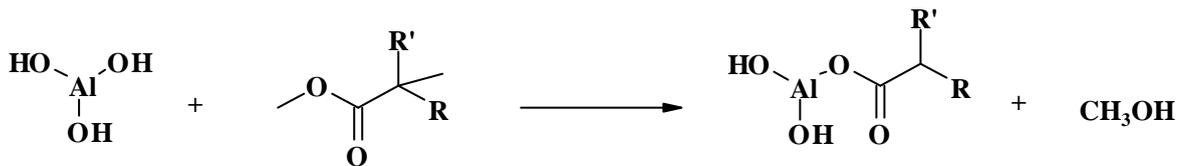
	[Predel 2000]	E ^{1/2}	T400	GV ^{1/2}	OPTI
Masse des eingesetzten Quarzsandes [g]	9000	9000	9000	8998	9000
Volumenstrom des kalten Gases [m ³ /h]	3,9	4,1	4,2	7,7	3,9
Verweilzeit in der heißen Reaktorzone [s]	3,2	3,2	3,4	1,6	3,7
Eintrag [kg]	12,000	5,730	11,606	1,629	5,847
Eintragsdauer [h]	4,22	3,83	3,82	1,48	3,90
Eintragsrate [kg/h]	2,85	1,49	3,04	1,09	1,50
Material	A	B	B	B:C	A
				1:1	
Temperatur vor Wirbelschicht TIR5001 [°C]	333	358	361	360	138
Temperatur Wirbelschicht unten TIR5002 [°C]	450	450	399	442	402
Temperatur Wirbelschicht mitte TIR5003 [°C]	450	449	398	449	401
Temperatur Wirbelschicht oben TIR5004 [°C]	440	449	398	445	398
Freeboardtemperatur TIR5005 [°C]	438	377	348	386	379
Temperatur vor Elektrofilter TIR5010 [°C]	-	3	1	13	1
Temperatur Überschussgas TIR5012 [°C]	21	18	12	16	23
Druck vor Wirbelschicht PIR5001 [kPa]	12,3	11,4	12,4	16,5	33,5
Druck Überschussgas PIR5007 [kPa]	1,8	1,2	0,4	0,2	1,3

5.1 Einsatzmaterial

Bei den hier verwendeten Einsatzgütern handelte es sich um Aluminiumhydroxid-gefüllte Verbundstoffe mit einem variablen PMMA-Gehalt. Leider stand für diese Versuchsreihe kein einheitliches Material zur Verfügung. Neben dem schon beim Versuch [Predel 2000] verwendeten Material A kamen zwei weitere pulverförmige Materialien zum Einsatz; ein braungefärbtes Material B und ein blaugefärbtes Material C.

85 Massen-% des Materials B hatten eine Korngröße von mehr als 300 µm. Dabei bestand das Material zu etwa einem Drittel aus PMMA und zu zwei Dritteln aus Aluminiumhydroxid. Das Material C war weitaus feiner. 90 Massen-% des Materials C hatten einen Durchmesser von weniger als 15 µm. Der PMMA-Gehalt dieses Materials betrug nur etwa 13 %. Die Elementaranalysen der verschiedenen Eintragsmaterialien sind in Tab. 5-1, zusammen mit den daraus errechneten Gehalten an PMMA und Aluminiumhydroxid, zusammengefasst.

Bei der Addition des Aluminiumhydroxid- und des PMMA-Gehalts ergab sich ein zu hoher Gesamtgehalt. Dieser kann auf die Chemisorption des PMMA an der Oberfläche des Aluminiumhydroxids und den dadurch erfolgten Verlust an Methanol zurückgeführt werden [Papirer]:



Formel 5-1

5.2 Versuchsparameter

Für diese Versuchsreihe wurde mit der Laborwirbelschichtanlage 5 (LWS 5) dieselbe Anlage verwendet wie im Versuch [Predel 2000] (Abb. 5-1). Dabei wurde auch der Aufbau der Abscheidungseinrichtungen übernommen.

Es wurden vier Experimente durchgeführt (Tab. 5-2). Dabei wurde im Vergleich zum Versuch [Predel 2000] jeweils ein Parameter verändert. Im Versuch E¹/₂ wurde der Eintrag auf 1,5 kg/h halbiert. Im Versuch T400 wurde bei einem Eintrag von 3,0 kg/h die Pyrolysetemperatur von 450 °C auf 400 °C reduziert. Im Versuch GV¹/₂ wurde dann die Gasverweilzeit im Reaktor durch Erhöhung der Wirbelgasgeschwindigkeit halbiert. Der Versuch OPTI diente als Abschluss der Optimierung der einzelnen untersuchten Parameter. Die Erhöhung der Wirbelgasgeschwindigkeit stellte sich auf Grund der geringen Teilchengröße des Eintragsmaterials als nicht praktikabel heraus. Daher wurde der Versuch OPTI bei einer Pyrolysetemperatur von 400 °C und einem Eintrag von 1,5 kg/h durchgeführt. Es musste bei den verschiedenen Versuchen auf unterschiedliche Einsatzmaterialien zurückgegriffen werden.

Tab. 5-3: Pyrolyse von PMMA: Einsatzmaterialien und Verteilung der Produkte in der Anlage

	[Predel 2000] m [kg]	E½ m [kg]	T400 m[kg]	GV½ m[kg]	OPTI m[kg]
Einsatzmaterialien					
Edukt ^{*)}	12,000	5,730	11,606	1,629	5,847
Quarzsand	9,000	9,000	9,000	8,998	9,000
Gesamt	21,000	14,730	20,606	10,627	14,847
Produkte					
Gase	0,240	0,107	0,278	0,008	0,044
Flüssigkeiten	5,908	2,744	5,413	0,725	2,908
Feststoffe im Reaktor	9,777	7,091	6,278	7,899	9,508
Feststoffe im Überlauf	0,113	1,663	7,537	1,034	-
Feststoffe im Zyclon	4,767	3,118	1,108	0,962	2,187
Gesamt	20,804	14,723	20,614	10,627	14,647

^{*)} Aluminiumhydroxid-gefülltes Polymethylmethacrylat

Bei allen Versuchen wurde das Pyrolysegas im Kreis geführt. Da bei diesen Versuchen eine große Masse Aluminiumoxid anfiel, wurde eine Überlauf tonne installiert, um eine konstante Höhe der Wirbelschicht zu erreichen. Die Feststoffabscheidung erfolgte durch einen Zyklon. Die organischen Produkte wurden dann in einem wassergekühlten Stahlkühler, zwei mit kaltem Ethanol gekühlten Glaskühlern und einem Elektrofilter abgeschieden. Die dabei gewonnenen flüssigen Produkte wurden vereinigt und später destilliert. Dabei wurde ein Siedeschnitt von 295 °C (Fluorenschnitt) angelegt. Die Verteilung der verschiedenen Produktfraktionen in der Anlage ist in Tab. 5-3 dargestellt.

Zusätzlich wurden Gasproben 30 min, 1 h, 2 h und 3 h nach Versuchsbeginn genommen. Eine fünfte Probe wurde direkt nach dem Eintragsende genommen. Die Zusammensetzungen der Gasfraktionen wurden durch GC-WLD und GC-FID bestimmt.

Die erhaltenen anorganischen Feststofffraktionen aus Reaktor, Zyklon und Überlauf tonne wurden zur Bestimmung des Restasche gegläht. Nach der Destillation des Öls wurden eine organische und eine wässrige Phase erhalten, die mittels GC-FID und GC-MS untersucht wurden.

Tab. 5-4: Zusammensetzung der Gasfraktion bei der Pyrolyse von Aluminiumhydroxid-gefülltem PMMA.

	[Predel 2000]	E ^{1/2}	T400	GV ^{1/2}	OPTI
Anteil der Fraktion [%]	w [%]	w [%]	w [%]	w [%]	w [%]
Gase	97	98	99	97	98
Kohlenmonoxid	20	19	18	19	26
Kohlendioxid	58	63	70	70	60
Wasserstoff	0,40	0,37	0,15	0,18	0,43
Methan	5,1	3,3	1,0	1,3	1,8
Ethan	1,1	0,38	0,17	0,13	0,25
Ethen	2,8	0,92	0,48	0,41	1,4
Ethin	-	-	+	-	-
Propan	0,76	0,30	0,15	0,08	0,22
Propen	3,9	2,2	1,4	1,6	2,5
Cyclopropan	-	+	+	-	-
Propin		0,01	+	-	-
n-Butan	0,14	0,08	0,05	0,02	0,05
Methylpropan	0,16	0,05	0,03	0,02	0,06
1-Buten	0,56	0,41	0,22	0,22	0,24
cis-2-Buten	0,35	0,17	0,05	0,16	0,12
trans-2-Buten	0,40	0,20	0,06	0,18	0,12
Methylpropen	4,7	2,1	1,5	1,2	2,8
Cyclobutan	-	-	+	-	-
1,3-Butadien	0,09	0,07	0,04	0,05	0,03
Ethylenoxid/Dimethylether	-	5,0	4,9	2,1	1,9
Öle im Gas	2,6	1,8	1,3	2,8	2,1
C ₅ -Aliphate	0,9	0,55	0,23	0,53	0,23
C ₆ -Aliphate	0,1	0,05	0,03	0,02	0,02
C ₇ -Aliphate	-	0,06	0,01	0,13	0,38
Aromaten	-	0,05	0,02	0,15	-
Methylmethacrylat	1,5	-	-	-	-
Wasser		1,1	1,0	2,0	1,4
Summe	100	100	100	100	100

-: nicht detektiert

+: Anteil kleiner als 0,005 %

5.3 Gasbilanz

Die Gaszusammensetzungen der Versuche E½, T400, GV½ und OPTI sind der des Versuches [Predel 2000] sehr ähnlich (Tab. 5-4). Der Anteil der Kohlenoxide betrug zwischen 80 % und 90 %, wobei das Kohlendioxid stark überwog. Daneben wurden zahlreiche aliphatische Kohlenwasserstoffe erzeugt, die jedoch in ihrer Menge den Versuch [Predel 2000] nicht erreichten. Unter ihnen bilden Methan mit einem Gehalt zwischen 1,0 % und 3,3 % und Methylpropan mit einem Gehalt zwischen 1 % und 3 % die größten Anteile. Außerdem wurden zwei gasförmige Ether gefunden. Dabei handelte es sich um Dimethylether und Ethylenoxid, die sich gaschromatographisch jedoch nicht trennen ließen. Ihr gemeinsamer Gasanteil betrug zwischen 2 % und 5 %. Der Wassergehalt ergab sich aus dem Dampfdruck des Wassers bei der Gasentnahmetemperatur.

5.4 Flüssige Produkte

Nach der Destillation der flüssigen Produkte wurden drei Fraktionen erhalten (Tab. 5-5). Aufgrund der Dehydratation des Aluminiumhydroxids während der Pyrolyse wurde neben der Ölphase und dem hochsiedenden Rückstand auch eine große Wasserphase erhalten. Der hochsiedende Rückstand enthielt neben teerartigen Produkten auch anorganische Bestandteile.

Der Anteil der organischen Phase bewegte sich im allgemeinen zwischen 50 % und 60 %, der der Wasserphase zwischen 40 % und 46 %. Im Versuch T400 bewirkte die Senkung der Reaktortemperatur auf 400 °C eine Abnahme des Wasseranteils auf 35 %, während aufgrund des geringen PMMA-Gehalts des Materials aus Versuch GV½ der Anteil der organischen Phase auf 33 % zurück ging. Dementsprechend stieg der Wassergehalt auf 62 %.

Tab. 5-5: Pyrolyse von PMMA: Ergebnisse der Destillation der flüssigen Produkte

	[Predel 2000]	E½	T400	GV½	OPTI
Anteil der Fraktion [%]	w [%]	w [%]	w [%]	w [%]	w [%]
Fraktionen					
Ölfraktion (Siedepunkt < 290 °C)	52,2	56,0	62,7	32,7	56,6
Wasserphase	45,8	41,7	35,1	61,8	41,2
hochsiedender Rückstand (Siedepunkt > 290 °C)	1,2	1,3	1,8	1,1	1,4
Anorganik	0,8	1,1	0,4	4,4	0,8
Total	100	100	100	100	100

5.4.1 Organische Phase

Wie aus den Erfahrungen mit PMMA nicht anders zu erwarten war, war die Hauptkomponente in der organischen Phase Methylmethacrylat. Dabei zeigte sich in allen Versuchen ein deutlich höherer Methylmethacrylatgehalt im Öl als im Versuch [Predel 2000] (Tab. 5-6). Während im Versuch [Predel 2000] 68 % Methylmethacrylat gefunden wurden, lag der Anteil in den anderen Versuchen zwischen 78 % und 90 %. Der hohe Methylmethacrylatanteil spiegelte sich auch in der Elementaranalyse des Öls wider, die dem theoretischen Wert für reines Methylmethacrylat sehr nahe kam (Tab. 5-8).

Die hauptsächlich entstandenen Nebenprodukte bildeten sich durch die hydrolytische Spaltung des Methylmethacrylats. Der dabei erhaltene Methacrylsäureanteil schwankte zwischen den verschiedenen Versuchen beträchtlich zwischen 2 % und 10 %. Dabei wurde im Versuch GV $\frac{1}{2}$ der eindeutig höchste Anteil erreicht. Der Anteil des Methanols im Öl blieb dagegen nahezu konstant bei 1,4 %. Nur im Versuch T400 wurde mit 2,1 % ein höherer Wert gefunden. Das unterschiedliche Verhalten von Methacrylsäure und Methanol ist in den verschiedenen Mischungsverhalten der beiden Verbindungen in Wasser und der organischen Phase begründet. Neben Methacrylsäure trat auch Isobutansäure in Erscheinung. Außerdem wurden eine Reihe Ester dieser Säuren gebildet.

Die verwendeten Einsatzmaterialien enthielten neben dem Monomer Methylmethacrylat Vernetzer auf Methacrylsäurebasis. In den Ölen aus den Versuchen [Predel 2000] und OPTI fanden sich etwa 1 % des Vernetzers Glycoldimethacrylat. Dieser Vernetzer konnte in den anderen Versuchen nicht nachgewiesen werden, dafür fand sich jedoch in weitaus geringeren Mengen der Vernetzer Trimethylol-(3-propan)-trimethacrylat (TRIM).

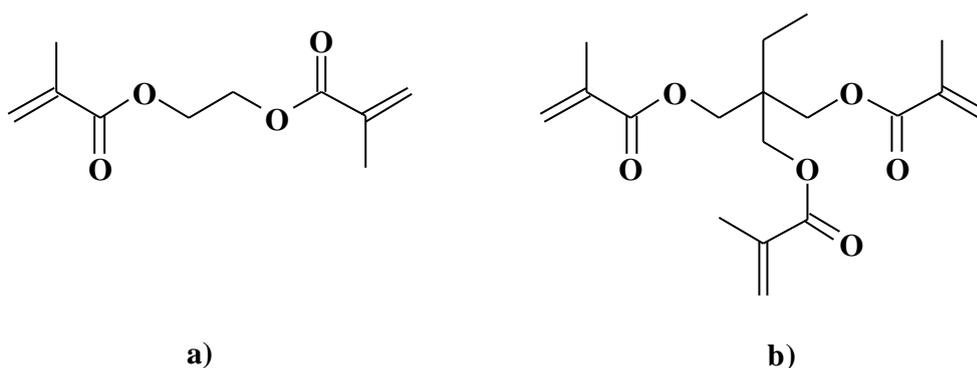


Abb. 5-2: Vernetzer aus dem Öl der PMMA-Pyrolyse: a) Glycoldimethacrylat, b) Trimethylol-(3-propan)-trimethacrylat (TRIM)

Tab. 5-6: Pyrolyse von PMMA: Zusammensetzung der Ölfraction in Massenprozent *w*

	[Predel 2000]	E ^{1/2}	T400	GV ^{1/2}	OPTI
Anteil der Fraktion [%]	26,2	26,8	29,2	14,6	29,1
	w [%]	w [%]	w [%]	w [%]	w [%]
Gase	0,25	0,14	0,29	0,08	0,24
Dimethylether	-	0,10	0,17	0,06	0,08
C ₃ -Aliphaten	0,05	-	-	-	0,01
C ₄ -Aliphaten	0,20	0,04	0,10	0,01	0,15
andere		-	0,02	0,01	+
flüssige aliph. Kohlenwasserstoffe	0,65	0,50	0,64	1,19	0,44
C ₅ -Aliphaten	0,14	0,10	0,07	0,11	0,05
C ₆ -Aliphaten	0,14	-	0,13	0,07	0,04
C ₇ -Aliphaten	0,08	-	0,14	0,02	0,06
C ₈ -Aliphaten	0,27	0,29	0,17	0,78	0,19
höhere aliph. Kohlenwasserstoffe	-	0,11	0,13	0,21	0,10
Aromaten	0,47	0,12	0,01	0,15	0,12
Ester	71	86	86	79	91
Methylmethacrylat	68	85	85	78	89
Methylpropionat	0,35	0,17	0,21	0,11	0,15
Methylisobutyrat	1,3	0,51	0,48	0,42	0,44
Butylmethacrylat	-	0,08	0,08	0,19	0,02
Glycoldimethacrylat	0,84	-	-	-	1,1
andere Ester and Lactone	0,14	0,05	0,19	0,17	0,12
Säuren	13	6	7	11	2
Isobuttersäure	1,6	0,51	0,60	0,41	0,27
Methacrylsäure	11	5,4	6,0	10	2,1
sonst. sauerstoffhaltige Verb.	5,3	3,1	3,7	4,0	2,4
Ether	-	-	0,04	-	0,03
Methanol	2,7	1,5	2,1	1,4	1,3
andere Alkohole	-	-	-	-	0,04
Dimethylcyclopentenon	2,0	0,70	1,2	1,4	0,72
Aceton	-	0,46	0,24	0,72	0,08
andere Aldehyde und Ketone	0,59	0,48	0,16	0,53	0,27
sonstige organische Verb.	-	0,02	0,03	0,06	0,09
nicht identifizierte Verbindungen	4,9	1,8	0,14	1,4	0,82
nicht detektierte Verbindungen	1,5	-	-	-	-
Wasser	3,4	2,6	2,9	3,3	2,5
Gesamt	100	100	100	100	100

-: nicht detektiert

Tab. 5-7: Pyrolyse von PMMA: Zusammensetzung der Wasserphase in Massenprozenten w

	[Predel 2000]	E ^{1/2}	T400	GV ^{1/2}	OPTI
Anteil der Fraktion	22,9	20,0	16,4	27,5	21,2
	w [%]	w [%]	w [%]	w [%]	w [%]
Gases	-	0,04	0,78	0,01	0,01
C ₄ -Products	-	-	0,68	-	+
Dimethylether	-	0,04	0,10	0,01	0,01
flüssige aliph. Kohlenwasserstoffe	-	-	0,06	0,03	0,03
C ₅ -Aliphaten	-	-	0,05	-	+
C ₆ -Aliphaten	-	-	0,01	-	+
C ₈ -Aliphaten	-	-	-	0,02	0,01
höhere aliph. Kohlenwasserstoffe	-	-	-	0,01	0,02
Aromaten	-	-	-	-	0,01
Ester	1,3	4,0	4,1	5,5	7,4
Methylmethacrylat	1,3	4,0	4,0	5,5	7,0
Methylpropionat	0,02	0,01	0,02	0,01	0,01
Methylisobutyrat	0,03	0,02	0,03	0,03	0,04
Glycoldimethacrylate	-	-	-	-	0,29
andere Ester	-	-	0,02	0,01	0,02
Säuren	3,3	0,73	1,3	1,1	0,88
Acrylsäure	0,22	0,05	0,10	0,06	-
Isobuttersäure	0,45	0,07	0,12	0,06	0,10
Methacrylsäure	2,6	0,61	1,0	0,96	0,78
sonst. sauerstoffhaltige Verb.	8,6	6,1	6,1	1,9	1,9
Methanol	8,3	5,8	5,9	1,8	1,7
andere Alkohole	-	-	0,02	-	-
Ether	-	-	+	-	+
Dimethylcyclopentenon	0,20	0,05	0,12	0,05	0,11
Aceton	-	0,18	-	0,03	0,01
andere Aldehyde und Ketone	0,02	0,06	0,12	0,01	0,04
sonstige organische Verb.	-	-	+	-	0,01
Wasser	83	89	87	91	90
nicht identifizierte Verbindungen	0,35	0,07	0,25	0,16	0,24
nicht detektierte Verbindungen	3,8	-	-	-	-
Gesamt	100	100	100	100	100

-: nicht detektiert

+: Massenanteil < 0,005 %

Tab. 5-8: Elementaranalyse des Öls aus der PMMA-Pyrolyse. Es zeigte sich eine gute Übereinstimmung mit den theoretischen Werten für reines Methylmethacrylat.

	Theorie	[Predel 2000]	E ^{1/2}	T400	GV ^{1/2}	OPTI
	w[%]	w[%]	w[%]	w[%]	w[%]	w[%]
Kohlenstoff	59,98	60,15	59,65	59,46	59,39	59,78
Wasserstoff	8,05	8,32	8,25	8,36	8,24	8,24

Der Anteil an Kohlenwasserstoffen blieb bei allen Versuchen gering. Auffällig war jedoch, dass die C₈-Aliphaten stets die größte Kohlenwasserstofffraktion bildeten.

5.4.2 Wasserphase

Der Organikanteil in der Wasserphase betrug bei den Versuchen E^{1/2}, T400, GV^{1/2} und OPTI zwischen 9 % und 13 % (Tab. 5-7). Damit war er geringer als im Versuch [Predel 2000] mit 17 %. Erwartungsgemäß fanden sich in der Wasserphase mehr polare Verbindungen als in der organischen Phase. So bewegte sich der Anteil des Methanols mit 1,7 % bis 5,9 % in einem ähnlichen Bereich wie der des Methylmethacrylats mit 4,0 % bis 7,0 %. Außerdem fanden sich in der Wasserphase mehr Säuren im Verhältnis zum Methylmethacrylat als in der organischen Phase. Zusätzlich zu den aus der organischen Phase bekannten Säuren wurde in der Wasserphase Acrylsäure gefunden.

5.5 Feststoffe

In den hier besprochenen Versuchen fielen drei Feststofffraktionen an. Der Reaktorsand und der Überlaufsand waren beide leicht geschwärzt. Im Zyklon fiel dagegen vor allem das entstandene Aluminiumoxid an. Zusätzlich wurden im Öl anorganische Bestandteile gefunden (Tab. 5-9).

Die Rußbelegung des Sandes betrug bei allen Versuchen weniger als 1 %. Die des Überlaufsandes war in der Regel geringfügig höher. Im Versuch T400 stieg der Organikanteil jedoch auf 9 % an. Möglicherweise führte der größere Eintrag bei einer tieferen Temperatur zu einem unvollständigen Abbau der Organik. Dafür spricht auch der hohe Organikanteil an der Zyklonfraktion bei diesem Versuch. In allen Fällen war eine Bestimmung des Kohlenstoff- und des Wasserstoffanteils am Sand durch die Elementaranalyse nicht möglich, da die Nachweisgrenzen unterschritten wurden.

Tab. 5-9: Verteilung der Anorganik innerhalb der Anlage bei der PMMA-Pyrolyse. Die einzelnen Fraktionen wurden bei 815 ° C geglüht. Aus dem Glührückstand wurde die Anorganik, aus dem Glühverlust der Wasser- und Organikanteil berechnet.

	Material [Predel 2000]	E ^{1/2}	T400	GV ^{1/2}	OPTI
Anorganikeintrag					
Sand [kg]	9,000	9,000	9,000	8,998	9,000
Anorganik aus Eintrag [kg]	5,232	2,470	5,002	0,824	2,549
Gesamtmasse [kg]	14,232	11,470	14,002	9,822	11,549
Reaktor					
Masse [kg]	9,777	7,091	6,278	7,899	9,508
Glührückstand [m%]	98,8	99,9	99,7	99,9	99,4
Anorganik [kg]	9,657	7,082	6,261	7,890	9,453
Wasser und Organik [kg]	0,120	0,009	0,016	0,009	0,055
Überlauf					
Masse [kg]	0,113	1,663	7,537	1,034	-
Glührückstand [m%]	72,0	99,0	91,0	99,9	-
Anorganik [kg]	0,081	1,646	6,856	1,033	-
Wasser und Organik [kg]	0,032	0,017	0,681	0,001	-
Zyklon					
Masse [kg]	4,767	3,118	1,108	0,962	2,187
Glührückstand [m%]	86,2	86,9	83,6	88,8	87,1
Anorganik [kg]	4,109	2,709	0,926	0,854	1,905
Wasser und Organik [kg]	0,658	0,409	0,182	0,108	0,282
Kohlenstoff [m%]	6,2	6,3	7,2	3,7	5,1
Wasserstoff [m%]	1,2	1,4	1,4	1,4	1,7
Öl^{*)}					
Glührückstand [kg]	0,049	0,029	0,023	0,032	0,023
Gesamt					
Anorganik [kg]	13,898	11,466	14,066	9,918	11,718
Anorganik ohne Sand [kg]	4,898	2,466	5,066	0,920	2,718
Wasser und Organik [kg]	0,810	0,435	0,879	0,118	0,337

-: nicht erhalten

*) Es wurde nur der Glührückstand berücksichtigt. Die hochsiedende Organik floss in die Massenbilanz des Öls ein.

Das im Zyklon abgeschiedene Material unterschied sich dagegen in Farbe und Form von den Sandfraktionen aus dem Reaktor und dem Überlauf. Bei diesem Material handelte es sich um ein feines, graues Pulver. Der Glührückstand betrug zwischen 83 % und 89 %. Die Organik auf dem Zyklonstaub bestand dabei aus nicht vollständig pyrolysiertem Einsatzmaterial und Aluminiumhydroxid. Durch die Elementaranalyse konnte abgeschätzt werden, dass bei den Versuchen E $\frac{1}{2}$, T400 und OPTI etwa zwei Drittel des Glühverlustes auf organische Verbindungen zurückgehen und ein Drittel auf das Wasser des Aluminiumhydroxids. Im Versuch GV $\frac{1}{2}$ wurde jedoch wesentlich weniger Kohlenstoff in der Zyklonfraktion gefunden. Dadurch kehrten sich in diesem Versuch die Verhältnisse um. Hierbei entfielen etwa 60 % der Glühverlustes auf das Wasser und 40 % auf die Organik. Dieses Ergebnis ist darauf zurückzuführen, dass der Organikanteil des eingesetzten Materials weitaus geringer war, als bei den Materialien der anderen Versuchen.

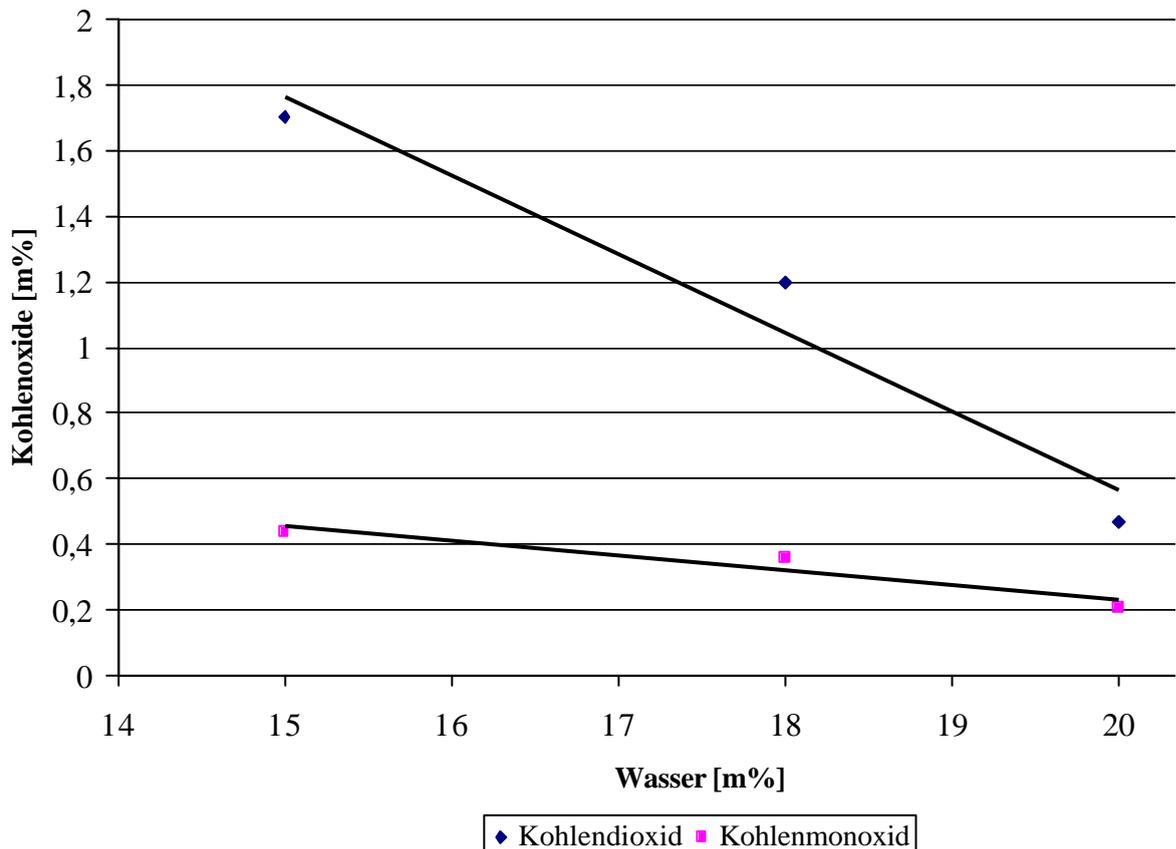


Abb. 5-3: Abhängigkeit der Massenanteile der Kohlenoxide vom Massenanteil des Wassers in der Gesamtmassenbilanz bei der PMMA-Pyrolyse. Es wurden nur die Versuche E $\frac{1}{2}$, T400 und OPTI berücksichtigt, da der Versuch GV $\frac{1}{2}$ einen geringeren Organikanteil besaß.

Tab. 5-10: Gesamtmassenbilanz der Pyrolyse von Aluminiumhydroxid-gefülltem PMMA. Berücksichtigt sind alle aus dem Einsatzmaterial entstandenen Produkte.

	[Predel 2000]	E½	T400	GV½	OPTI
Einsatzmaterial	w [%]	w [%]	w [%]	w [%]	w [%]
<i>Aluminiumhydroxid</i>	66,7	65,9	65,9	77,4	66,7
als Aluminiumoxid	43,6	43,1	43,1	50,6	43,6
als Wasser	23,1	22,8	22,8	26,8	23,1
<i>PMMA</i>	33,3	34,1	34,1	22,6	33,3
Produkte	w [%]	w [%]	w [%]	w [%]	w [%]
Gase	2,0	1,9	2,3	0,46	0,84
Kohlendioxid	1,2	1,2	1,7	0,32	0,47
Kohlenmonoxid	0,40	0,36	0,44	0,09	0,21
Wasserstoff	0,01	0,01	0,004	0,001	0,003
Kohlenwasserstoffe (C<4)	0,47	0,20	0,28	0,03	0,11
gasförmige Ether	-	0,13	0,19	0,02	0,04
Öle	29	28	30	16	31
<i>aliphatische Kohlenwasserstoffe</i>	0,19	0,15	0,22	0,18	0,14
<i>Aromaten</i>	0,13	0,03	+	0,02	0,04
<i>Ester</i>					
Methylmethacrylat	18	24	25	13	27
andere Ester	0,71	0,22	0,30	0,14	0,60
<i>Säuren</i>					
Methacrylsäure	3,6	1,6	1,9	1,8	0,79
andere Säuren	0,56	0,16	0,21	0,11	0,10
<i>andere sauerstoffhaltige Verb.</i>					
Methanol	2,6	1,6	1,6	0,69	0,75
Aldehyde und Ketone	0,72	0,51	0,51	0,41	0,34
sonstige sauerstoffhaltige Verb.	-	-	0,01	-	0,02
<i>sonstige</i>	-	-	0,01	0,01	0,03
<i>nicht identifizierte oder detektierte Verb.</i>	2,7	0,49	0,08	0,24	0,29
hochsiedende Verbindungen	-	0,62	0,82	0,47	0,72
Organik und Wasser auf festen Prod.	7,5	7,6	7,6	7,3	6,0
Anorganische Feststoffe	41	43	44	50	42
Wasser	20	18	15	26	20
Gesamt	100	100	100	100	100

-: nicht detektiert

+: w < 0,005 %

Tab. 5-11: Organikbilanz der Pyrolyse von Aluminiumhydroxid-gefülltem PMMA. Aluminiumoxid und nicht umgesetztes Material auf den anorganischen Feststofffraktionen wurden nicht berücksichtigt.

	[Predel 2000]	E½	T400	GV½	OPTI
	w [%]	w [%]	w [%]	w [%]	w [%]
Gase	6,6	6,1	7,7	2,7	2,6
Kohlendioxid	3,7	3,8	5,0	1,9	1,5
Kohlenmonoxid	1,3	1,2	1,3	0,51	0,64
Wasserstoff	0,03	0,02	0,01	+	0,01
Methan	0,33	0,20	0,07	0,03	0,04
C ₂ und C ₃ -Kohlenwasserstoffe	0,60	0,23	0,16	0,06	0,12
C ₄ -Kohlenwasserstoffe	0,58	0,27	0,56	0,06	0,22
gasförmige Ether	-	0,41	0,56	0,13	0,13
Öle	93	92	90	95	95
<i>aliphatische Kohlenwasserstoffe</i>	0,24	0,50	0,61	1,1	0,44
<i>Aromaten</i>	0,40	0,11	0,01	0,13	0,12
<i>sauerstoffhaltige Verbindungen</i>					
Methanol	8,4	5,1	4,7	4,0	2,3
Aceton	-	0,52	-	1,2	0,08
Dimethylcyclopentenon	1,8	0,64	1,1	0,68	0,73
andere Aldehyde und Ketone	0,50	0,48	0,41	0,46	0,27
sonstige sauerstoffhaltige Verb.	-	-	0,05	-	0,07
<i>Ester</i>					
Methylmethacrylat	58	77	76	74	86
Methylpropionat	0,31	0,16	0,20	0,11	0,15
Methylisobutyrat	1,1	0,46	0,43	0,40	0,43
Butylmethacrylat	-	0,07	0,07	0,17	+
andere Ester	0,11	0,12	0,24	0,31	0,13
<i>Säuren</i>					
Methacrylsäure	11	5,1	5,7	10	2,5
andere Säuren	1,8	0,53	0,63	0,54	0,31
<i>sonstige</i>	-	-	0,03	0,05	0,09
<i>nicht identifizierte oder detektierte Verb.</i>	8,8	1,6	0,24	1,4	0,90
hochsiedende Verbindungen		2,0	2,4	2,7	2,2
Gesamt	100	100	100	100	100

-: nicht detektiert

+: w < 0,005 %

5.6 Gesamtmassenbilanz

In diesen Versuchen wurde ein Material eingesetzt, das sowohl aus organischen Makromolekülen, als auch aus anorganischen Stoffen bestand. Beide wurden durch Pyrolyse Veränderungen unterworfen. Das Aluminiumhydroxid spaltete dabei Wasser ab. Der Vergleich der Masse des nach der Reaktion gefundenen Aluminiumoxids mit dem eingesetzten Material zeigte eine gute Übereinstimmung. Es wurde jedoch in allen Versuchen weniger Wasser gefunden als aus der Masse des eingesetzten Aluminiumhydroxids berechnet wurde. In den Versuchen E $\frac{1}{2}$, T400 und OPTI wurde statt der erwarteten 23 % Wasser in der Gesamtmassenbilanz nur 15 % bis 20 % gefunden. Ein Teil des Wassers führte zur Spaltung von Methylmethacrylat. Ein anderer Teil führte zur Oxidation von Organik (s. a. Kap. 7.2.2). So korreliert die Abnahme des Wassers stark mit der Zunahme der Kohlenoxide (Abb. 5-3), die in der Organikbilanz zwischen 2 % und 6,3 % ausmachten. Bei Abwesenheit von Wasser liegt der Anteil der Kohlenoxide in der Organikbilanz in der Regel unter 1 % [Eger 1999].

In der Organikbilanz, in der Aluminiumoxid, Wasser und die Organik an den festen Produkten nicht berücksichtigt wurden, bildete Methylmethacrylat das Hauptprodukt. Der Massenanteil des Methylmethacrylats bewegte sich bei den Versuchen E $\frac{1}{2}$, T400 und GV $\frac{1}{2}$ zwischen 74 % und 77 %. Im Versuch OPTI lag der Massenanteil mit 86 % deutlich höher. Alle Versuche übertrafen damit den Methylmethacrylanteil des Versuches [Predel 2000] deutlich.

In gleicher Weise wie der Methylmethacrylatanteil stieg, nahmen die Massenanteile des Methanols und der Methacrylsäure ab. Wurden im Versuch [Predel 2000] noch 11 % Methacrylsäure und 8,4 % Methanol gefunden, so sanken im Versuch OPTI die Anteile der Methacrylsäure auf 2,5 % und des Methanols auf 2,3 %.

5.7 Energiebetrachtung

Für die hier durchgeführten Versuche lassen sich einfache Betrachtungen zur Pyrolyseenthalpie durchführen. Hierbei werden nur die beiden Hauptreaktionen berücksichtigt. Es wurde von einer vollständigen Depolymerisation des PMMA und einer vollständigen Dehydratation des Aluminiumhydroxids ausgegangen. Die Erwärmung des Wirbelgases wird dagegen vernachlässigt.

Für die Bestimmung der Depolymerisationsenthalpie ist die Wärmekapazität des PMMA zwischen der Raumtemperatur und der Reaktortemperatur, die Dissoziationsenthalpie für PMMA und die Verdampfungsenthalpie für das Methylmethacrylat notwendig [Manring].

Die Standardreaktionsenthalpie der Reaktion



Tab. 5-12: Berechnung der Pyrolyseenthalpien DH_{400} bei 400 °C und DH_{450} bei 450 °C von Aluminiumhydroxid-gefülltem PMMA. Zu Grunde gelegt wurden die Materialien A und B. Für die Berechnung der Enthalpien des Wassers und des γ -Aluminiumoxids wurden die Wärmekapazitäten über Virialkoeffizienten [NIST] berechnet.

	Wert	DH_{400} [MJ/kg]	DH_{450} [MJ/kg]
Standardreaktionsenthalpie der Reaktion [NIST]	464 kJ/mol	1,96	1,96
$2 \text{ Al(OH)}_3 \longrightarrow \text{ Al}_2\text{O}_3 + 3 \text{ H}_2\text{O}_{(g)}$			
Enthalpie zur Erwärmung des gasförmigen Wassers von Raumtemperatur auf Reaktortemperatur	13 kJ/mol (400 °C)	0,16	
	15 kJ/mol (450 °C)		0,19
Enthalpie zur Erwärmung von γ -Aluminiumoxid auf Reaktortemperatur	55 kJ/mol (400 °C)	0,23	
	60 kJ/mol (450 °C)		0,25
Dissoziationsenthalpie des PMMA bezogen auf das flüssige Monomer [Manring]	340 kJ/mol	1,16	1,16
Wärmekapazität des PMMA [NIST]	130 J/molK	0,17	0,17
Verdampfungsenthalpie des Methylmethacrylats [NIST]	50 kJ/mol	0,17	0,19
Gesamt		3,85	3,92

kann aus den Standardbildungsenthalpien der Einzelkomponenten berechnet werden. Zur Temperaturkorrektur sind die Wärmekapazitäten der einzelnen Verbindungen notwendig [NIST] (Tab. 5-12).

Aus der Berechnung ergab sich eine Pyrolyseenthalpie von 3,9 MJ/kg für die Materialien A und B. Dabei führte die Temperaturerhöhung von 400 °C auf 450 °C nur zu einem geringfügigen Anstieg der Pyrolyseenthalpie.

5.8 Diskussion

Durch die Halbierung des Eintrags in Versuch E $\frac{1}{2}$ und die Verringerung der Temperatur von 450 °C auf 400 °C in Versuch T400 konnte die Ausbeute an Methylmethacrylat, bezogen auf das eingesetzte Polymer, im Vergleich zum Versuch [Predel 2000] deutlich erhöht werden. Dabei wurde die ursprüngliche Methylmethacrylatausbeute bezogen auf das eingesetzte PMMA von 53 % im Versuch [Predel 2000] auf 69 % im Versuch E $\frac{1}{2}$ und 75 % im Versuch T400 gesteigert.

Dagegen führte die Erhöhung der Gasgeschwindigkeit zur Reduzierung der Gasverweilzeit in Versuch GV $\frac{1}{2}$ nicht zu einer nennenswerten Erhöhung der Methylmethacrylatausbeute. Die geringe Ausbeute von 57 % in diesem Versuch kann aber auch auf den geringen Polymeran-

Tab. 5-13: Vergleich der Methylmethacrylatausbeuten aus der PMMA-Pyrolyse bei den einzelnen Versuchen. Die PMMA-Massen wurden aus den Ergebnissen der Elementaranalysen (Tab 5-3) berechnet. Die Methylmethacrylatausbeute $E(MMA)$ wurde berechnet durch

$$E(MMA) = \frac{m(MMA)}{m(PMMA)}, \quad \text{Gl. 5-1}$$

wobei $m(MMA)$ die erhaltene Methylmethacrylatmasse und $m(PMMA)$ die eingesetzte PMMA-Masse ist.

	[Predel 2000]	E½	T400	GV½	OPTI
Pyrolysetemperatur [°C]	450	449	398	449	401
Eintrag [kg/h]	2,85	1,49	3,04	1,09	1,50
Verweilzeit [s]	3,2	3,2	3,4	1,6	3,7
Masse PMMA [kg]	3,996	1,953	3,956	0,368	1,946
Masse Methylmethacrylat [kg]	2,134	1,351	2,954	0,210	1,552
Methylmethacrylatausbeute [%]	53	69	75	57	80

teil in dem verwendeten Material zurückgeführt werden. Durch die Chemisorption des PMMA an das Aluminiumhydroxid wird bereits bei der Produktion ein Teil der Methacrylsäure unter Abspaltung von Methanol gebildet [Papirer]. Der Anteil der dabei gebildeten Methacrylsäure ist abhängig von der Größe der Oberfläche des Aluminiumhydroxids. Daher führt ein geringerer PMMA-Anteil am Werkstoff zu einer geringeren Methylmethacrylatausbeute bei der Pyrolyse.

Aufgrund dieser Ergebnisse wurde der Versuch OPTI bei einer Temperatur von 400 °C und einem Eintrag von 1,5 kg/h durchgeführt. Die Gasverweilzeit wurde unverändert gelassen. Es konnte unter diesen Bedingungen eine Ausbeute von 80 % erreicht werden. Diese Ausbeute ist weitaus geringer als bei Versuchen mit unverfülltem PMMA, bei denen Ausbeuten zwischen 90 % und 99 % erzielt werden. Aus früheren Arbeiten [Eger 1999] ist jedoch bekannt, dass gefüllte Kunststoffe in der Regel eine geringere Monomerausbeute liefern. So konnten bei der Verwendung von sandgefülltem PMMA nur Ausbeuten zwischen 84 % und 90 % erreicht werden. Die Verwendung von Aluminiumhydroxid anstelle von Sand führt zu einer weiteren Reduktion der Ausbeute, da Hydrolyse als Nebenreaktion auftritt.

6 Pyrolyse von PET in der Wirbelschicht

Die Versuche zur Pyrolyse von PET in der Wirbelschicht wurden in Zusammenarbeit mit Prof. Toshiaki Yoshioka vom Research Center of Supercritical Fluid Technology and Environment Conservation Center der Tohoku Universität, Japan, durchgeführt.

Die Pyrolyse von Kunststoffen in der Wirbelschicht hat sich immer dann als besonders effektiv erwiesen, wenn sortenreine Kunststoffe vorlagen. PET ist ein Massenkunststoff, der häufig sortenrein anfällt. Dabei ist eine Hauptanwendung die Produktion von Flaschen. In den hier vorgestellten Versuchen wurde jedoch kein Flaschenmaterial verwendet, sondern japanische Prepaidkarten aus Spielcasinos. Diese Karten enthielten neben dem PET als Füllstoffe Metalloxide und Metalle [Yoshioka 2002].

6.1 Versuchsdurchführung und Parameter

Für die Pyrolyse von PET wurde die Laborwirbelschichtanlage 5 (LWS 5) verwendet (Abb. 6-1). An dieser Anlage wurden insgesamt vier Versuche durchgeführt.

In dieser Versuchsreihe wurden japanische Prepaidkarten mit zwei verschiedenen Materialzusammensetzungen eingesetzt. Der PET-Anteil lag dabei zwischen 70 % und 80 %. Daneben waren Eisen-, Nickel- und Titanoxide als Füllstoffe enthalten (Tab. 6-1).

Tab. 6-1: Zusammensetzung der beiden Ausgangsmaterialien für die Versuche E1 bis E4 zur Pyrolyse von PET.

	E1, E3	E2, E4
	w [%]	w [%]
PET	77	70
TiO ₂	12	13
Bariumferrit	5	-
Ni, Fe, Mo	4	-
Fe ₂ O ₃	-	7
NiO	-	7
sonstige	<1	3
Summe	100	100

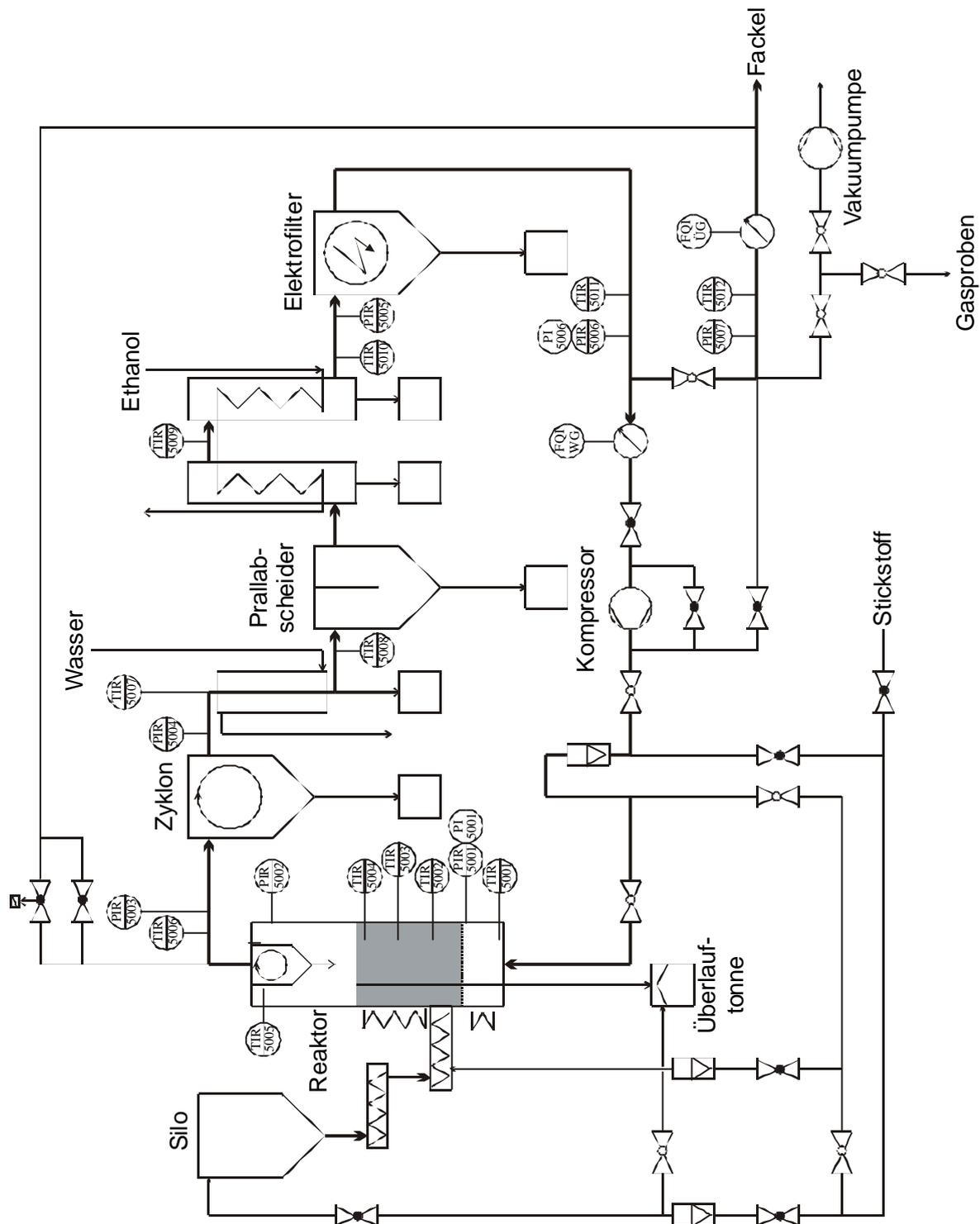


Abb. 6-1: Aufbau der LWS 5 zur Pyrolyse von PET

Tab. 6-2: Versuchsparameter der Versuche zur Pyrolyse von PET. Bei den Drücken handelt es sich um den Überdruck über Atmosphärendruck.

	E1	E2	E3	E4
Temperatur vor Wirbelschicht TIR5001 [°C]	454	419	379	386
Temperatur Wirbelschicht unten TIR5002 [°C]	733	727	627	630
Temperatur Wirbelschicht mitte TIR5003 [°C]	714	732	629	624
Temperatur Wirbelschicht oben TIR5004 [°C]	767	720	624	624
Freeboardtemperatur TIR5005 [°C]	711	662	522	488
Temperatur vor Elektrofilter TIR5010 [°C]	-3	1	2	-1
Temperatur Überschussgas TIR5012 [°C]	20	20	22	22
Druck vor Wirbelschicht PIR5001 [kPa]	14,2	12,1	13,2	11,9
Druck nach Wirbelschicht PIR5002 [kPa]	3,1	4,4	7,2	4,1
Druck Überschussgas PIR5007 [kPa]	2,5	2,4	3,3	2,8

Für die Experimente wurde ein Temperaturbereich zwischen 630 °C und 730 °C gewählt (Tab. 6-2). Aus früheren Versuchen [Eger 1996] war bereits bekannt, dass bei der Pyrolyse von PET ein hoher Anteil bei Raumtemperatur fester organischer Verbindungen entsteht. Um eine Verstopfung der Anlage durch Feststoffe zu vermeiden, wurden die ersten beiden Experimente bei einer höheren Temperatur von 730 °C durchgeführt. Zusätzlich wurde für zwei weitere Experimente mit diesen Materialien eine Temperatur von 630 °C gewählt. Bei dieser Temperatur waren bereits ein Versuch mit fabrikneuem PET durchgeführt worden.

Obwohl die LWS 5 für einen Organikdurchsatz von bis zu 3 kg/h ausgelegt wurde, wurde ein Eintrag von 1 kg/h gewählt. Trotzdem ließen sich Verstopfungen in den Kühlern und Verklebungen in der Wirbelschicht nicht vermeiden.

Bei allen Versuchen wurde das entstehende Pyrolysegas zum Fluidisieren der Wirbelschicht verwendet (Kreisgasbetrieb). Da das Einsatzmaterial Füllstoffe enthielt, wurde im ersten Versuch eine Überlauftonne installiert, die eine konstante Höhe der Wirbelschicht garantierte. In den weiteren Versuchen wurde auf die Überlauftone verzichtet, da die Füllstoffe nur zu einem geringfügigen Anstieg der Wirbelschichthöhe führten. Die Abscheidung der Pro-

Tab. 6-3: Verteilung der Produktfraktion bei den Versuchen zur Pyrolyse von PET.

	E1	E2	E3	E4
Temperatur [°C]	733	727	627	630
Einsatzmaterial				
PET-Gehalt	77,4	70,1	77,4	70,1
Durchsatz [g/h]	1093	708	809	660
Eintragsdauer [h]	2,83	2,75	1,00	0,5
Wirbelgasstrom vor Kompressor [m ³ /h]	3,76	3,62	4,28	5,16
mittlere Gasverweilzeit im Reaktor [s]	2,5	2,6	2,5	2,1
Eintrag [g]	3098	1948	809	330
Reaktorsand [g]	9000	9000	9000	9000
Gesamt [g]	12098	10948	9809	9330
Produktfraktionen				
Gase [g]	1200	776	241	109
Flüssige Phasen [g]	369	127	24	-
Kühlerfeststoff [g]	413	160	239	80
Zyklonfraktion [g]	44	295	-	-
Überlaufraktion [g]	2092	-	-	-
Reaktorfraktion [g]	7975	9581	9269	9136
Gesamt [g]	12093	10938	9772	9324

- Es wurde keine Produktfraktion erhalten

dukte erfolgte durch einen Zyklon, der einen Großteil des Feinstaubes aus dem Gas entfernte. Die organischen Produkte wurden dann in einem wassergekühlten Stahlkühler, einem Prallabscheider, zwei mit Ethanol gekühlten Glaskühlern und einem Elektrofilter abgeschieden. Die dabei gewonnenen flüssigen Phasen wurden vereinigt und danach destilliert. Dabei wurde der Fluorenschnitt (295 °C bei 101,3 kPa) angelegt.

Zusätzlich wurden Gasproben 30 min, 1 h und 2 h nach Versuchsbeginn genommen. Eine vierte Probe wurde direkt nach dem Eintragsende genommen.

Die erhaltenen anorganischen Feststofffraktionen aus Reaktor, Zyklon und Überlaufzone wurden zur Bestimmung des Organikanteils verascht. Nach dem Destillieren des Öls wurden eine organische und eine wässrige Phase erhalten. Außerdem wurde eine methanolische Lösung der in den Kühlern verbliebenen Feststoffe hergestellt. Diese drei flüssigen Fraktionen wurden mittels GC-FID und GC-MS untersucht. Die Zusammensetzung der Gasfraktionen wurde durch GC-WLD und GC-FID bestimmt.

6.2 Gasbilanz

Das Gas bildete die größte Organikfraktion. Der Anteil des Gases an der Gesamtorganik lag in allen Versuchen zwischen 40 % und 55 % (Tab. 6-4). Zwischen den Versuchen gleicher Temperatur gab es nur geringe Unterschiede in der Gaszusammensetzung. Auch der Vergleich mit dem Versuch [Eger 1996] zeigte keine großen Unterschiede zu den anderen Versuchen, die bei 630 °C durchgeführt wurden.

Dabei entstanden für die Pyrolyse verhältnismäßig wenige Komponenten. 90 % der Gase bestanden aus Kohlenmonoxid und Kohlendioxid. Das Verhältnis dieser beiden Gase veränderte sich jedoch mit der Temperatur entsprechend dem Boudouard-Gleichgewicht [Holleman]. Bei einer Temperatur von 730 °C lag das Verhältnis der beiden Kohlenoxide dem Gleichgewicht sehr nahe. Bei 630 °C wurde jedoch weit mehr Kohlenmonoxid (CO/CO₂-Volumenverhältnis: 55/45) gefunden als nach dem Boudouard-Gleichgewicht (CO/CO₂-Volumenverhältnis: 3/7) zu erwarten war. Daher muss mehr Kohlenmonoxid als Kohlendioxid bei der Pyrolyse erzeugt worden sein.

Bei der niedrigeren Temperatur fanden sich mehr aliphatische Kohlenwasserstoffe im Gas. So wurden bei 630 °C zwischen 5 % und 6 % Methan, sowie zwischen 2 % und 3 % Ethan im Gas gefunden. Daneben waren noch Kohlenwasserstoffe mit bis zu sechs Kohlenstoffatomen im Gas nachweisbar. Bei 730 °C nahm nicht nur die Zahl der detektierten Kohlenwasserstoffe ab, sondern auch deren Konzentration. So sank die Ethen-Konzentration auf 0,59 % bis 0,88 %. Der Methangehalt nahm dagegen nur geringfügig ab. Die Abnahme der aliphatischen Produkte im Gas kann auf eine zunehmende Aromatisierung bei höherer Temperatur hindeuten.

Tab. 6-4: Gasbilanz der PET-Pyrolyse. Der Versuch [Eger] wurde ebenfalls bei 630 °C durchgeführt.

	E1	E2	E3	E4	[Eger]
Temperatur [°C]	733	727	627	630	630
Massenanteil an der Gesamtorganik [%]	48	49	42	55	39
	w [%]				
Wasserstoff	1,2	1,7	0,41	0,31	0,3
Kohlenmonoxid	61	61	39	39	43
Kohlendioxid	28	31	50	51	46
Methan	5,4	3,2	5,8	5,1	4,9
Ethan	0,25	0,24	0,60	0,62	0,5
Ethen	0,88	0,59	2,2	2,5	1,8
Ethin	0,03	0,01	0,15	0,14	0,1
Propan	0,01	+	0,05	0,07	+
Propen	0,08	0,05	0,39	0,53	0,3
Propin	-	-	-	0,01	-
Butane	-	-	0,01	0,01	+
1-Buten	-	-	0,11	0,08	+
sonstige Butene	-	-	0,09	0,14	+
1,3-Butadien	0,03	0,01	0,05	0,05	0,1
Pentane	+	-	0,02	-	+
Pentene	-	-	0,01	0,03	+
Isopren	+	-	0,01	0,02	+
sonstige Pentadiene	-	-	0,04	0,01	+
Hexene	-	-	-	0,03	-
Heptene	-	-	-	0,02	-
Benzol	2,7	2,4	0,92	0,97	2,4
Toluol	0,06	0,06	0,01	-	0,1
nicht identifiziert	-	0,01	-	0,06	+
Gesamt	100	100	100	100	100

-: nicht gefunden

+: weniger als 0,01 %, bei [Eger] 0,05 %

6.3 Flüssige Produkte

Soweit vorhanden, wurden die flüssigen Produkte destilliert. Dabei wurde der Fluorenschnitt ($T=295\text{ °C}$ bei 101,3 kPa) angelegt. Es wurden drei Fraktionen erhalten: eine wässrige Phase, eine organische Phase und ein hochsiedender Rückstand (Tab. 6-6).

Der Anteil der flüssigen Produkte an der Gesamtmasse der organischen Produkte war stets gering. Bei den Versuchen bei 730 °C lag der Anteil der flüssigen Produkte zwischen 8 % und 15 %. Bei 630 °C war er so gering, dass eine weitergehende Analyse als nicht sinnvoll erschien. Bei Versuch E3 wurde nur eine wässrige Phase erhalten. Bei Versuch E4 lag keine flüssige Phase vor.

Tab. 6-5: Ergebnisse der Destillationen der flüssigen Produkte bei der Pyrolyse von PET. Bei Versuch E4 wurde keine flüssige Phase erhalten. Bei Versuch E3 war die Masse der flüssigen Phase so gering, dass auf eine weitere Analyse verzichtet wurde.

	E1	E2	E3	E4
Temperatur [°C]	733	727	627	630
Massenanteil der flüssigen Fraktion an der Gesamtorganik [%]	15	7,9	4,2	0
	w [%]	w [%]	w [%]	w [%]
organische Phase	35	14	-	-
wässrige Phase	62	81	100	-
hochsiedender Anteil	2,1	4,8	-	-
Anorganik	1,7	0,2	-	-
Gesamt	100	100	100	-

6.3.1 Organische Phase

Es stand nur bei den Versuchen E1 und E2 bei einer Temperatur von 730 °C genügend Öl für eine sinnvolle Analytik zur Verfügung (Tab. 6-7). Das Öl des Versuches E2 war aufgrund des hohen Acetophenon- und Biphenylanteils hochviskos.

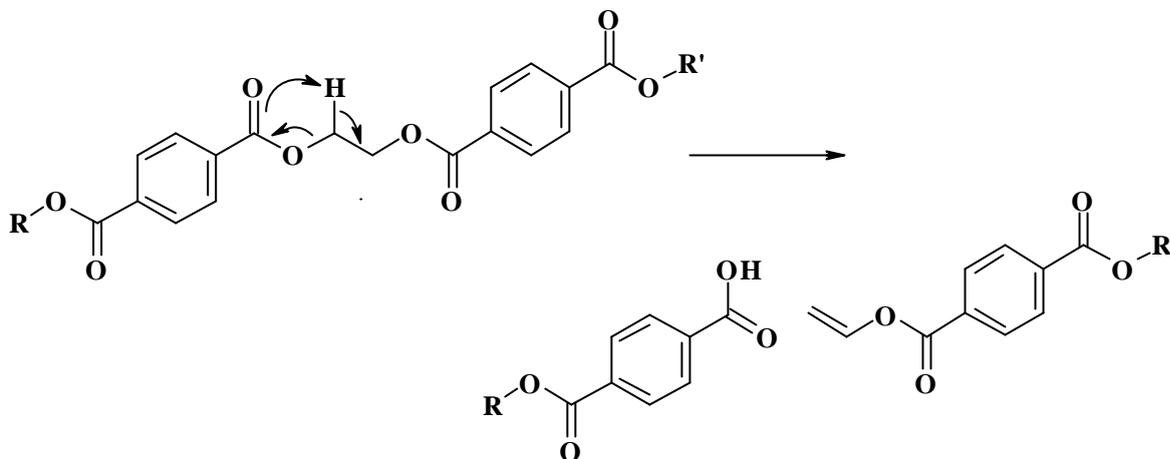
Obwohl die beiden Versuche E1 und E2 bei der gleichen Temperatur durchgeführt wurden, zeigten sie erhebliche Unterschiede in der Zusammensetzung des Öls. Dieses Verhalten kann nur mit der unterschiedlichen Zusammensetzung der Füllstoffe erklärt werden, die unterschiedliche katalytische Eigenschaften besitzen.

Tab. 6-7: Zusammensetzungen der organischen flüssigen Phasen der Versuch E1 und E2 (730 °C) bei der Pyrolyse von PET. Bei den Versuchen E3 und E4 (630 °C) wurden keine solchen Phasen gefunden.

	E1	E2
	w [%]	w [%]
Aliphaten	0,02	0,90
Aromaten	72	45
Benzol	45	5,1
Toluol	3,5	2,0
Ethylbenzol	0,81	0,71
m-Xylol	0,15	0,13
Styrol	6,2	7,3
Phenylethin	0,15	0,16
C3-Benzole	0,71	2,0
C4-Benzole	0,49	0,96
Inden	1,3	1,7
Naphthalin	0,38	0,65
Methylnaphthalin	0,31	0,51
Biphenyl	11	20
Methylbiphenyl	0,72	1,3
Diphenylmethan	0,46	0,65
Fluoren	0,27	0,43
sonstige	0,46	1,5
Sauerstoffhaltige Verbindungen	25	47
Aceton	0,35	2,3
Cyclopentanon	0,16	0,11
Acetophenon	15	27
4-Methylacetophenon	2,7	4,6
Benzaldehyd	0,66	0,81
andere Aldehyde und Ketone	0,23	2,4
Ether	0,04	-
aliphatische Alkohole	0,02	-
Phenol	1,1	1,4
andere Phenole	0,04	0,07
Benzo Säuremethylester	0,32	0,46
andere Ester	0,01	0,55
Benzo Säure	4,2	7,6
andere organische Säuren	-	0,05
sauerstoffhaltige Heterocyclen	-	0,13
sonstige Verbindungen	2,1	0,11
Thiophen	0,75	-
Benzonitril	1,3	-
andere Nitrile	-	0,04
Stickstoffheterocyclen	-	0,04
sonstige	0,05	-
halogenierte Kohlenwasserstoffe	-	0,03
nicht identifiziert	0,95	0,09
Wasser	0,45	6,3
Gesamt	100	100

-: nicht gefunden

Die pyrolytische Spaltung von PET kann nicht nur, wie bei Polymerisaten, radikalisch stattfinden, sondern auch über eine Wasserstoffübertragungsreaktion [Montaudo 1993]:



Formel 6-1

Findet diese Reaktion auf beiden Seiten eines Ringes statt, dann kann Terephthalsäure erhalten werden. Der größte Teil der Terephthalsäure wird bei diesen Temperaturen decarboxyliert. Im ersten Schritt erhält man dabei Benzoesäure, im zweiten Schritt Benzol. Das Benzol kann dann durch eine Arylierungsreaktion (Scholl-Reaktion) zum Biphenyl weiterreagieren [March].

Das Öl aus E1 bestand fast zur Hälfte aus Benzol, wodurch die Viskosität des Öls relativ niedrig war. Im Versuch E2 ging der Gehalt an Benzol dagegen zu Gunsten von Acetophenon und Biphenyl zurück. Es wurden im Versuch E2 auch vermehrt andere Ketone und ein höherer Anteil an Benzoesäure gebildet. Durch den polareren Charakter des Öls in Versuch E2 stieg auch dessen Wasseranteil an.

Bei den stickstoffhaltigen Verbindungen zeigte sich eine völlig unterschiedliche Zusammensetzung der beiden Öle. Dabei wurde in Versuch E1 ein großer Anteil an Benzonnitril gefunden. Dagegen wurden in Versuch E2 nur Spuren von stickstoffhaltigen Verbindungen erhalten. In Versuch E1 wurde außerdem Thiophen gefunden, während in Versuch E2 Chlorbenzol und Chlormethan identifiziert werden konnten. Diese Unterschiede sind auf verschiedene Zusätze und Farbstoffe zurückzuführen.

Ein Vergleich mit dem Versuch [Eger 1996], der bei 630 °C durchgeführt wurde, ist nur bedingt möglich. In diesem mit reinem PET durchgeführten Versuch waren die Hauptprodukte in der organischen Phase ebenfalls Benzol (17 %) und Acetophenon (10 %). Dagegen wurde nahezu kein Biphenyl (0,5 %) gefunden. Im Gegensatz zum Versuch [Eger 1996] wurden bei den Versuchen E3 und E4, die bei der gleichen Temperatur durchgeführt wurden, keine flüssigen organischen Phasen gefunden.

Tab. 6-8: Zusammensetzungen der wässrigen Phasen der Versuche E1 und E2 bei der Pyrolyse von PET (730 °C). Bei Versuch E3 fiel zu wenig wässrige Phase für eine Untersuchung an. Bei Versuch E4 wurde keine wässrige Phase erhalten. Die Versuche E3 und E4 wurden bei 630 °C durchgeführt.

	E1	E2
	w [%]	w [%]
Aliphaten	-	0,03
Aromaten	0,53	1,4
Benzol	0,22	0,13
Toluol	0,01	0,05
Styrol	0,02	0,22
sonstige C ₂ -Benzole	-	0,03
C ₃ -Benzole	-	0,08
C ₄ -Benzole	-	0,03
Naphthalin und Derivate	-	0,05
Biphenyl	0,17	0,65
Biphenylderivate	0,10	0,05
Diphenylmethan	+	0,02
Anthracen	0,01	0,02
sonstige	-	0,04
Sauerstoffhaltige Verbindungen	1,3	1,8
Aceton	0,45	0,32
Cyclopentanon	0,01	+
Acetophenon	0,15	0,91
4-Methylacetophenon	0,02	0,15
Acetaldehyd	0,09	+
Benzaldehyd	-	0,03
andere Aldehyde und Ketone	-	0,08
Phenol*	0,09	0,05
andere Phenole	-	+
Ester und Lactone	-	0,02
Essigsäure	0,44	0,01
Benzoessäure	0,04	0,25
andere organische Säuren	-	+
sauerstoffhaltige Heterocyclen	-	+
sonstige Verbindungen	-	0,05
Thiophen	-	+
Nitrile	-	0,05
Stickstoffheterocyclen	-	+
halogenierte Kohlenwasserstoffe	-	+
Nicht identifiziert	0,07	0,03
Wasser	98,1	96,7
Gesamt	100	100

+: gefundene Masse kleiner als 0,05 %

-: Komponente nicht gefunden

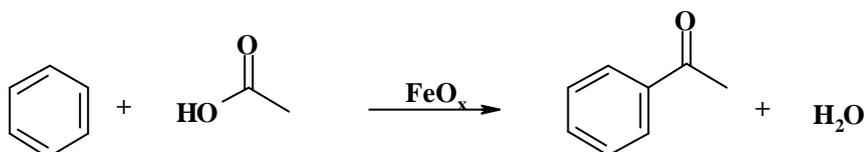
* Phenol wurde gemeinsam mit Benzonnitril gefunden

6.3.2 Wässrige Phase

Bei den Versuchen E1, E2 und E3 fielen wässrige Phasen an (Tab. 6-8). Bei Versuch E3 war die erhaltene Menge an Wasser so gering, dass eine weiterführende Untersuchung nicht erfolgte.

Bei allen hier behandelten Versuchen war der Anteil der Wasserphase stets größer als der der organischen Phase. Dabei zeigte sich die gleiche Tendenz wie bei der Untersuchung der organischen Phase, dass aufgrund des stärker polaren Charakters der organischen Verbindungen aus Versuch E2 sich in dessen wässriger Phase 50 % mehr organischer Stoffe lösten als in Versuch E1.

Das Spektrum der gefundenen Verbindungen entspricht dem, das auch in der organischen Phase gefunden wurde. Auch hier dominierten Benzol, Acetophenon und Biphenyl. Allerdings wurden polare Stoffe erwartungsgemäß in der wässrigen Phase angereichert. Auffällig ist die Anwesenheit von Essigsäure in Versuch E1, wo diese nach Aceton die wichtigste organische Komponente in der wässrigen Phase war. In Versuch E2 tauchte Essigsäure dagegen nur in Spuren auf. Damit entwickelte sich der Essigsäuregehalt gegen die Tendenz, die die Entstehung carboxylgruppenhaltiger Verbindungen in Versuch E2 bevorzugte. Möglicherweise war Essigsäure aber auch eine Zwischenstufe bei der Entstehung von Acetophenon:



Formel 6-2

Dieser Prozess entspricht einer elektrophilen Substitution, ähnlich einer Friedel-Crafts-Acylierung [March], und wird durch die vorhandenen Metalloxide katalysiert.

6.4 Feste Produkte

Die festen Produkte fielen in den Kühlern und dem Prallabscheider an und blieben zum größten Teil in diesen hängen. Das führte zwangsläufig zu Verstopfungen in der Anlage.

Die dabei erhaltenen Produkte der Versuche E2, E3 und E4 standen zur weiteren Untersuchung zur Verfügung (Tab. 6-9). Dazu wurde das Produkt mit Methanol extrahiert und gaschromatographisch untersucht. Der im Methanol unlösliche Rest wurde getrocknet und gewogen. Danach wurde dieser Rest mit Natronlauge extrahiert und der nicht lösliche Rest ebenfalls getrocknet. Das Produkt des Versuches E1 wurde aufgrund des hohen Anorganikgehalts nicht weiter untersucht.

Tab. 6-9: Zusammensetzung der Feststofffraktion nach der Pyrolyse von PET bei 730 °C (E2) und 630 °C (E3 und E4). Die NaOH-löslichen Verbindungen enthalten keine methanollöslichen Verbindungen.

	E2	E3	E4
	w [%]	w [%]	w [%]
Aromatische Kohlenwasserstoffe	6,0	6,1	5,1
Benzol, Toluol, Xylol	-	0,44	0,44
andere Benzolderivate	-	0,91	0,78
Naphthalin und Derivate	0,22	0,04	0,20
Biphenyl	4,5	2,5	2,2
Biphenylderivate	0,36	0,52	0,49
Diphenylmethan	0,18	0,17	0,15
Fluoren	0,19	0,19	0,15
Anthracen	0,25	0,11	0,10
Terphenyle	0,19	0,54	0,48
andere kondensierte Aromaten	0,22	0,55	0,14
Ketone und Aldehyde	3,4	10	8,9
Acetophenon	2,3	4,7	4,2
4-Methylacetophenon	0,63	0,22	0,09
Benzophenon	0,24	0,70	0,63
Acetylbenzoyl	-	1,2	1,1
1,4-Diacetylbenzol	0,01	0,97	0,84
sonstige	0,22	2,4	2,1
andere sauerstoffhaltige Verbindungen	2,0	40	36
Phenole	0,23	0,39	0,34
Ester, Lactone und Säureanhydride	0,07	0,10	0,09
Benzoesäure	1,6	29	26
o-Acetylbenzoesäure	-	1,9	1,8
p-Acetylbenzoesäure	-	5,2	4,7
Zimtsäure	-	1,3	1,1
Ethylbenzoesäure	0,01	0,75	0,68
andere Säuren	0,07	1,0	0,88
sonstige	-	0,1	0,34
nicht identifizierte methanollösl. Verbindungen	0,35	1,8	1,5
nicht detektierte methanollösl. Verbindungen	0,53	22	25
NaOH-lösliche Verbindungen	-	10	11
weder Methanol noch NaOH-lösl. Verb.	52	10	3,7
Wasser	-	-	9,8
Anorganik	36	0,41	0,05
Summe	100	100	100

-: nicht detektiert

Es zeigten sich deutliche Unterschiede in der Zusammensetzung der festen Produkte bei den Versuchen, die bei verschiedenen Temperaturen durchgeführt wurden. Dagegen waren bei den bei 630 °C durchgeführten Versuchen E3 und E4 nur geringe Unterschiede in der Zusammensetzung der Feststoffe zu erkennen.

Bei einer Pyrolysetemperatur von 730 °C war der größte Teil der festen Produkte weder in Methanol noch in Natronlauge löslich. 88 % des Feststoffes verblieben dabei als Rückstand. Davon waren 36 % anorganische Komponenten. Bei den restlichen 12 % handelte es sich um methanollösliche Produkte. Dabei ist vor allem der geringe Anteil an sauerstoffhaltigen Verbindungen auffällig. Dagegen fanden sich bei den Versuchen bei 630 °C nur 4 % bis 10 % in den Extraktionsmedien unlösliche Feststoffe. 45 % bis 50 % der bei dieser Temperatur erhaltenen Verbindungen waren sauerstoffhaltig. Dabei handelte es sich zum größten Teil um Säuren und Ketone. Benzoesäure stellte dabei mit 26 % bis 29 % die Hauptkomponente. NaOH-lösliche Produkte wurden bei 730 °C nicht detektiert. Bei 630 °C betrug der Anteil der NaOH-löslichen Produkte etwa 10 %. Dabei handelte es sich hauptsächlich um Terephthalsäure. Das Fehlen von Säuren bei 730 °C kann durch eine stärkere Decarboxylierung durch die Pyrolyse erklärt werden.

Im Gegensatz zu den sauerstoffhaltigen Verbindungen blieb der Anteil der Kohlenwasserstoffe nahezu konstant. Dabei wurden neben geringer Mengen Phenylaliphaten vor allem kondensierte Kohlenwasserstoffe, Biphenyle und Terphenyle gefunden. Auffällig war dabei, dass die Temperaturerhöhung zu einer Zunahme des Biphenylanteils führte, während die Anteile an Biphenylderivaten und Terphenylen abnahm.

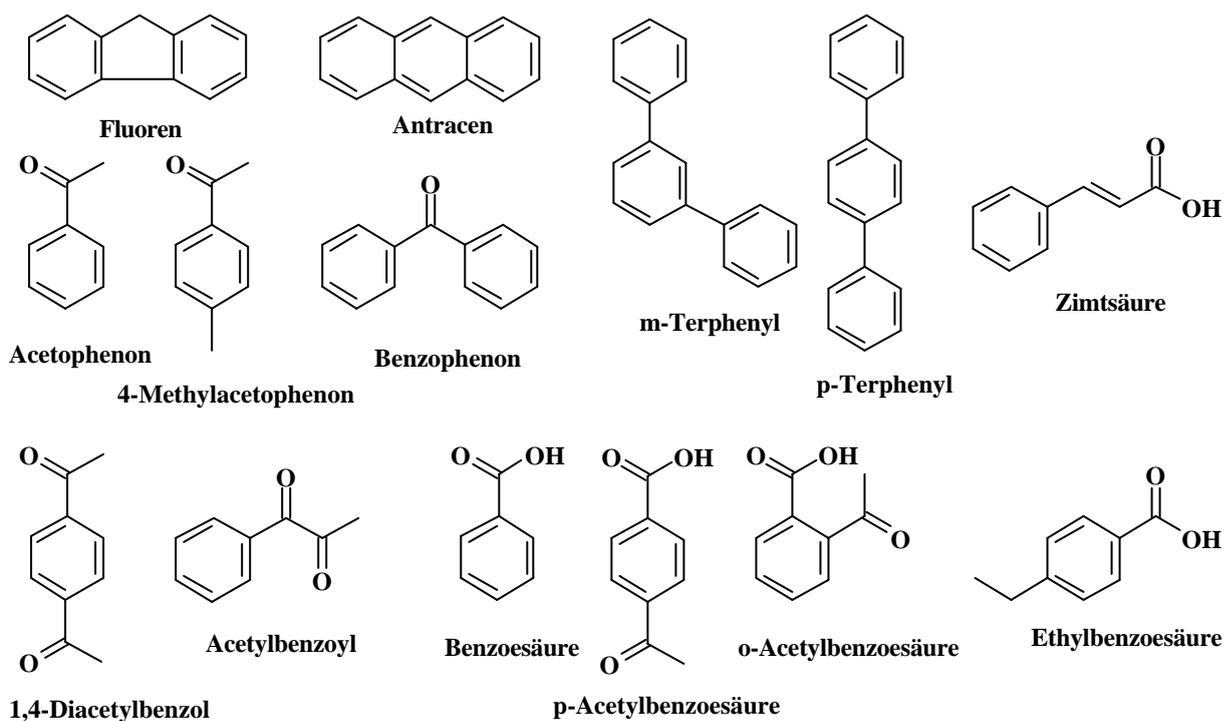


Abb. 6-2: Hauptkomponenten der festen Produkte bei der Pyrolyse von PET

Der Vergleich mit dem Versuch [Eger 1996] ist hierbei schwierig, da die Stofftrennung bei diesem Versuch säulenchromatographisch über Kieselgel erfolgte. Dadurch war es möglich, Stoffe zu identifizieren, die aufgrund ihrer geringen Flüchtigkeit gaschromatographisch nicht zu erfassen sind. Auch in diesem bei 630 °C durchgeführten Versuch war Benzoesäure mit 36 % die Hauptkomponente. Danach folgte Monomethylterephthalat mit 26 %, das in den Versuchen E2 bis E4 nicht gefunden werden konnte. Andere Verbindungen besitzen nur geringe Massenanteile. Die gefundene Stoffzusammensetzung in den Versuchen [Eger 1996] ist denen der Versuche E2 bis E4 sehr ähnlich.

6.5 Gesamtmassenbilanz

In dieser Versuchsreihe zeigten sich die größten Unterschiede zwischen den Versuchen verschiedener Temperatur, während in den Versuchen, die bei gleicher Temperatur durchgeführt wurden, sehr ähnliche Ergebnisse erzielt wurden.

Die Hauptprodukte der PET-Pyrolyse waren Kohlenmonoxid und Kohlendioxid. Beide Produkte zeigten ein dem Boudouard-Gleichgewicht entsprechendes Verhältnis. In der Addition fanden sich bei einer Temperatur von 730 °C 42 % Kohlenoxide. Bei einer Temperatur von 630 °C variierte der Kohlenoxidgehalt dagegen beträchtlich. Während bei dem Titandioxid-gefülltem Material lediglich 37 % erhalten wurden, wurde bei dem mit Eisenoxid gefülltem Material der höchste Kohlenoxidgehalt von 44 % erhalten. Mit diesem hohen Kohlenoxidgehalt ging eine Abnahme der sauerstoffhaltigen organischen Verbindungen einher.

Außer den Kohlenoxiden wurden als weitere Gase Wasserstoff, Methan und Ethen erhalten. Höhere aliphatische Verbindungen kamen aufgrund der Struktur des PET nur in geringen Mengen vor. Auch der Anteil der aromatischen Kohlenwasserstoffe bewegte sich in engen Grenzen zwischen 2 % und 3 %. Nur im Versuch E1 wurde mit 5,0 % ein höherer Anteil erhalten. Diese Zunahme ist alleine auf einen extrem hohen Benzolanteil im Öl zurückzuführen. Dadurch ergab sich für die Gesamtmassenbilanz ein Benzolanteil von 3,6 %. Erstaunlich ist der höhere Anteil kondensierter Aromaten und Biphenylderivate bei niedrigerer Temperatur.

Tab. 6-10: Gesamtmassenbilanz der organischen Produkte bei der PET-Pyrolyse bei 630 °C und 730 °C. Die NaOH-löslichen Verbindungen enthalten keine methanollöslichen Verbindungen.

	E1	E2	E3	E4
Temperatur [°C]	733	727	627	630
	w [%]	w [%]	w [%]	w [%]
Gas	46	45	41	49
Kohlendioxid	13	14	21	25
Kohlenmonoxid	29	28	16	19
Wasserstoff	0,56	0,79	0,17	0,15
Methan	2,6	1,5	2,4	2,5
Ethen	0,42	0,27	0,92	1,2
andere C ₂ -Kohlenwasserstoffe	0,13	0,11	0,31	0,38
C ₃ -Kohlenwasserstoffe	0,04	0,02	0,18	0,30
C ₄ -Kohlenwasserstoffe	0,01	0,01	0,11	0,14
aliphatische Kohlenwasserstoffe	+	0,01	0,03	0,06
aromatische Kohlenwasserstoffe	5,0	2,2	2,9	2,3
Benzol	3,6	1,2	0,51	0,59
Benzolderivate	0,66	0,24	0,73	0,38
Naphthalin and Derivate	0,03	0,04	0,02	0,07
Biphenyl	0,56	0,66	1,0	0,80
Biphenylderivate	0,05	0,05	0,26	0,18
andere kondensierte Aromaten	0,10	0,08	0,35	0,32
sauerstoffhaltige Verbindungen	1,4	1,1	21	16
Acetophenon	0,78	0,55	1,9	1,5
Acetylbenzoyl	-	-	0,49	0,39
andere Ketone und Aldehyde	0,26	0,25	1,8	1,3
Phenole	0,06	0,04	0,16	0,12
Heterocyclen	-	+	-	0,11
Ester, Lactone, Anhydride	0,02	0,03	0,04	0,03
Benzoesäure	0,22	0,23	12	9,3
Zimtsäure	-	-	0,56	0,39
p-Acetylbenzoesäure	-	-	2,2	1,7
o-Acetylbenzoesäure	-	-	0,81	0,67
andere Säuren	0,04	0,01	0,74	0,56
andere sauerstoffhaltige Verbindungen	+	-	0,04	0,01
andere Heterocyclen	0,04	+	0,01	0,04
sonstige	0,13	+	-	-
nicht identifiziert	+	0,04	0,73	0,57
nicht detektiert	+	0,05	9,3	8,8
NaOH-lösliche Verbindungen	-	-	4,2	3,8
hochsiedende Fraktion im Öl	0,30	0,35	-	-
weder Methanol noch NaOH-lösl. Verb.	-	4,9	4,1	1,3
Wasser	8,8	5,9	4,2	3,5
Organik an Feststoff	38	41	13	15
Gesamt	100	100	100	100

-: nicht detektiert

+: < 0,05 %

Deutliche Unterschiede zwischen den Temperaturen zeigten sich bei den sauerstoffhaltigen Verbindungen. Bei 630 °C lag deren Anteil zwischen 16 % und 20 %. Bei der Erhöhung der Temperatur auf 730 °C nahm deren Anteil jedoch deutlich ab und lag danach lediglich zwischen 1 % und 2 %. Die Hauptursache des Rückgangs ist das Verschwinden der organischen Säuren. Konnten bei einer Temperatur von 630 °C acht verschiedene organische Säuren nachgewiesen werden, wobei Benzoesäure und p-Acetylbenzoesäure die beiden wichtigsten waren, so wurde bei 730 °C nur noch Benzoesäure in nennenswerten Mengen gefunden. Dabei reduzierte sich der Anteil der Benzoesäure von etwa 10 % auf 0,2 %. In gleicher Weise stieg zwischen 630 °C und 730 °C der Anteil der Organik am Feststoff von 13 % bis 15 % auf etwa 40 %. Da es sich bei diesen Verbindungen hauptsächlich um Ruß und kondensierte Aromaten handelt, muss davon ausgegangen werden, dass es bei höherer Temperatur zu einer zunehmenden Verkokung des PETs kommt. Die dabei entstehenden kondensierten Produkte wurden in dieser Arbeit jedoch nicht weiter untersucht.

6.6 Diskussion

Die Versuche zur Pyrolyse von PET zeigen, dass eine wirtschaftliche Nutzung der Produkte nur schwer möglich ist. Es wird nahezu kein Öl erhalten, das thermisch oder als Grundstoff in der chemischen Industrie genutzt werden könnte. Das Gas besteht zu einem Großteil aus Kohlenoxiden und ist daher ebenfalls thermisch kaum nutzbar. Desweiteren entstehen sehr viele feste Produkte, die jedoch wirtschaftlich nicht interessant genug sind, um dieses Verfahren zu rechtfertigen.

Zudem führt die Entstehung der festen Produkte zu einer Reihe technischer Probleme. Kondensierte aromatische Verbindung geringer Flüchtigkeit können den Reaktor nicht verlassen und führen zur Bildung von Ruß und Kohle. Andere Feststoffe lagern sich an den Wänden der Abscheidungseinrichtungen an und führen zur Verstopfung der Anlage.

Vorteilhaft bei diesem Verfahren ist jedoch, dass auch Materialien mit stark gemischter Zusammensetzung oder hohem Verschmutzungsgrad eingesetzt werden können.

7 Hydrolyse von PET in der Wirbelschicht

Ziel der Hydrolyse von PET ist die Rückgewinnung der beiden Monomere Terephthalsäure und Ethylenglycol. Die Hydrolyse entspricht dabei der Rückreaktion der Veresterung der beiden Monomere. Im Rührkessel verläuft die Hydrolyse innerhalb einer halben Stunde bei 265 °C ohne Katalysator vollständig [Campanelli 1993; Campanelli 1993a]. Für dieses Verfahren sind jedoch Drücke zwischen 4 MPa und 6 MPa notwendig.

7.1 Versuchsdurchführung und Parameter

Für diese Versuchsreihe wurde die Laborwirbelschichtanlage 4 (LWS 4) verwendet. Dabei wurden sechs Hydrolyse-Experimente mit PET durchgeführt.

Die ersten drei Experimente B1, B2 und B3 wurden mit fabrikneuem PET-Granulat (virgin PET) durchgeführt. Sie dienten der Untersuchung des Temperatureinflusses auf das Produktspektrum. Der dabei gewählte Temperaturbereich lag zwischen 400 °C und 500 °C. Dabei war 400 °C die niedrigste zur Durchführung geeignete Temperatur, da Terephthalsäure

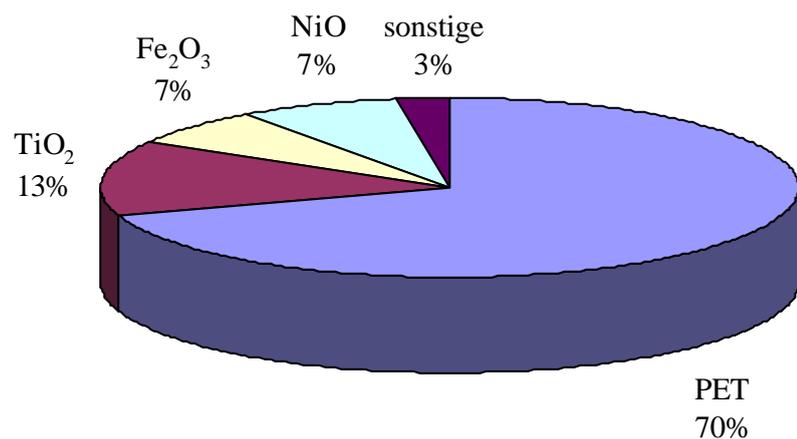


Abb. 7-1: Zusammensetzung des Materials von Versuch J1 – Prepaidkarten aus japanischen Spielcasinos

eine Sublimationstemperatur von etwa 400 °C besitzt [Merck 2001]. Bei einer Temperatur von über 500 °C wurde zunehmend Pyrolyse als Konkurrenzreaktion erwartet. Die Versuche wurden mit einem Dampfdurchsatz zwischen 2,5 kg/h und 4,2 kg/h bei einem PET-Feed von 1 kg/h durchgeführt [Grause].

Danach wurden drei Versuche mit realen Materialien durchgeführt. Das Material für den Versuch J1 bestand aus Prepaid-Karten aus japanischen Spielcasinos (Abb. 7-1). Die Materialien für die Versuche D1 und D2 bestanden aus geschredderten PET-Flaschen. Bei dem Material von Versuch D1 handelte es sich um ungereinigte Flaschen, dass noch das Polyethylen der Verschlüsse und das Papier der Etiketten enthielt (Abb. 7-2). Beides war bei dem Material für Versuch D2 abgetrennt worden. Anschließend war das Material D2 gewaschen worden. Die Versuche mit diesen Materialien wurden alle bei 450 °C durchgeführt. Es wurde jeweils ein Dampfstrom zwischen 1,9 kg/h und 3,0 kg/h verwendet.

Bevor die Versuche durchgeführt werden konnten, waren einige Veränderungen der Anlage notwendig. Zur Erzeugung des benötigten Wasserdampfes wurde ein Dampferzeuger des Typs Dino CD9 der Dino-Anlage- und Maschinenbau GmbH verwendet. Um den Dampf in die Anlage leiten zu können, wurde ein zusätzliches Nadelventil an der Reaktorunterseite angebracht. Die Kontrolle des Dampfdurchsatzes erwies sich dabei als äußerst schwierig. Um den Durchsatz auch über mehrere Versuche einigermaßen konstant zu halten, wurde eine Lochblende zwischen Dampferzeuger und Anlage eingefügt.

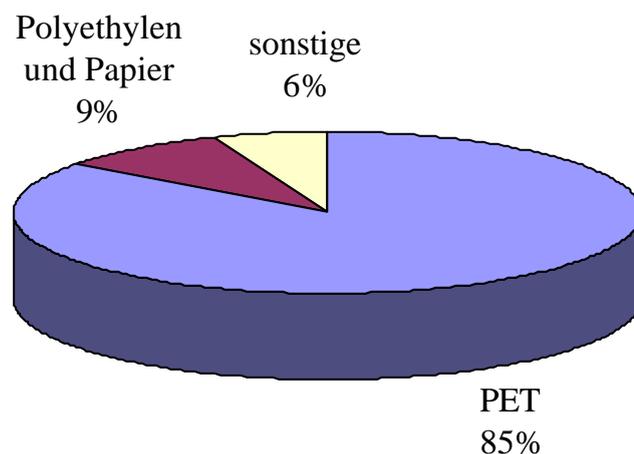


Abb. 7-2: Zusammensetzung der geschredderten PET-Flaschen für Versuch D1. Die Verunreinigungen bestanden zum größten Teil aus Polyethylen und Papier von den Verschlüssen und Etiketten.

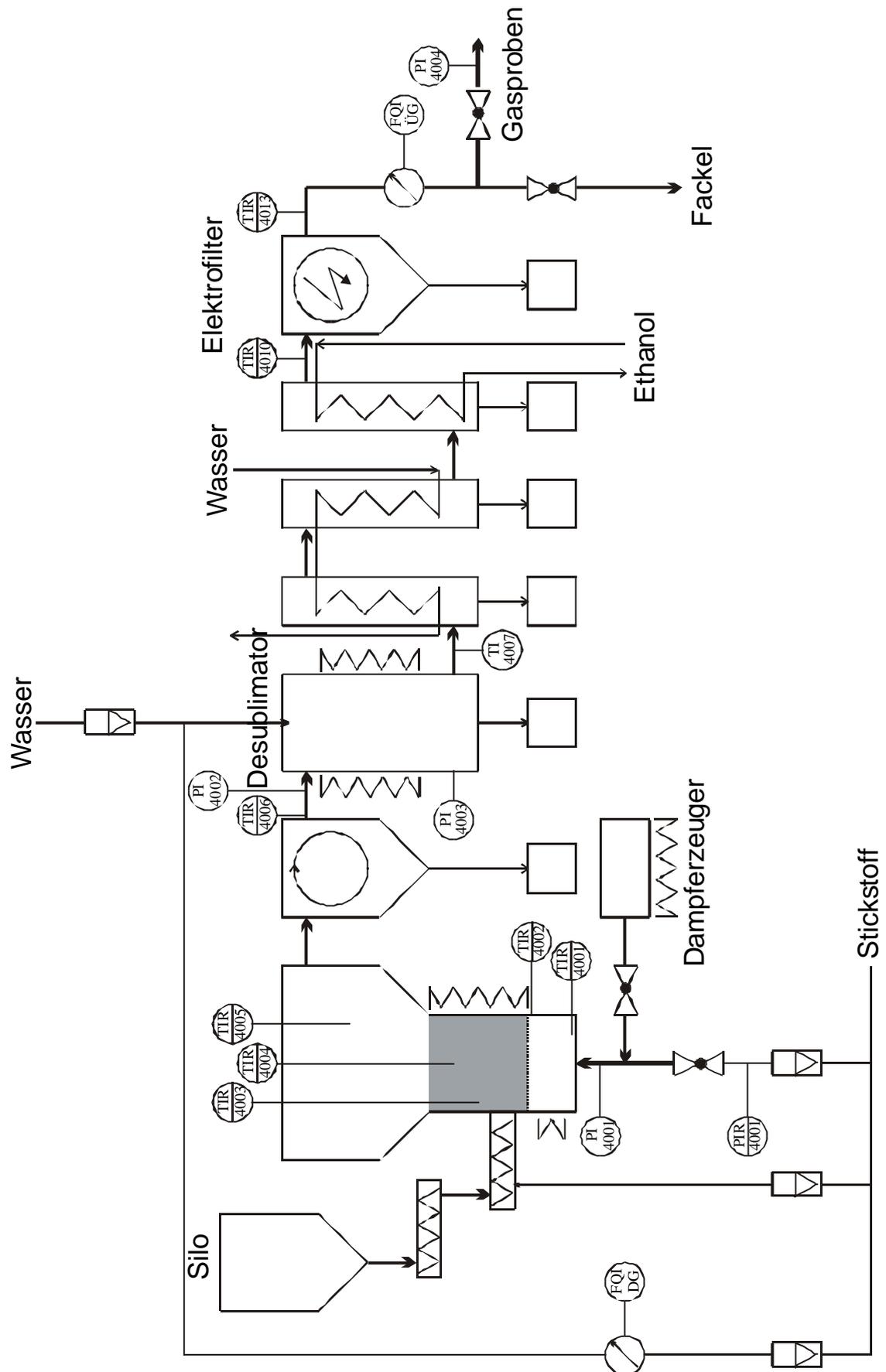


Abb. 7-3: Fließschema der LWS 4 zur Rückgewinnung von Terephthalsäure aus PET.

Tab. 7-1: Versuchsparameter der Versuche zur Hydrolyse von PET

	B1	B2	B3	D1	D2	J1
Temperatur vor Wirbelschicht TIR4001 [°C]	165	164	164	157	170	168
Temperatur Wirbelschicht unten TIR4003 [°C]	400	449	502	455	455	449
Temperatur Wirbelschicht oben TIR4004 [°C]	402	453	507	460	460	453
Freeboardtemperatur TIR4005 [°C]	395	428	472	412	408	407
Temperatur nach Zyklon TIR4006 [°C]	335	344	357	389	392	376
Temperatur nach Desublimator TI4007 [°C]	143	179	168	174	170	175
Temperatur vor Elektrofilter TIR4010 [°C]	5	8	7	13	10	9
Druck vor Wirbelschicht PI4001 [kPa]	16,5	13,5	13,7	12,6	14,3	12,7
Druck nach Zyklon PI4002 [kPa]	5,5	3,4	3,7	2,6	3,1	3,0

Tab. 7-2: Produktverteilung der Versuche zur Hydrolyse von PET

	B1	B2	B3	D1	D2	J1
Einsatzmaterial [g]	2483	1552	1762	3241	2369	2157
PET-Anteil [%]	100	100	100	85	~100	70
Eintragsdauer des PET [h]	2,25	1,5	1,5	3,0	2,75	2,5
Durchsatz von PET [g/h]	1104	1035	1175	1080	861	863
Dampfstrom [kg/h]	2,5	3,4	4,2	1,9	3,0	1,9
mittlere Gasverweilzeit im Reaktor [s]	7,4	5,0	3,8	8,7	5,6	9,1
Produktfraktionen						
Gase [g]	375	354	422	1006	595	420
wässrige Phase [g]	18370	10061	10400	10852	14864	9216
Feststoff aus Kühler [g]	945	802	940	1286	1128	1047
Feststoff aus Desublimator [g]	810	593	447	1149	717	496
Zyklonfraktion [g]	-	-	-	29	-	30
Reaktorfraktion [g]	9781	8845	8845	9066	9135	9532
Gesamt [g]	30281	20655	21054	23388	26439	20741

Aufgrund der ungünstigen Phasenübergangseigenschaften von Terephthalsäure wurde ein Desublimator entwickelt, der einen Großteil der Terephthalsäure aus dem Gasstrom entfernen sollte. Vorausgegangene Versuche der Pyrolyse und Hydrolyse von PET führten in der Regel bereits nach kurzer Zeit zu Verstopfungen der Abscheidungsanlagen durch die Kristallisation von Terephthalsäure unterhalb von 400 °C.

Der Desublimator bestand aus einem Rohr ($d=400$ mm) mit beheizbaren Wänden. Die Kondensation der Terephthalsäure erfolgte durch direkte Kühlung mit Wasser, das über eine Zweistoff-Düse am Kopf des Desublimators eingesprüht wurde. Das Wasser verdampfte dabei vollständig, so dass im Desublimator ein trockenes Produkt erhalten werden konnte. Das aus dem Desublimator kommende Gas besaß eine Temperatur zwischen 160 °C und 180 °C. Auf diese Weise wurde die Terephthalsäure im Desublimator abgeschieden, während Ethylenglycol, Wasser und niedrigsiedende Nebenprodukte in den Kühlern kondensierten. Um die Abscheidung der Terephthalsäure zu verbessern wurden Umlenkleche im Desublimator angebracht.

Die gesamte Abscheidung bestand danach aus einem Zyklon, der auf eine Temperatur von etwa 400 °C geheizt wurde, dem Desublimator, mit einer Ausgangstemperatur für das Gas von etwa 170 °C, zwei wassergekühlten Glaskühler, einem ethanolgekühlten Glaskühler und einem Elektrofilter. Nach jeweils 30 min, 60 min, 120 min und 180 min Versuchsdauer wurden Gasproben entnommen (Abb. 7-3). Die Versuchsparameter sind in Tab. 7-1 dargestellt.

Die Produkte aus den Glaskühlern wurden vereinigt und filtriert. Der daraus erhaltene Filterkuchen wurde im Trockenschrank bei 70 °C getrocknet. Danach standen folgende Fraktionen zur weiteren Untersuchung zur Verfügung (Tab. 7-2):

- die Gasfraktion
- die Wasserfraktion
- die Kühlerfeststofffraktion
- die Desublimatorfeststofffraktion
- die Zyklonfraktion
- der Reaktorsand

Die Gasfraktion und die Wasserfraktion wurden gaschromatographisch untersucht. Die Feststofffraktionen wurden mittels HPLC und NMR untersucht. Außerdem wurde ein Methanolextrakt gewonnen, der gaschromatographisch analysiert wurde. Zyklonfraktion und Reaktorsand wurden gegläht, um den Glühverlust zu bestimmen.

7.2 Temperaturverhalten der Hydrolyse von PET

Der erste Schritt bei der Entwicklung dieses Verfahrens war die Untersuchung des Temperaturverhaltens. Dazu wurde der Temperaturbereich zwischen 400 °C und 500 °C gewählt.

Dieser Temperaturbereich ergab sich aus der Tatsache, dass Terephthalsäure unterhalb von 400 °C desublimiert, oberhalb von 500 °C aber die Pyrolyse, als Konkurrenzreaktion zur Hydrolyse, an Bedeutung gewinnt.

Bei dem eingesetzten Material handelte es sich um fabrikneues PET-Granulat. Dieses enthielt keine Füllstoffe. Daher wurde bei diesen Versuchen auch keine Zyklonfraktion erhalten. Nahezu die gesamte Anorganik, ausschließlich Sand, verblieb im Reaktor. Die graue Färbung des Sandes zeigte schon bei 400 °C die Entstehung geringer Mengen von Ruß an, die auf ein geringes Maß an Pyrolyse hinwies. Bei Versuch B1 wurden zusätzlich zum Ruß auch Verklebungen von Sand mit unzersetztem PET erhalten.

7.2.1 Organische Feststofffraktionen

Die festen organischen Produkte wurden in zwei Fraktionen erhalten. Die Kühler- und die Desublimatorfraktion unterschieden sich optisch kaum voneinander. Die Produkte nahmen jedoch mit steigender Temperatur eine gelbliche Färbung an. Während die Produkte bei 400 °C und 450 °C nahezu weiß waren, zeigten die Produkte bei 500 °C bereits eine deutliche Gelbfärbung. Mittels HPLC-MS konnte Terephthalsäure als Hauptprodukt identifiziert werden. Daneben entstanden zwei Nebenprodukte, Terephthalsäuremonoglycolester und Diterephthalsäureglycolester, in größerer Menge (Abb. 7-4). Andere Oligomere fanden sich nur in Spuren. Die Massenverhältnisse dieser drei Hauptkomponenten wurden mittels $^1\text{H-NMR}$ bestimmt. Weitere niedermolekulare Nebenprodukte wurden im Methanolextrakt durch GC-FID und GC-MS nachgewiesen. Von diesen Produkten spielten nur die Benzoesäure und die Acetylbenzoesäure eine größere Rolle. Alle anderen Komponenten lagen in der Regel unter 0,1 %. Die Ergebnisse der Massenbilanz sind in Tab. 7-3 zusammengestellt.

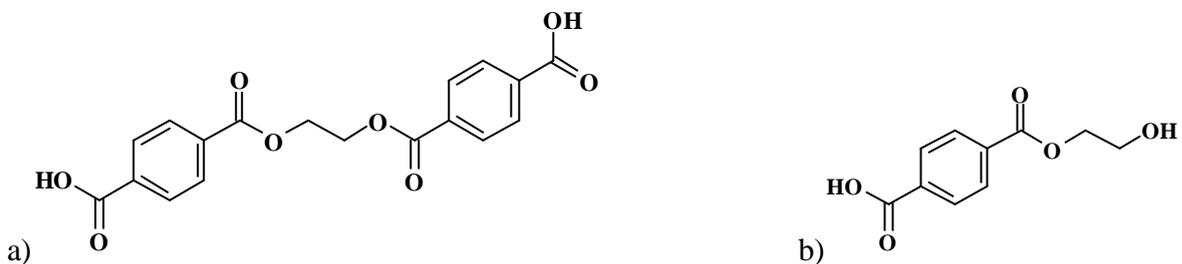


Abb. 7-4: Oligomere in den organischen Feststofffraktionen bei der Hydrolyse von PET: a) Diterephthalsäureglycolester und b) Terephthalsäuremonoglycolester

Tab. 7-3: Produktzusammensetzung der organischen Feststofffraktionen bei der Hydrolyse von PET – w_D : Massenanteile in der Desublimatorfraktion, w_K : Massenanteile im Feststoffanteil der Kühlerfraktion. Es wurde fabrikneues PET eingesetzt.

	B1		B2		B3	
	401	451	505	802	940	940
Temperatur [°C]	810	945	593	802	447	940
Masse der Produktfraktion [g]	w_D [%]	w_K [%]	w_D [%]	w_K [%]	w_D [%]	w_K [%]
Terephthalsäure	53	67	70	70	67	65
Terephthalsäuremonoglycolester	16	22	12	16	5,1	9,0
Diterephthalsäureglycolester	11	11	14	13	27	17
Benzoessäure	0,12	0,10	0,78	0,54	0,40	3,5
Butylbenzoat	0,02	+	0,08	0,02	0,03	0,15
Methylbenzoessäure	+	+	0,01	0,02	0,01	0,10
Ethylbenzoessäure	0,02	0,03	0,03	0,07	0,02	0,14
Acetylbenzoessäure	0,06	0,08	0,08	0,22	0,07	4,0
nicht identifiziert (Methanolextrakt)	0,42	0,03	0,13	0,10	0,06	0,58
Wasser	19	0,20	0,67	0,19	0,47	0,23
Anorganik	0,21	0,06	2,5	0,09	0,40	+
Summe	100	100	100	100	100	100

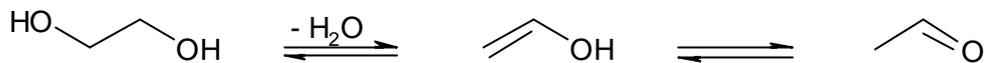
+: Massenanteil < 0,01 %

7.2.2 Wasserphase

Die Wasserphase stand mit dem Kühlerfeststoff im Gleichgewicht, da beide gemeinsam kondensierten. Das führte dazu, dass sich im Kühlerfeststoff nur Komponenten fanden, deren Löslichkeit im Wasser überschritten war. Es fand sich jedoch keine separate organische Phase.

Optisch unterschieden sich die wässrigen Phasen der einzelnen Versuche kaum voneinander. Alle hatten eine leicht gelbliche Färbung. Die erhaltenen Fraktionen rochen süßlich nach Glycol.

Ethylenglycol wurde als Hauptprodukt in der Wasserphase erwartet. Statt dessen wurden jedoch Produkte erhalten, die auf eine Zersetzung des Ethylenglycols hindeuteten. So entstand bei der Dehydratation von Ethylenglycol Acetaldehyd:



Formel 7-1

Desweiteren fanden sich Oxidationsprodukte des Acetaldehyds und des Ethylenglycols, wie Essigsäure und Kohlendioxid. Die Entstehung des Acetaldehyds als Zersetzungsprodukt des

Tab. 7-4: Zusammensetzung der wässrigen Phase in der Temperaturreihe zur Hydrolyse von PET. Es wurde fabrikneues PET eingesetzt.

	B1	B2	B3
Temperatur [°C]	401	451	505
pH	2,98	2,54	2,55
	w [%]	w [%]	w [%]
Acetaldehyd	0,32	0,68	0,55
(E)-2-Butenal	0,01	0,01	+
Essigsäure	0,03	0,03	0,01
Ethylenglycol	0,22	0,14	0,12
Benzoessäure	0,02	0,10	0,24
Ethylbenzoat	0,01	0,01	0,02
hochsiedender Rückstand	0,34	0,31	0,32
nicht identifiziert	0,04	0,03	0,08
Kohlendioxid	0,07	0,10	0,15
Wasser	98,9	98,6	98,5
Summe	100	100	100

+: Massenanteil < 0,01 %

Ethylenglycols konnte mit Hilfe von Pyro-GC-MS-Messungen nachgewiesen werden (s. Anhang).

Aufgrund verschiedener sauer reagierender Verbindungen in der wässrigen Phase lag der pH-Wert zwischen 2,5 und 3,0. Durch die steigenden Benzoesäure- und Kohlendioxidkonzentrationen bei steigender Temperatur nahm der pH-Wert bei den Versuchen B2 und B3 im Vergleich zum Versuch B1 ab.

7.2.3 Gasphase

In der Gasphase fanden sich nur wenige Komponenten. Es war möglich alle detektierten Verbindungen zu identifizieren (Tab. 7-5).

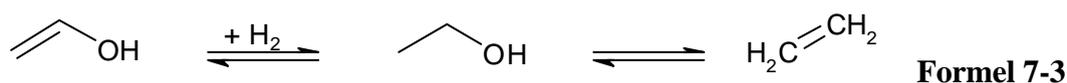
Die Kohlenoxide bildeten den Hauptanteil des erhaltenen Gases. Kohlenmonoxid und Kohlendioxid machten einen Massenanteil von 83 % bis 94 % der Gase aus. Die Entstehung eines so großen Anteils an Kohlenoxiden kann nur durch die Oxidation von Ethylenglycol mit Wasser erklärt werden:



Die Annahme konnte im Pyro-GC-MS (Pyrolyse-Gaschromatographen mit Massenspektroskopiekopplung) bestätigt werden. Beim Einspritzen einer 1,5 %igen wässrigen Glycollösung bei 450 °C in den Pyrolyseofen konnte die Entstehung von Kohlendioxid, Ethen und Acetaldehyd nachgewiesen werden (s. Anhang). Ausserdem wurde ein hoher Volumenanteil an Wasserstoff gefunden. In Tab. 7-5 wurden beispielhaft für Versuch B1 die Volumenanteile der verschiedenen Gase dargestellt.

Kohlenwasserstoffe wurden nur in geringen Mengen gefunden. Ethen war dabei der Kohlenwasserstoff mit dem größten Massenanteil im Gas. Der Ethenanteil schwankte zwischen 2,3 % und 5,6 %. Die Dominanz des Ethens unter den Kohlenwasserstoffen erklärt sich aus der Struktur des Ethylenglycols. Dabei kann Ethen, wie bei der Pyrolyse von PET, radikalisch aus dem Ester gespalten werden. Ein anderer Weg kann über das Acetaldehyd erfolgen. Dabei wird das Acetaldehyd zu Ethanol hydriert. Danach folgt die Dehydratation zum Ethen:

Ethanol konnte in der wässrigen Phase in geringen Mengen nachgewiesen werden.



Tab. 7-5: Massenanteile w der Gase in der Temperaturreihe bei der Hydrolyse von PET. In dieser Versuchsreihe wurde fabrikneues PET verwendet. Zusätzlich wurden für Versuch B1 die Volumenanteile x angegeben.

	B1	B1	B2	B3
Temperatur [°C]	401	401	451	505
	x [%]	w [%]	w [%]	w [%]
Wasserstoff	46	4,4	0,98	1,5
Kohlenmonoxid	19	25	18	28
Kohlendioxid	31	65	65	66
Methan	0,17	0,13	0,30	0,22
Ethan	0,02	0,02	0,06	0,03
Ethen	1,8	2,3	5,6	2,4
Ethin	-	-	-	0,55
Propan	-	-	-	+
Cyclopropan	0,02	0,05	0,12	-
Propen	0,11	0,21	0,52	0,10
trans-2-Buten	-	-	-	+
1-Buten	-	-	-	0,01
1,3-Butadien	0,01	0,03	0,07	0,08
3-Methyl-1-buten	-	-	-	+
2-Methyl-2-buten	-	-	-	+
1,3-Pentadien	-	-	-	0,13
1-Hexen	-	-	-	+
3-Methyl-1-penten	0,01	0,06	0,14	+
3-Methyl-1,3-pentadien	-	-	-	0,01
Octen	0,04	0,23	0,55	0,26
Acetaldehyd	1,5	3,2	7,8	0,81
Summe	100	100	100	100

+: Massenanteil < 0,01 %

-: nicht detektiert

Der geringe Anteil an Methan führte zu Problemen bei der Korrelation der Chromatogramme der Inertgase und der Kohlenwasserstoffe. Die zunehmende Anzahl anderer Kohlenwasserstoffe in Versuch B3 deutet auf eine verstärkte Pyrolyse bei einer Temperatur von 500 °C hin. Erstaunlich ist das plötzliche Auftreten von Ethin, dass durch eine zweifache Dehydratation von Ethylenglycol entstehen kann. Desweiteren wurde ein Octen gefunden. Dieses Octen kann auf die Anwesenheit von Weichmachern, wie Bis(2-ethylhexyl)phthalat, hindeuten.

7.2.4 Organische Gesamtmassenbilanz

In die Gesamtmassenbilanz (Tab. 7-6) flossen alle Produkte ein, die aus der Umsetzung des Edukts PET stammten. Im Gegensatz zur Pyrolyse wurden im Fall der Hydrolyse durch die Reaktion des PET mit Wasser stets mehr organische Produkte gefunden, als eingesetzt wurden.

Bei Versuch B1 entstanden zusätzlich 646 g Verklebungen im Reaktor. Dabei handelte es sich um nicht umgesetztes PET, bei dem teilweise noch die Struktur des Granulats zu erkennen war. Dieses Material wurde bei der Aufstellung der Gesamtmassenbilanz nicht berücksichtigt.

Es wurden mit Terephthalsäure und Ethylenglycol zwei Hauptprodukte bei der Hydrolyse von PET erwartet. Während Terephthalsäure in großer Menge gefunden wurde, wurde ein Großteil des Ethylenglycols zersetzt.

In allen Versuchen bildete die Terephthalsäure das Hauptprodukt mit einem Anteil zwischen 44 % und 51 %. Bezogen auf das eingesetzte PET ergab sich eine Ausbeute zwischen 60 % und 72 % (Abb. 7-4). Die größte Ausbeute wurde bei einer Temperatur von 450 °C erzielt. Bei 400 °C lag die Ausbeute mit 68 % geringfügig niedriger. Die Oligomere blieben in ihrem Produktanteil nahezu konstant. Der Anteil der in ihnen gebundenen Terephthalsäure, bezogen auf das PET, nahm jedoch erheblich ab, da sich die Zusammensetzung der Oligomere stark änderte. Bei 400 °C und 450 °C konnten jeweils 90 % der im PET enthaltenen Terephthalsäure in Form von Terephthalsäure oder Oligomeren zurückgewonnen werden. Bei 500 °C sanken jedoch die Ausbeuten stark ab. Die maximale Terephthalsäureausbeute bei 450 °C ist auf die verstärkte Hydrolyse von Oligomeren zurückzuführen. Die zunehmende Zersetzung von Terephthalsäure setzt erst oberhalb von 450 °C ein.

Bei 500 °C nehmen Nebenprodukte, wie Benzoesäure, Acetylbenzoesäure und andere Benzoesäurederivate auf Grund der stärkeren Decarboxylierung der Terephthalsäure stark zu. Wurden bei 400 °C nur 0,3 % Benzoesäure und nur geringe Mengen anderer fester Nebenprodukte gefunden, stieg der Benzoesäureanteil bei 500 °C um das zehnfache. Der Anteil der Acetylbenzoesäure stieg sogar um das 36fache.

Das zweite erwartete Hauptprodukt, das Ethylenglycol, wurde nur in geringer Menge gefunden. Statt des erwarteten Massenanteils von 27 % an den Produkten, lag der erhaltene Anteil nur zwischen 1,7 % und 0,6 %. Dafür wurden eine Reihe von Stoffen gefunden, die bei der Zersetzung von Ethylenglycol entstehen. Gerade die Zunahme der Kohlenoxide von 15 % auf 21 % zwischen 400 °C und 500 °C korreliert stark mit der Abnahme des Ethylenglycols. Andere Produkte, wie Acetaldehyd und Ethen, blieben in diesem Temperaturbereich dagegen nahezu konstant.

Tab. 7-6: Gesamtmassenbilanz der aus der Hydrolyse des PET entstandenen Produkte, sowie der Ausbeuten an Terephthalsäure und dem Anteil der in den Oligomeren gebundenen Terephthalsäure bezogen auf das eingesetzte PET. Die Gesamtausbeute bezieht sich auf die in den Produkten enthaltene Terephthalsäure.

	B1	B2	B3
Temperatur [° C]	401	451	505
	w [%]	w [%]	w [%]
Feststoffe	75	77	72
Terephthalsäure	47	51	44
Oligomere	23	20	20
Benzoessäure	0,28	1,0	2,9
Acetylbenzoessäure	0,05	0,12	1,7
sonstige	0,03	0,08	0,18
nicht identifiziert	0,17	0,08	0,26
hochsiedender Rückstand	2,7	1,6	1,6
Organik im Reaktorsand	5,2	2,1	1,3
Öle	5,4	6,3	4,2
Ethylenglycol	1,7	0,75	0,62
Acetaldehyd	3,0	5,1	3,0
sonstige	0,63	0,45	0,57
Gase	16	18	21
Ethen	0,37	1,0	0,48
Kohlendioxid	11	13	15
Kohlenmonoxid	4,0	3,5	5,7
Wasserstoff	0,70	0,18	0,31
sonstige	0,12	0,34	0,29
Summe	100	100	100
Ausbeute Terephthalsäure [%]	68	72	60
Ausbeute Oligomere [%]	22	18	15
Gesamtausbeute [%]	90	90	75

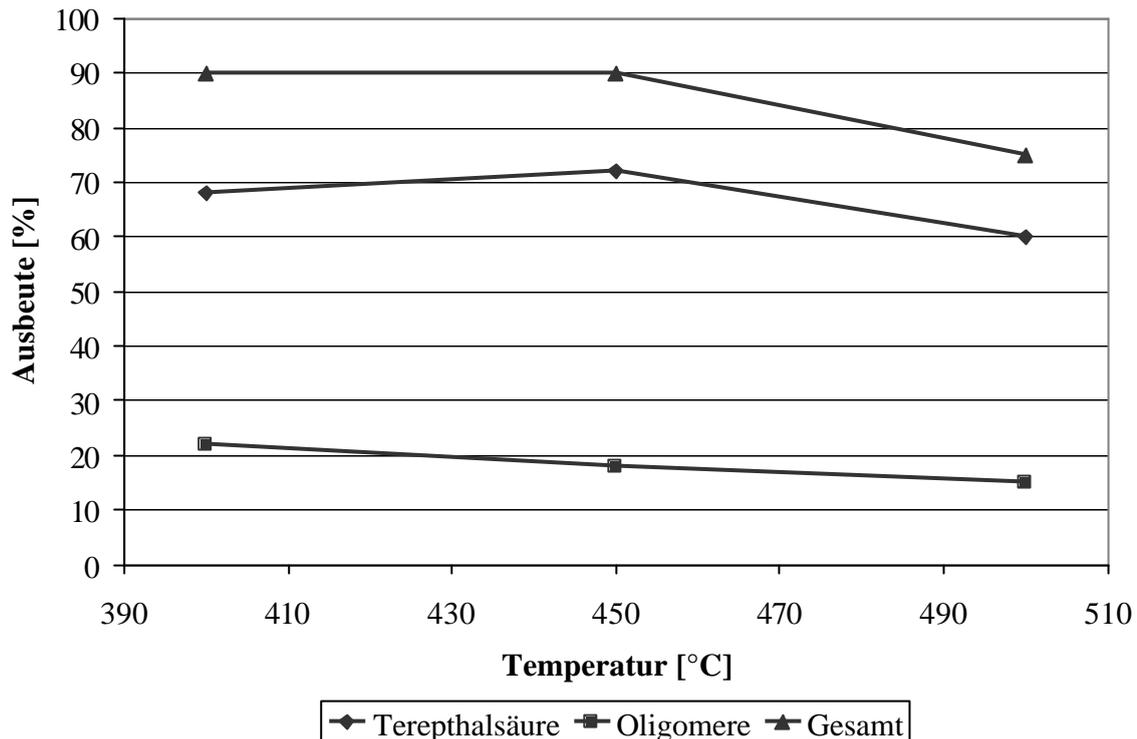


Abb. 7-4: Ausbeuten für die Terephthalsäure und die Oligomeren zwischen 400 °C und 500 °C bei der Hydrolyse von PET

7.3 Untersuchung realer Materialien bei 450 °C

Bei der Untersuchung des Temperaturverhaltens der PET-Hydrolyse zeigte sich, dass bei 450 °C die höchste Terephthalsäureausbeute erreicht wurde. Nun sollte an realen Materialien gezeigt werden, wie sich die Präsenz von Verunreinigungen und Füllstoffen auswirkt.

Als Materialien wurden dabei geschredderte gereinigte, sowie geschredderte ungereinigte, PET-Flaschen verwendet. Das ungereinigte Material enthielt Polyethylen von den Verschlüssen und Papier von den Etiketten der Flaschen (Abb. 7-2, s. o.). Der PET-Gehalt betrug etwa 85 %. Das gereinigte Material kam dagegen dem PET-Gehalt des Granulats sehr nahe.

Als drittes Material wurden japanische Prepaidkarten mit einem PET-Gehalt von 70 % eingesetzt. Diese Karten enthielten als Füllstoff Eisen-, Nickel- und Titanoxide (Abb. 7-1, s. o.).

7.3.1 Feststofffraktionen

Die Desublimator- und Kühlerfraktionen der realen Materialien unterschieden sich bereits in ihrer Färbung von den Produkten des Versuches B2, die bei der gleichen Temperatur gewonnen wurden. Bei den Versuchen D1 und J1 wurden graue Produkte erhalten. Bei dem Versuch

J1 ist diese Färbung durch das vorhandene Eisenoxid zu erklären. Bei Versuch D2 wurde dagegen ein gelbliches Produkt erhalten. Die Gelbfärbung war auf eine mangelnde Temperaturkonstanz während des Versuches zurückzuführen.

Bei diesen Versuchen konnten dieselben Nebenprodukte identifiziert werden, wie in den Versuchen B1 bis B3 (Tab. 7-7). Jedoch wurden in den Versuchen D1 und J1 wesentlich mehr unidentifizierte Komponenten gefunden. Der Massenanteil der Nebenprodukte ist hier generell höher als in den früheren Versuchen. Auffallend ist der hohe Benzoessäuregehalt in der Kühlerfraktion von Versuch J1. Bei diesem Versuch wurde dagegen nur ein geringer Anteil an Acetylbenzoessäure gefunden. Auch finden sich bei diesen Versuchen relativ hohe Anteile an Ethylbenzoessäure in der Kühlerfraktion.

Neben den organischen Feststofffraktionen wurden bei den Versuchen D1 und J1 auch Zyklonfraktionen erhalten. Bei Versuch D1 wurden im Zyklon Wachse abgeschieden, die durch die Pyrolyse des im eingesetzten Material enthaltenen Polyethylens entstanden waren. Im Versuch J1 wurden dagegen die als Füllstoffe eingesetzten Metalloxide im Zyklon abgeschieden. Diese Zyklonfraktion besaß in diesem Fall einen Organikanteil von 35 %.

7.3.2 Wasserphase

Die in den Versuchen D1, D2 und J1 erhaltenen wässrigen Phasen (Tab. 7-8) unterschieden sich kaum von denen der Temperaturreihe B1 bis B3. Nur die Wasserphase des Versuches J1 wies eine intensivere gelbbraunliche Färbung durch gelöste Eisensalze auf. Der pH-Wert bewegt sich im gleichen Bereich, wie in den ersten drei Versuchen.

Bei der gaschromatographischen Untersuchung wurden die selben Stoffe gefunden, wie bei den früheren Experimenten. Allerdings zeigte sich bei der Verwendung verunreinigter oder gefüllter PET-Fractionen ein deutlich erhöhter Organikanteil im Wasser im Vergleich zum reinen PET aus Versuch B2. Diese Erhöhung des Organikanteils ist vor allem auf das Ansteigen des Acetaldehyd- und des Benzoessäureanteils zurückzuführen. Der größere Acetaldehydanteil in Versuch D1 ist auf die Pyrolyse von Papier zurückzuführen. In Versuch J1 dagegen kann ein katalytischer Effekt der Eisen-, Nickel- und Titanoxide nicht ausgeschlossen werden, die zu einer stärkeren Dehydratation des Ethylenglycols führte. Dementsprechend nahm der Ethylenglycolanteil im Wasser stark ab.

Tab. 7-7: Produktzusammensetzung der organischen Feststofffraktionen bei der Hydrolyse realer PET-Materialien – w_D : Massenanteile in der Desublimatorfraktion, w_K : Massenanteile im Feststoffanteil der Kühlerfraktion. Alle Versuche wurden bei 450 °C durchgeführt.

	D1		D2		J1	
	w_D [%]	w_K [%]	w_D [%]	w_K [%]	w_D [%]	w_K [%]
PET-Anteil des Einsatzmaterials [%]	85	100	70	58	84	47
Masse der Produktfraktion [g]	1149	1286	717	1128	496	1047
Terephthalsäure	70	60	77	58	84	47
Terephthalsäuremonoglycolester	5,5	16	2,6	12	3,2	3,6
Diterephthalsäureglycolester	19	14	18	11	8,4	2,5
Benzoesäure	1,2	5,6	0,10	2,0	1,5	18
Butylbenzoat	0,11	0,26	0,02	0,12	0,05	0,10
Methylbenzoesäure	0,01	0,10	+	0,09	+	0,08
Ethylbenzoesäure	0,04	0,33	+	0,22	0,02	0,21
Acetylbenzoesäure	0,04	1,8	0,03	2,3	0,02	0,05
nicht identifiziert (Methanolextrakt)	0,18	1,3	+	0,57	0,07	0,53
Wasser	2,8	0,34	2,3	14	1,4	29
Anorganik	0,14	0,03	0,08	0,02	1,2	0,22
Summe	100	100	100	100	100	100

+: Massenanteil < 0,01 %

Tab. 7-8: Zusammensetzung der wässrigen Phase nach der Hydrolyse realer PET-reicher Materialien bei 450 °C.

	D1	D2	J1
PET-Anteil [%]	85	100	70
pH	2,62	2,80	2,22
	w [%]	w [%]	w [%]
Acetaldehyd	1,0	0,46	1,0
(E)-2-Butenal	0,01	+	0,01
Essigsäure	0,01	0,01	0,05
Ethylenglycol	0,31	0,22	0,09
Benzoessäure	0,40	0,24	0,31
Ethylbenzoat	0,04	0,02	0,03
hochsiedender Rückstand	0,36	0,29	0,25
nicht identifiziert	0,11	0,05	0,18
Kohlendioxid	0,16	0,13	0,17
Wasser	97,6	98,6	97,9
Summe	100	100	100

+: Massenanteil < 0,01 %

7.3.3 Gasphase

Beim Versuch D1 traten deutlich mehr gasförmige Komponenten auf, als bei allen anderen Versuchen (Tab. 7-9). Vor allem durch die Pyrolyse des Polyethylens bildeten sich zahlreiche Kohlenwasserstoffe. Auffällig ist auch der im Vergleich zum Versuch D2 erhöhte Acetaldehydanteil. Da es sich bei dem Material aus Versuch D2 um lediglich gereinigtes D1-Material handelt, kann angenommen werden, dass das zusätzlich entstandene Acetaldehyd aus der Pyrolyse oder Hydrolyse des Papiers stammte. Jedoch ließ sich eine Verbindung im Versuch D1 nicht zuordnen. Da diese Verbindung nur in einem Versuch detektiert wurde, ist zu vermuten, dass es sich dabei ebenfalls um ein Abbauprodukt des Papiers handelte. Es wurde außerdem Benzol im Gas nachgewiesen.

Die Gasfraktion des Versuches J1 zeigte ebenfalls einige Besonderheiten. Der Anteil an Kohlendioxid war in diesem Versuch besonders hoch. Dagegen war der Anteil an Kohlenmonoxid deutlich geringer als in allen anderen Versuchen. Dieser Effekt ist in der Technik als Konvertierung bekannt [Holleman]. Er wird durch Metalloxid katalysiert:



Formel 7-4

Tab. 7-9: Massenanteile w der Gase bei der Hydrolyse von realen PET-haltigen Materialien. Zusätzlich wurden für Versuch B1 die Volumenanteile x angegeben.

	D1	D2	J1	J1
PET-Anteil [%]	85	100	70	70
	w [%]	w [%]	w [%]	x [%]
Wasserstoff	1,4	1,0	3,8	46
Kohlenmonoxid	14	26	7,6	4,8
Kohlendioxid	68	67	82	46
Methan	0,50	0,51	0,28	0,41
Ethan	0,54	0,05	0,06	0,04
Ethen	6,6	3,8	3,5	2,8
Ethin	0,44	0,31	0,14	0,11
Propan	0,28	0,01	0,02	0,01
Propen	1,3	0,10	0,09	0,05
Butane	0,15	-	0,01	+
Butene	0,54	-	0,20	0,10
1,3-Butadien	0,15	0,07	0,04	0,02
2-Butin	0,01	-	-	-
Pentane	0,68	-	-	-
Pentene	0,38	-	0,06	0,02
Pentadiene	0,22	0,18	0,05	0,02
sonstige C ₅ -Komponenten	0,06	-	0,01	+
C ₆ -Komponenten	0,84	-	0,02	0,01
C ₇ -Komponenten	0,08	-	-	-
Octen	0,11	0,86	-	-
Benzol	0,37	-	1,6	0,48
Acetaldehyd	2,1	0,33	0,20	0,10
unbekannte Verbindung	0,74	-	-	-
Summe	100	100	100	100

-: nicht detektiert

Auch wurde ein hoher Benzolanteil gefunden. Dieser korreliert mit dem hohen Benzoesäureanteil, der in den festen Produkten gefunden wurde. Durch eine weitere Decarboxylierung der Benzoesäure war ein größerer Anteil an Benzol zu erwarten.

7.3.4 Verbleib der Metalloxide in Versuch J1

Das in Versuch J1 eingesetzte Material enthielt 7 % Eisen-, 7 % Nickel- und 13 % Titanoxide (Abb. 7-1, s. o.). Der größte Teil dieser Oxide verblieb im Reaktor. Ein kleinerer Teil wurde im Zyklon abgeschieden. Geringe Mengen an Eisen und Nickel wurden in den verschiedenen Produktfraktionen durch AAS nachgewiesen. Eine Untersuchung auf Titan war nicht möglich.

In der Desublimatorfraktion konnten 2800 ppm Eisen und 550 ppm Nickel nachgewiesen werden (Tab. 7-10). In der Kühlerfraktion war der Metallgehalt deutlich geringer. Die Metalloxide wurden nur zu einem geringen Teil vom Wasser aufgeschlossen, so dass in der Wasserphase nur 3 ppm Eisen und 1 ppm Nickel nachweisbar waren. Der weitaus größte Teil der Oxide, die den Reaktor verließen, lagen als Flugstaub vor und wurden, wenn sie den Zyklon verließen, im Desublimator abgeschieden. Gelangten sie in die Kühler, fanden sie sich im Kühlerfeststoff wieder.

Tab. 7-10: Eisen- und Nickelgehalte in den verschiedenen Produktfraktionen des Versuches J1

	Fe [ppm]	Fe [g]	Ni [ppm]	Ni [g]
Desublimator	2800	1,4	550	0,27
Kühlerfeststoff	46	0,024	14	0,007
Wasser	3	0,028	1	0,009
Summe		1,5		0,30

7.3.5 Organische Gesamtmassenbilanz

Bei der Verwendung realer PET-haltiger Materialien als Einsatzgut zeigte sich in allen Versuchen ein geringerer Anteil der Feststofffraktionen an der Gesamtmasse der Produkte (Tab. 7-11). Daraus resultierte auch eine geringere Ausbeute an Terephthalsäure. In Versuch B2 wurde eine Terephthalsäureausbeute von 72 % erzielt. In den Versuchen D1, D2 und J1 dagegen betrug die Terephthalsäureausbeute nur 60 % bis 69 %. Auch der Anteil der Oligomere war in den hier besprochenen drei Versuchen deutlich geringer. Dafür zeigte sich ein Anstieg der Benzoesäure und Benzoesäurederivate. Auch die Zusammensetzungen der anderen Produktfraktionen zeigten größere Ähnlichkeiten zu Versuch B3 als zu Versuch B2.

Die großen Unterschiede zwischen den Versuchen B2 und D2 sind möglicherweise auf die Schwierigkeiten bei der Temperaturkontrolle bei Versuch D2 zurückzuführen. Da zeitweise eine Temperatur von mehr als 470 °C erreicht wurde, kann dadurch die größere Ähnlichkeit der Ergebnisse zu Versuch B3 erklärt werden. Außerdem war zu beobachten, dass sich die Farbe des Produktes bei einer Temperatur von 470 °C schlagartig änderte. Die Farbe des Feststoffes änderte sich deutlich sichtbar von Weiß zu Gelb.

Tab. 7-11: Gesamtmassenbilanz der Pyrolyse realer PET-haltiger Materialien bei 450 °C, sowie der Ausbeuten an Terephthalsäure und dem Anteil der in den Oligomeren gebundenen Terephthalsäure bezogen auf das eingesetzte PET. Die Gesamtausbeute bezieht sich auf die in den Produkten enthaltene Terephthalsäure.

	D1	D2	J1
PET-Anteil [%]	85	100	70
	w [%]	w [%]	w [%]
Feststoffe	68	72	70
Terephthalsäure	37	46	46
Oligomere	16	15	6,2
Benzoessäure	3,4	2,2	11
Acetylbenzoessäure	0,66	0,96	0,03
sonstige	0,28	0,18	0,23
nicht identifiziert	0,50	0,24	0,30
hochsiedender Rückstand	1,04	1,5	1,2
Organik im Reaktorsand	8,5	5,9	5,6
Wachse aus Zyklon	0,77	-	-
nicht detektiert	6,4	-4,5	2,5
Öle	6,2	5,7	6,7
Glycol	1,1	1,1	0,46
Acetaldehyd	3,5	2,5	4,9
sonstige	0,50	2,0	1,3
Gase	27	22	23
Ethen	1,8	0,81	0,76
Kohlendioxid	18	15	18
Kohlenmonoxid	3,8	5,5	1,6
Wasserstoff	0,38	0,21	0,84
sonstige	1,7	0,44	0,56
Summe	100	100	100
Ausbeute Terephthalsäure [%]	62	60	69
Ausbeute Oligomere [%]	17	11	5
Gesamtausbeute [%]	79	71	74

-: nicht gefunden

Versuch D1 unterschied sich von Versuch D2 lediglich dadurch, dass in Versuch D1 nicht gereinigte PET-Flaschen eingesetzt wurden, während das Material in Versuch D2 von Polyethylen, Papier und Verunreinigungen gereinigt worden war. Das eingesetzte Material hatte dabei jedoch nur einen geringen Einfluss auf die Terephthalsäureausbeute. Diese war mit

62 % bei Versuch D1 und 60 % bei Versuch D2 sehr ähnlich. Jedoch nahm die Ausbeute der in den Oligomeren gebundenen Terephthalsäure bei Versuch D2 stark ab. Diese negative Entwicklung ist vermutlich auch auf die schlechtere Temperaturkontrolle zurückzuführen. Die Anteile der anderen Produkte bewegten sich dagegen in sehr ähnlichen Bereichen. Durch die Verkokung des Papiers in Versuch D1 war der Rußgehalt des Reaktorsandes erhöht. Das Polyethylen machte sich durch die Bildung von Wachsen und gasförmiger Kohlenwasserstoffe bemerkbar.

Das Material des Versuches J1 zeichnete sich dagegen durch Metalloxide aus, die als Füllstoffe dienten. Diese Metalloxide zeigten einen deutlichen katalytischen Einfluß auf die entstehenden Produkte. So führte ihre Anwesenheit zur vermehrten Bildung von Benzoesäure durch Decarboxylierung von Terephthalsäure, sowie zur Bildung von Benzol durch Decarboxylierung von Benzoesäure. Diese Verluste schlugen sich jedoch kaum auf die Ausbeute an Terephthalsäure nieder, da gleichzeitig der Anteil der Oligomere in diesem Versuch deutlich zurückging. Auch der Acetylbenzoesäureanteil ging stark zurück. Die Anwesenheit der Oxide führte auch zu einer starken Reduktion des Kohlenmonoxids zu Gunsten des Kohlendioxids und eine Erhöhung des Wasserstoffanteils.

7.4 Ergebnisse der Wirbelschichthydrolyse von PET

Die Versuche konnten zeigen, dass die Hydrolyse von PET in der Wirbelschicht möglich ist. Dabei kann in einem Temperaturbereich zwischen 400 °C und 500 °C eine Terephthalsäureausbeute zwischen 60 % und 72 % erzielt werden. Außerdem blieben bis zu 22 % der Terephthalsäure in den Oligomeren Monoterephthalsäureglycolester und Diterephthalsäureglycolester gebunden. Die ermittelte optimale Temperatur lag bei 450 °C. Bei dieser Temperatur wurden 72 % der Terephthalsäure zurückerhalten. 18 % der Terephthalsäure verblieb in den Oligomeren. Der Anteil der Oligomere kann aber möglicherweise durch die Verlängerung der Verweilzeit des Gases im Reaktor gesenkt werden. Bei der Verwendung realer PET-Materialien wurde erwartungsgemäß eine geringere Ausbeute erzielt. Hier lag bei der Verwendung von PET-Flaschen die Terephthalsäureausbeute zwischen 60 % und 62 %. Bei der Verwendung von japanischen Prepaidkarten, die als Füllstoffe Eisen-, Nickel-, und Titanoxide enthielten, wurde mit 69 % eine Ausbeute erhalten, die nahe an die Ausbeuten bei fabrikneuem Material heranreichte. Durch katalytische Effekte der Oxide fiel der Anteil der Oligomere besonders niedrig aus. Daher ist in diesem Fall durch die Erhöhung der Gasverweilzeit im Reaktor keine Erhöhung der Terephthalsäureausbeute zu erwarten.

Neben der Terephthalsäure und den Oligomeren wurden vor allem Benzoesäure und Benzoesäurederivate gebildet. Die Benzoesäure entstand durch die Decarboxylierung der Terephthalsäure und nahm mit steigender Temperatur zu. Ein besonders hoher Benzoesäureanteil entstand bei der Anwesenheit der Metalloxide bei den japanischen Prepaidkarten. Das wichtigste gefundene Benzoesäurederivat war die Acetylbenzoesäure.

Im Gegensatz zur Terephthalsäure konnte kaum Ethylenglycol zurückgewonnen werden. Das Ethylenglycol wurde nahezu vollständig durch die Oxidation mit Wasser und anderer Zersetzungsreaktionen zerstört. Als Hauptprodukte entstanden Kohlendioxid und Kohlenmonoxid. Weitere Produkte, die auf das Ethylenglycol zurückgingen, waren Acetaldehyd, Ethen und Essigsäure.

Gegenüber anderen vergleichbaren Verfahren zum chemischen Recycling von PET besitzt dieses den Vorteil, dass es kontinuierlich und unter Normaldruck arbeitet. Durch eine Gasverweilzeit im Reaktor von wenigen Sekunden werden die entstandenen gasförmigen Produkte sofort abtransportiert und so dem Gleichgewicht und möglichen Nebenreaktionen entzogen. Allerdings ist aufgrund der Sublimationstemperatur der Terephthalsäure von 400 °C eine relativ hohe Temperatur notwendig, bei der eine teilweise Zerstörung der Hauptprodukte in Kauf genommen werden muss. Die Terephthalsäure muss danach durch geeignete Verfahren abgeschieden werden, die eine Verstopfung von Anlagenteilen verhindern. Ebenfalls nachteilig kann sich der Energiebedarf des Verfahrens auswirken, da ein großer Bedarf an Wasserdampf besteht.

8 Rückgewinnung von Terephthalsäure nach dem UnPET-Prozess

Die US-Firma United Resource Recovery Corporation entwickelte ein Verfahren zum chemischen Recycling von Polyestern [US 5,580,905], der als UnPET-Prozess bezeichnet wird. Im UnPET-Prozess wird der Polyester durch Verseifung mit einem Alkalihydroxid in seine ursprünglichen Monomere, das Polyol und die Polycarbonsäure gespalten. Dieses Verfahren basiert auf dem URRC-Prozess [Be], bei dem jedoch nur die Oberfläche des Polyesters abgebaut wird.

Im UnPET-Prozess (Abb. 8-1) wird der verunreinigte fein gemahlene Polyester in einer konzentrierten Alkalihydroxid-Lösung im stöchiometrischen Verhältnis aufgeschlämmt. Dabei kann auch ein Benetzungsmittel zugegeben werden. In einem Drehrohrofen wird die Mischung auf eine Temperatur zwischen 230 °C und 290 °C erhitzt. Dabei verdampft zuerst das Wasser der basischen Lösung, dann das während der Reaktion freiwerdende Ethylenglycol, dass als Produkt gewonnen wird. Da der Prozess nicht in einer inerten Atmosphäre stattfindet,

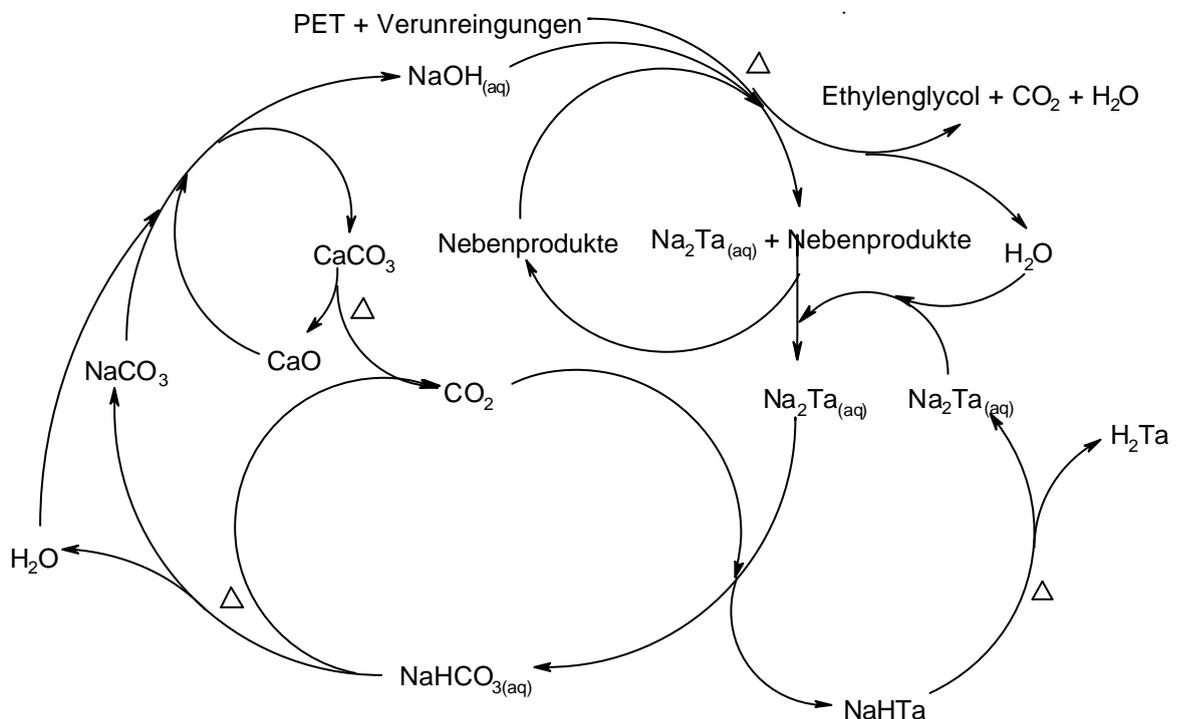


Abb. 8-1: Reaktionsschema des UnPET-Prozesses. In dem Prozess fallen nur die Produkte Terephthalsäure (H_2Ta), Ethylenglycol und durch Oxidation von Verunreinigungen CO_2 und Wasser an. Als Zwischenprodukte treten Dinatriumterephthalat (Na_2Ta) und Mononatriumterephthalat (NaHTa) auf. Der Prozess kann auch mit anderen Hydroxiden, wie Kaliumhydroxid durchgeführt werden.

sondern in einer sauerstoffreduzierten, werden Verunreinigungen, wie Papier und andere Holzprodukte, Baumwolle, Fette und Fettsäuren, sowie Kunststoffe, wie Polystyrol, PVC und Celluloseacetat, zum CO_2 abgebaut. Das dabei entstehende Primärprodukt aus Alkaliterephthalat und Verunreinigungen wird danach in Wasser gelöst und unlösliche Bestandteile abgetrennt. Die Terephthalsäure wird durch Neutralisation mit einer geeigneten Säure aus der stark basischen Lösung gefällt.

Bei der Verwendung starker Säuren, wie Salzsäure oder Schwefelsäure, kann die Terephthalsäure quantitativ zurückgewonnen werden. Es fallen allerdings große Mengen anorganischer Salze an, die in der Regel entsorgt werden müssen. Eine Alternative dazu stellt die Verwendung von Kohlendioxid dar. Dabei wird in einem ersten Schritt das in Wasser schwerlösliche Monoalkaliterephthalat gefällt und abgetrennt. In einem zweiten Schritt wird das Monoalkaliterephthalat in Wasser suspendiert. Bei Siedetemperatur löst sich dabei Dialkaliterephthalat im Wasser und kann in den Prozess zurückgeführt werden. Als schwerlösliches Produkt bleibt Terephthalsäure zurück.

Die Lösung aus dem ersten Schritt enthält jetzt Alkalihydrogencarbonat. Durch Erhitzen wird das Wasser verdampft und Alkalicarbonat erzeugt. Das Alkalicarbonat wird in wässriger Lösung mit Calciumoxid umgesetzt. Als Ergebnis erhält man die Alkalihydroxidlösung, die zur Verseifung des PET benötigt wird und schwerlösliches Calciumcarbonat. Das Calciumcarbonat wird zum Oxid geglüht. Das freiwerdende Kohlendioxid dient zur Neutralisation der terephthalathaltigen Lauge.

Als Produkte fallen bei diesem Prozess nur Terephthalsäure, Ethylenglycol und Nebenprodukte aus Verunreinigungen an. Anorganische Salze werden nicht erzeugt. Dafür nimmt man eine ganze Reihe zusätzlicher Reaktionsschritte und einen hohen Energiebedarf in Kauf.

8.1 Gewinnung von Terephthalsäure aus Terephthalatlösungen

Im Rahmen dieser Arbeit wurden zwei der für den UnPET-Prozess erforderlichen Schritte untersucht. Im ersten Schritt wurden basische Terephthalatlösungen mit Kohlendioxid neutralisiert. Im zweiten Schritt wurde das im ersten Schritt erhaltene Monoalkaliterephthalat zu Terephthalsäure und Dialkaliterephthalat umgesetzt.

Für den ersten Schritt wurden zwei verschiedene Materialien verwendet. Die ersten Versuche fanden mit einer reinen Natriumterephthalatlösung mit einer Konzentration von 130 g/l statt. Als zweites wurde Kaliumterephthalat aus dem UnPET-Prozess verwendet. In den Versuchen wurde der pH-Wert mit einer Einstabmesskette gemessen und mit einem Schreiber aufgezeichnet. Bei den Versuchen mit dem Kaliumterephthalat konnte zusätzlich der Kohlendioxidgehalt bestimmt werden. Die Versuche wurden bei einer Reaktortemperatur von 0°C durchgeführt.

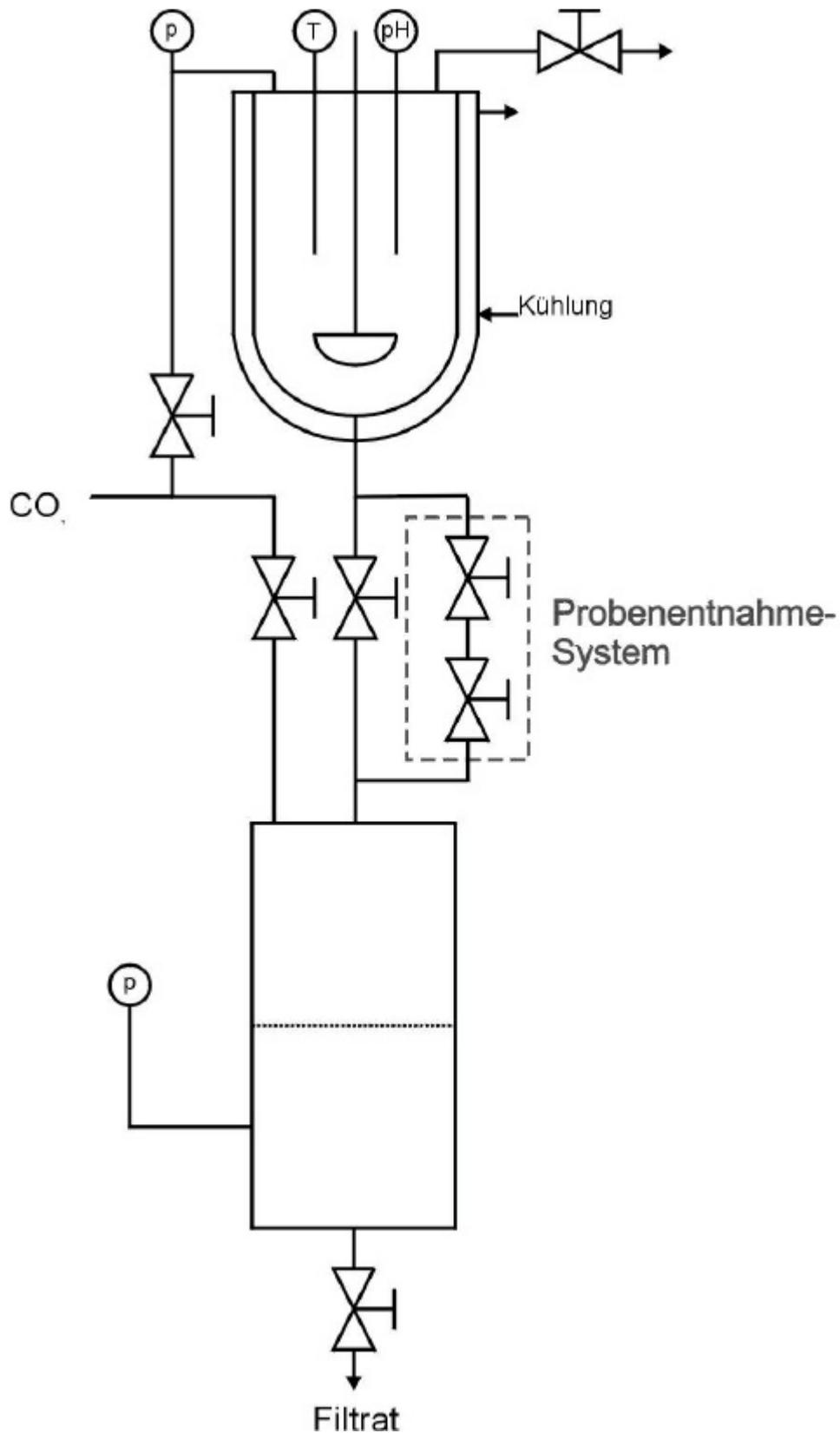


Abb. 8-2: Apparatur zur Neutralisation von Terephthalatlösungen durch Kohlendioxid. Der obere Teil ist der Reaktor, der untere Teil der Druckfilter.

Da es sich bei der Neutralisation mit Kohlendioxid um eine Gleichgewichtsreaktion handelt, musste die Filtration des Monoalkaliterephthalats ebenfalls unter Druck erfolgen, um die Rückreaktion zu unterdrücken. Das Produkt wurde unter Vakuum bei Raumtemperatur getrocknet, da bei höherer Temperatur eine vorzeitige Umsetzung zu Terephthalsäure und Natriumterephthalat nicht ausgeschlossen werden konnte.

Das so erhaltene Monoalkaliterephthalat wurde dann in einem zweiten Schritt zu Terephthalsäure und Dialkaliterephthalat umgesetzt. Diese Versuche wurden in einem 250 ml Rundkolben durchgeführt. Die Reaktion wurde mit Hilfe einer Leitfähigkeitselektrode verfolgt. Dabei wurde das Hydrogencarbonat in siedendes Wasser gegeben. Das Ganze wurde dann bis zu einer konstanten Leitfähigkeit unter Rückfluss gekocht.

8.2 Rückgewinnung von Terephthalsäure aus einer Dinatriumterephthalatlösung

8.2.1 Neutralisation mit Kohlendioxid

Die Neutralisationsversuche wurden mit einer konzentrierten Dinatriumterephthalatlösung ($c_{Na_2Ta} = 130 \text{ g/l}$) durchgeführt. Das entspricht einer nahezu gesättigten Lösung ($c_{Na_2Ta} = 140 \text{ g/l}$) [Merck 2001]. Der pH-Wert der eingesetzten Lösung betrug 6,7. Das entsprach nicht den Erwartungen an das Salz einer schwachen Säure.

Tab. 8-1: Ergebnisse der Neutralisation der Dinatriumterephthalatlösungen mit Kohlendioxid.

V [ml]	p_{CO_2} [kPa]	c_{Na_2Ta} [g/l]	m_{NaHTa} [g]	U [%]	t [h]
550	100	127	14,66	24	1,5
500	200	139	25,28	41	3,2
500	300	139	29,75	48	3,0
600	400	130	39,66	57	20,0
600	600	130	46,72	67	27,5
598	1000	130	55,40	71	43

V: Volumen der Lösung

p_{CO_2} : Kohlendioxid-Druck

c_{Na_2Ta} : Konzentration der Natriumterephthalatlösung

m_{NaHTa} : Ausbeute an Mononatriumterephthalat

U: Umsatz bezogen auf Natriumterephthalat

t: Reaktionszeit bis zur Einstellung eines konstanten pH-Wertes

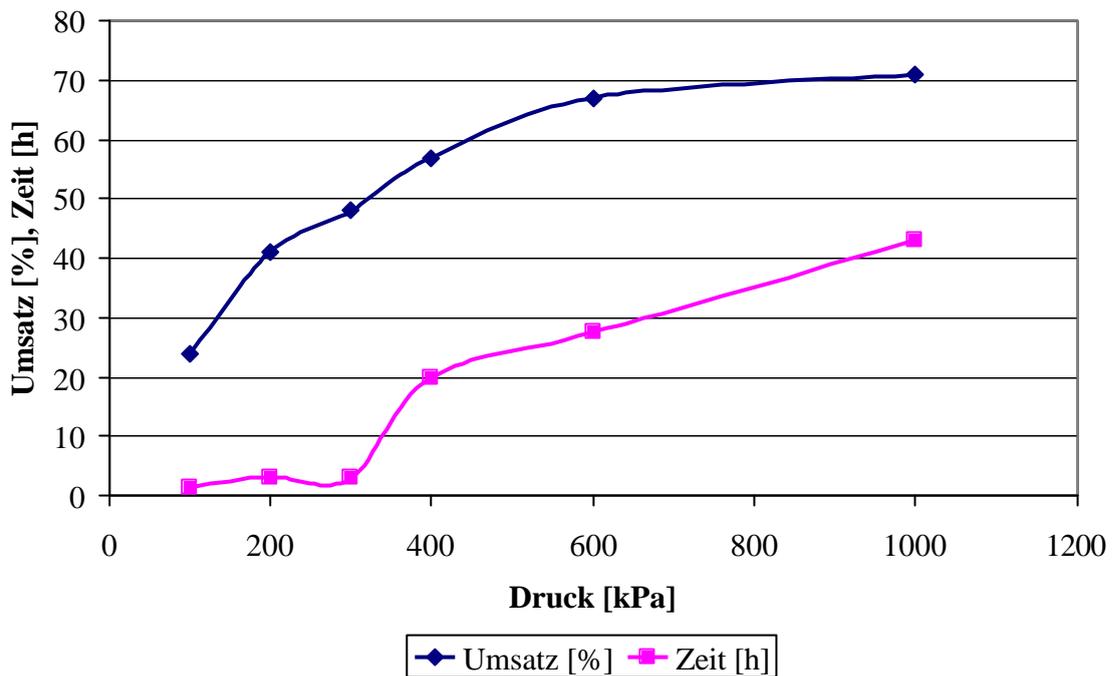


Abb. 8-3: Darstellung des Umsatzes und der Zeit über dem CO₂-Druck bei der Neutralisation einer Natriumterephthalatlösung zur Gewinnung von Mononatriumterephthalat.

Der CO₂-Druck bewegte sich zwischen 100 kPa und 1000 kPa. Während der Neutralisation stieg der pH-Wert bei den Versuchen anfänglich auf 7,4, danach fiel er langsam auf einen pH-Wert zwischen 6,5 und 6,8. Dieses ungewöhnliche Verhalten war bei den Versuchen mit Kaliumterephthalat noch ausgeprägter und wird dort weiter behandelt.

Die Versuche zeigten das erwartete Ergebnis (Tab. 8-1). Die Ausbeute an Mononatriumterephthalat stieg mit wachsendem CO₂-Druck an. Gleichzeitig stieg jedoch auch die Zeit bis zur Einstellung des Gleichgewichts beträchtlich. Konnte bei einem CO₂-Druck von 100 kPa nur ein Umsatz von 24 % in anderthalb Stunden erzielt werden, so wurde bei 1000 kPa zwar ein Umsatz von 71 % erreicht, jedoch wurden dafür 43 Stunden benötigt. Der Umsatz wurde dabei auf das eingesetzte Dinatriumterephthalat bezogen. Die Elementaranalysen entsprachen mit einem Kohlenstoffanteil zwischen 50,6 % und 51,0 % (Theorie: 51,1 %) und einem Wasserstoffanteil von zwischen 2,55 % und 2,63 % (Theorie: 2,65 %) der Theorie. Der Anteil des Natriums lag zwischen 12,1 % und 13,4 % (Theorie 12,2 %). Allerdings sind die Werte für Kohlenstoff und Wasserstoff leicht erniedrigt, während die des Natriums etwas zu hoch sind. Das kann auf Verunreinigungen, wie Natriumhydrogencarbonat, hindeuten. Diese Verunreinigung lies sich leider, wegen des hohen Wassergehalts des Filterkuchens, nicht vermeiden. Ein IR-Spektrum des Mononatriumterephthalats befindet sich im Anhang.

8.2.2 Gewinnung der Terephthalsäure aus dem Mononatriumterephthalat

Bei diesem Verfahrensschritt wurden zwei Wasser-Mononatriumterephthalat-Verhältnisse gewählt. Dabei zeigte sich, dass bei einer 19,4 %igen Mononatriumterephthalatlösung die Umsetzung nicht vollständig war. Dieser Massenanteil hätte bei vollständiger Umsetzung zu einer gesättigten Natriumterephthalatlösung geführt. Allerdings wurden in diesem Versuch 51 % der eingesetzten Masse als terephthalsäurereicher Niederschlag (Theorie: 44 %) zurückgehalten. Dieser Niederschlag enthielt noch einen Natriumanteil von 31 %. Ein besseres Ergebnis wurde bei einer 10,7 %igen Mononatriumterephthalatlösung erzielt. Dabei wurden 42 % terephthalsäurehaltigen Niederschlags erhalten. In diesem Fall enthielt der Niederschlag nur noch Spuren von Natrium. Außerdem wurden 56 % Natriumterephthalat erhalten. Der Massenverlust von 2 % läßt sich durch Natriumhydrogencarbonat erklären, dass in dem eingesetzten Material enthalten war und während des Versuchs Kohlendioxid freigesetzte.

8.3 Rückgewinnung von Terephthalsäure aus einer Kaliumterephthalatlösung

8.3.1 Neutralisation mit Kohlendioxid

Bei dem in dieser Versuchsreihe verwendeten Dikaliumterephthalat handelte es sich um ein Produkt aus dem UnPET-Prozess. Dabei wurden zwei Lösungen für die Neutralisation angesetzt. Eine gesättigte Dikaliumterephthalat-Lösung besitzt einen Massenanteil von 21 % [US 2,697,723]. Dementsprechend wurde eine Menge des UnPET-Materials gewählt, die eine Feststoffkonzentration von etwa 200 g/l zur Folge hatte. Der Anteil der nichtlöslichen Bestandteile betrug 25 %. Diese bestanden zum einen aus nicht vollständig abgebautem PET und

Tab. 8-2: Zusammensetzung der zur Neutralisation verwendeten Lösungen. Nach dem Lösen des UnPET-Materials blieben 25 % unlösliche Bestandteile zurück.

	Lösung 1 c [g/l]	Lösung 2 c [g/l]
Gesamtfeststoff	191,1	240,4
Kalium	91,3	92,7
fällbare Säure (Terephthalat)	76,9	83,9
Hydroxid	5,7	5,7
Carbonat	6,6	7,6
nicht identifiziert	10,6	50,5

Tab. 8-3: Versuchsbedingungen für die Neutralisation des Dikaliumterephthalats aus dem UnPET-Prozess.

Lösung	V [ml]	p [kPa]	c_{CO_2} [g/l]	m [g]	pH	t [h]
1	608	100	-	47,02	7,48	5,0
1	600	200	-	52,64	6,92	2,5
1	594	200	33	52,22	7,07	2,5
1	610	400	43	60,47	6,88	2,5
1	598	700	-	54,31	6,60	-
2	596	100	28	49,13	8,84	3,5
2	600	200	40	61,97	7,11	2,5
2	602	400	46	64,74	6,67	2,0
2	600	700	56	62,43	6,50	1,5

V: Volumen der Dikaliumterephthalatlösung

p: CO₂-Druck

c_{CO_2} : CO₂-Konzentration der neutralisierten Lösung

m: Masse des getrockneten Monokaliumterephthalats

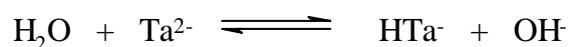
pH: pH-Wert am Versuchsende

t: Reaktionszeit bis zur Einstellung eines konstanten pH-Werts.

Polyolefinen, sowie aus faserartigem Material, das vermutlich aus Papierrückständen stammte. Die Kunststoffrückstände konnte durch Pyrolysegaschromatographie mit Massenspektroskopiekopplung (Pyro-GC-MS) identifiziert werden. Die Lösung besaß eine tiefrote Färbung. Die Unterschiede in den Zusammensetzungen der Lösungen beruhten auf der Inhomogenität des Materials. Die Zusammensetzungen der Lösungen sind in Tab. 8-2 wiedergegeben.

Der Verlauf der Neutralisation zeigte einen charakteristischen Verlauf. Die hier verwendeten Lösungen besaßen einen pH-Wert von über 14. Nach Beginn der Neutralisation sank der pH-Wert innerhalb einer halben Stunde auf ein Minimum ab, stieg wieder an, um danach auf den Gleichgewichts-pH-Wert zu sinken. Dieses Verhalten kann wie folgt erklärt werden:

Zu Beginn der Neutralisation lagen in der Lösung vor allem Kalium-, Terephthalat- (Ta^{2-}) und Hydroxidionen vor. Durch die Neutralisation mit CO₂ sank der pH-Wert. Daraus folgte die Bildung von Hydrogenterephthalationen (HTa^-):



Formel 8-1

Tab. 8-4: Zusammensetzung des aus der Neutralisation der Lösung 2 gewonnenen Monokaliumterephthalats.

p [kPa]	Lösung	m(KHTa) [g]	w(Ta ²⁻) [%]	w%(K ⁺) [%]	U [%]
Theorie			80,4	19,6	-
100	2	49,13	58,7	25,6	58
200	2	61,97	59,0	25,3	73
400	2	64,74	57,3	27,5	73
700	2	62,43	55,9	31,0	69

p: CO₂-Druck während der Neutralisation

m(KHTa): Masse des erhaltenen Monokaliumterephthalats

w(Ta²⁻): Massenanteil des Terephthalats

w(K⁺): Massenanteil des Kaliums

U: Ausbeute an Monokaliumterephthalat bezogen auf Kaliumterephthalat

War das Löslichkeitsprodukt des Monokaliumterephthalats erreicht, so erfolgte die Fällung:



Dadurch wurden der flüssigen Phase Hydrogenterephthalationen entzogen. Das System reagiert nach Formel 8-1 mit der Produktion zusätzlicher Hydrogenterephthalationen, wobei gleichzeitig Hydroxidionen gebildet werden. Möglicherweise spielen auch Effekte der Übersättigung eine Rolle.

Die Ausbeute an Monokaliumterephthalat nahm mit steigendem CO₂-Druck zu, um bei 400 kPa mit 73 % ein Maximum zu durchlaufen (Abb. 8-4). Die Neutralisationszeit nahm dabei ab (Tab. 8-3). Die Ergebnisse der Filtrationen waren recht unterschiedlich. In der Regel konnte der Niederschlag mit einem Filter 595 (Schleicher & Schuell) nicht vollständig von der Flüssigkeit getrennt werden. Ein Blaubandfilter derselben Firma führte zu keiner Verbesserung des Ergebnisses. In einigen Fällen war der Niederschlag jedoch gut filtrierbar. Die eindeutig schlechteste Filtrierbarkeit zeigte sich bei 7 bar CO₂-Druck. Die Filterkuchen besaßen ein Volumen zwischen 150 ml und 200 ml bei einer Feststoffmenge von 50 g bis 60 g. Der Niederschlag wirkte wenig kristallin, sondern eher schlammartig. Der hohe Flüssigkeitsanteil führte zu langen Trockenzeiten zwischen drei und vier Wochen im Vakuum bei Raumtemperatur.

Der Anteil des Terephthalats am erhaltenen Produkt betrug zwischen 55 % und 60 % (Tab. 8-4). Damit lag er deutlich niedriger als der theoretische Wert des reinen Monokaliumterephthalats von 80,4 %. Daraus ergab sich eine Reinheit von 69 % bis 75 % für das erhaltene Produkt. Der Kaliumanteil lag mit 25 % bis 31 % deutlich höher als die Theorie (19,6 %). Da auch der Kohlenstoffanteil mit 40 % bis 42 % deutlich geringer war als von der

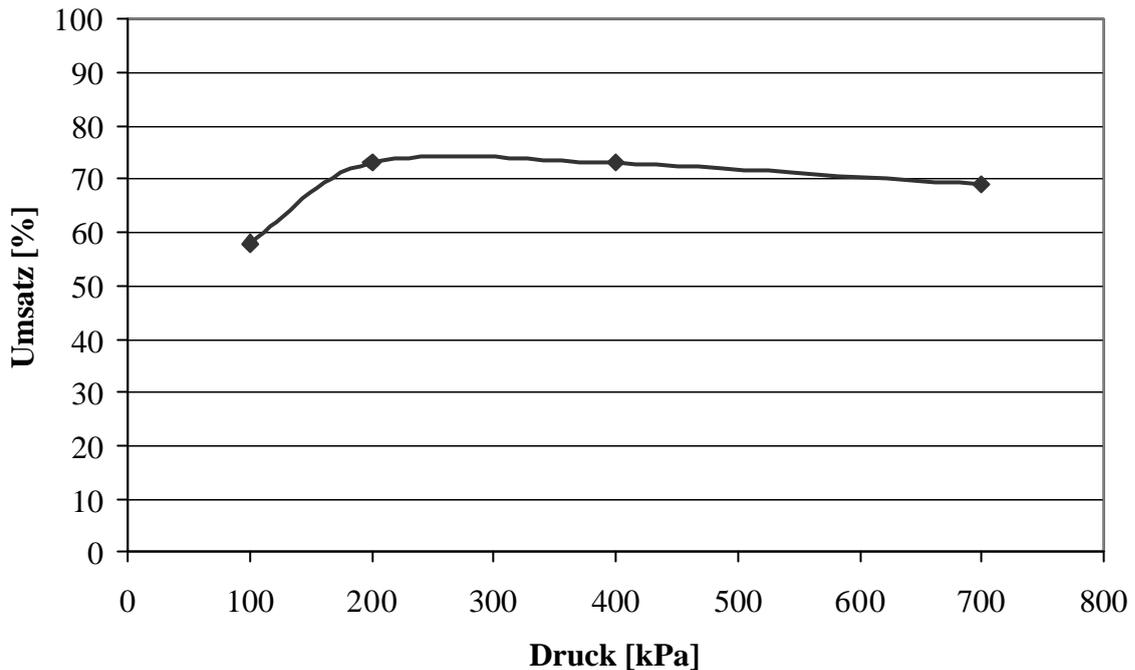


Abb. 8-4: Umsatz des Kaliumterephthalats in Abhängigkeit des CO₂-Drucks bei der Neutralisation mit Kohlendioxid

Theorie (47 %) verlangt, kann davon ausgegangen werden, dass ein Teil der Verunreinigungen auf Kaliumsalze, wie Kaliumhydrogencarbonat, zurückging.

Ein Versuch mit 148 g reinem Dikaliumterephthalat in 600 ml Wasser führte bei 100 kPa zwar zu einer Ausbeute von 88 % Monokaliumterephthalat. Die Reaktionszeit betrug jedoch 20 Stunden.

8.3.2 Terephthalsäuregewinnung aus Monokaliumterephthalat

Um besser reproduzierbare Ergebnisse zu erhalten und den Einfluß von Verunreinigungen zu reduzieren, wurden die ersten Versuche mit reinem Monokaliumterephthalat durchgeführt. Das eingesetzte Material hatte einen Terephthalatgehalt von 76,1 % und einen Kaliumgehalt von 19,4 % (Tab. 8-5).

Für die Durchführung wurde die Suspension in einem 500 ml Kolben in einem Ölbad erhitzt. Während des Versuchs wurden Temperatur und Leitfähigkeit gemessen.

300 ml Wasser wurden in dem Kolben zum Sieden erhitzt. Dazu wurde das Monokaliumterephthalat gegeben und drei Stunden unter Rückfluss gekocht. Die danach entstandene Suspension wurde in zwei Versuchsreihen bei zwei verschiedenen Temperaturen (40 °C und 95 °C) filtriert und mit wenig Wasser gewaschen. Der Niederschlag und das Filtrat wurden bei 110 °C im Trockenschrank getrocknet.

Die Versuche zeigten, dass nach dem Filtrieren der heißen Suspension generell mehr Dikaliumterephthalat in der Lösung gefunden wurde, als nach dem Filtrieren der abgekühlten Suspension. So konnte bei der heißen Filtration noch zwischen 10 g und 20 g Monokalium-

Tab. 8-5: Charakterisierung des eingesetzten Monokaliumterephthalats. Das verwendete Monokaliumterephthalat wurde aus einer Lösung von 68,0 g Terephthalsäure in 600 ml KOH-Lösung mit einem KOH-Gehalt von 55,0 g bei 1 bar CO₂-Druck gefällt. Das Produkt wurde im Trockenschrank bei 110 °C getrocknet. Außerdem enthielt der Niederschlag Reste von Kaliumhydrogencarbonat.

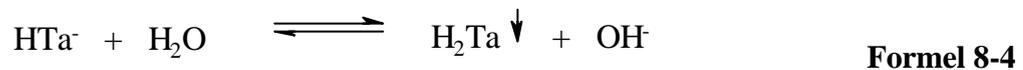
w [%]	gefunden	Theorie
Terephthalat (Ta ²⁻)	76,2	80,4
Kalium (K ⁺)	19,5	19,2

terephthalat auf 300 ml Wasser eingesetzt werden, um das Kalium quantitativ aus dem Niederschlag zu entfernen, während bei der Filtration der abgekühlten Suspension nur zwischen 5 und 10 g eingesetzt werden konnten (Tab. 8-6).

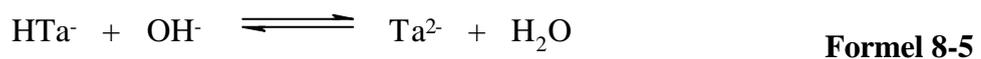
Dieses Verhalten kann durch ein System von Gleichgewichtsreaktionen erklärt werden. Der erste Schritt in diesem System ist das Löslichkeitsprodukt des Monokaliumterephthalats KHTa:



Aufgrund des Säure-Base-Gleichgewichts zwischen Hydrogenterephthalat HTa⁻ und Terephthalsäure H₂Ta und deren geringen Löslichkeit fällt diese schließlich aus:



Die Produktion der Hydroxidionen führt dagegen, der zweiten Protolysestufe entsprechend, zu einem entsprechenden Anteil an Terephthalationen in der Lösung:



Der pH-Wert in der Lösung steigt solange an, bis der Gleichgewichtszustand in Formel 8-4 erreicht ist. Es kann sich entsprechend der ausfallenden Terephthalsäure neues Hydrogenterephthalat lösen. Dadurch reichern sich ebenfalls Kaliumionen in der Lösung an. Wird der Monokaliumterephthalatanteil im System über diesen Gleichgewichtszustand erhöht, erhält man im Niederschlag ein Gemisch aus Terephthalsäure und Monokaliumterephthalat. Die Verhältnisse in der Lösung bleiben davon unbeeinflusst.

Durch die bessere Löslichkeit des Monokaliumterephthalats in heißem Wasser führt die Erhöhung der Temperatur zu einer Verschiebung des Gleichgewichts in Richtung Terephthalsäure und Terephthalat, während die Abkühlung der Lösung das Gleichgewicht wieder in Richtung Monokaliumterephthalat verschiebt.

Tab. 8-6: Terephthalsäuregewinnung aus reinem Monokaliumterephthalat und Monokaliumterephthalat aus dem UnPET-Prozess.
 J_F ist die Filtrationstemperatur. Angegeben sind die Massen der einzelnen Fraktionen: des Niederschlags $m(H_2Ta)$, des eingedampften Filtrats $m(K_2Ta)$ und des Massenverlusts durch ausgetriebenes Carbonat $m(Verlust)$. Darunter sind die jeweiligen prozentualen Anteile $W(H_2Ta)$, $W(K_2Ta)$ und $W(Verlust)$ an dem eingesetzten Monokaliumterephthalat angegeben. $w(Ta^{2-})$ und $w(K^+)$ geben den jeweiligen Massenanteil des Terephthalats und des Kaliums an ihrer jeweiligen Fraktion an. In der letzten Spalte sind die theoretisch zu erwartenden Ergebnisse bei vollständigem Umsatz angegeben.

	reines Monokaliumterephthalat						UnPET		Theorie
	40	40	40	95	95	95	95	95	
$\vartheta_F [^\circ C]$	40	40	40	95	95	95	95	95	
$c [g/300ml]$	5,07	10,14	30,09	5,02	10,04	20,08	5,22	10,14	
$t [min]$	180	180	180	180	180	180	180	180	
$m(H_2Ta) [g]$	1,41	5,76	27,21	1,02	3,59	12,59	1,03	2,23	
$W(H_2Ta) [%]$	27,8	56,8	90,4	20,3	35,8	63,0	19,7	22,0	40,7
$w(Ta^{2-}) [%]$	94,6	84,6	78,6	94,8	98,1	83,0	77,8	80,5	98,8
$w(K^+) [%]$	0,1	12,0	18,5	0,1	0,5	16,6	-	12,1	0
$m(K_2Ta) [g]$	3,10	3,84	2,75	3,41	6,40	7,13	3,94	7,49	
$W(K_2Ta) [%]$	61,1	37,9	9,1	67,9	63,7	35,7	75,5	73,9	59,3
$w(Ta^{2-}) [%]$	68,5	67,4	68,2	68,7	69,1	67,6	64,2	64,9	67,8
$w(K^+) [%]$	31,6	31,4	31,5	30,7	30,6	30,8	29,5	30,1	32,2
$m(Verlust) [g]$	0,56	0,54	0,13	0,59	0,05	0,28	0,25	0,42	
$W(Verlust) [%]$	11,0	5,3	0,4	11,8	0,5	1,4	5,8	4,1	

Bei der Verwendung von Monokaliumterephthalat aus dem UnPET-Prozess konnte auch bei der Filtration der heißen Lösung das Kalium nicht vollständig aus dem Niederschlag entfernt werden. Schon bei der Verwendung geringer Monokaliumterephthalatanteile wurden nur schlechte Terephthalsäurereinheiten erzielt. Dabei zeigten die Werte für den Einsatz von 5 g und 10 g Monokaliumterephthalat große Ähnlichkeit. Das wirft die Frage auf, ob sich das Kalium des aus dem UnPET-Prozess stammenden Monokaliumterephthalat überhaupt quantitativ entfernen läßt und welchen Einfluß die Verunreinigungen dabei haben.

8.4 Ergebnisse der Terephthalsäurerückgewinnung aus dem UnPET-Prozess

Bei beiden eingesetzten Materialien, dem reinen Dinatriumterephthalat und dem Dikaliumterephthalat aus dem UnPET-Prozess, konnte eine starke Abhängigkeit der Ausbeute vom CO₂-Druck nachgewiesen werden. Die Ausbeute stieg bei beiden eingesetzten Materialien mit dem Druck an. Dabei waren die Ausbeuten des Monokaliumterephthalats stets größer als die des Mononatriumterephthalats. Die Ausbeute stieg beim Dinatriumterephthalat in dem gewählten Druckbereich stetig an und erreichte 71 % bei 1000 kPa, während beim Dikaliumterephthalat ein Maximum von 73 % zwischen 200 kPa und 400 kPa durchlaufen wurde. Dabei lag der Reinheitsgrad des Monokaliumterephthalats aus dem UnPET-Prozess bei 70 %, da Verunreinigungen des Ausgangsmaterials mitgefällt wurden.

Als Vorteil beim Einsatz von Dinatriumterephthalat erwies sich die leichte Filtrierbarkeit des Mononatriumterephthalats. Das Monokaliumterephthalat bildete einen schlammartigen Niederschlag, der auch unter optimalen Bedingungen immer einen Wassergehalt von über 70 % enthielt. Außerdem neigte die Aufschlammung zur Schaumbildung, die das Filtrieren bei Drücken über 400 kPa stark erschwerte und zu Ausbeuteverlusten führte.

Im zweiten untersuchten Prozessschritt zeigte das Mononatriumterephthalat Vorteile. Hier konnten Dinatriumterephthalatkonzentrationen von 70 g/l in der Lösung erreicht werden. Das entsprach 125 g (0,66 mol) Mononatriumterephthalat pro Liter Wasser. Bei den Versuchen mit reinem Monokaliumterephthalat konnten 30 g (0,15 mol) pro Liter Wasser suspendiert werden, ohne dass nach der Filtration nennenswerte Mengen Kalium im Niederschlag verblieben. Bei der gleichen Menge Monokaliumterephthalat aus dem UnPET-Prozess blieben im Niederschlag 12 % Kalium zurück. Das läßt vermuten, daß es auf Grund der Verunreinigungen nicht möglich ist, das Kalium vollständig zu entfernen.

Es erscheint daher zweifelhaft, dass der UnPET-Prozess auf Grund seiner Komplexität wirtschaftliche Relevanz erhalten wird. Der Prozess erlaubt zwar die Aufarbeitung aller Nebenprodukte, wodurch Abfallstoffe auf ein Minimum reduziert werden, aber der technische Aufwand für ein Massenprodukt, wie Terephthalsäure, ist groß. Außerdem ist auch die direkte Hydrolyse von PET mit Wasser ohne Katalysatoren oberhalb des Schmelzpunktes von PET möglich. Dieses Verfahren kommt dabei ohne die Aufarbeitung von Salzen aus (s. Kap. 7).

9 Vergleich der verschiedenen Methoden des chemischen Recyclings von PET

In dieser Arbeit wurden drei Methoden zum chemischen Recycling von PET untersucht. Jede dieser Methoden hat ihre Stärken und Schwächen (Tab. 9-1). Es kann dabei jedoch nicht nur das Ziel sein, das alte Polymer zu zersetzen, sondern es müssen dabei Wertstoffe erhalten werden, die in den Wirtschaftsprozess zurückfließen können.

Unter diesen Bedingungen schneidet die Pyrolyse von PET am schlechtesten ab. Hierbei werden kaum verwertbare Produkte erhalten. Bis zu 50 % der Produkte sind Gase, von denen der überwiegende Teil aus Kohlenoxiden besteht. Nahezu der gesamte Rest sind feste Produkte, so dass nur ein geringer Anteil an Öl erhalten wird. Bei 730 °C liegt der Anteil des Öls zwischen 8 % und 15 % und ist stark benzolhaltig. Bei 630 °C ist der Anteil weit geringer.

Ein hoher Anteil der erhaltenen Produkte besteht aus Ruß und schwerflüchtigen Verbindungen. Diese machen einen Anteil von etwa 40 % bei 730 °C und zwischen 13 % und 15 % bei 630 °C aus. Bei 630 °C können noch bis zu 12 % Benzoesäure erhalten werden, die bei 730 °C auf etwa 0,2 % zurückgehen. Alle anderen Produkte liegen unter 2 %.

Diese Ergebnisse machen die Gewinnung von Reinstoffen aus den Produkten der PET-Pyrolyse nicht sinnvoll. Der geringe Anteil an Öl und der hohe Anteil an Kohlenoxiden im Gas läßt auch die energetische Nutzung der Produkte als chancenlos erscheinen. Dazu führen die festen Produkte durch die Verstopfung von Anlagenteilen zu Problemen. In diesem Prozess können auch stark verschmutzte Materialien eingesetzt werden.

Größere Chancen für Recyclingverfahren bieten Hydrolyseprozesse. Diese können mit Hydroxiden oder direkt mit Wasser ausgeführt werden. Es entsteht dabei als Hauptprodukt Terephthalsäure, die nach einer entsprechenden Aufarbeitung wieder in der PET-Produktion eingesetzt werden kann.

Der Umweg über Terephthalatsalze wird im UnPET-Prozess beschrrieben. Durch Suspension von PET-Flakes in konzentrierten Alkalihydroxidlösungen und anschließender Erhitzung auf Temperaturen von bis zu 290 °C werden Terephthalsäuresalze erhalten. Verunreinigungen, wie Papier und Polyolefine, werden in Gegenwart von Sauerstoff teilweise abgebaut. Das dabei erhaltene Gemisch besitzt einen Terephthalatgehalt zwischen 35 % und 40 %.

Nach der Neutralisation mit Säuren werden die Terephthalate in Terephthalsäure überführt. Dabei fallen in der Regel große Mengen an Salzen an. Diese können durch die Verwendung von CO₂ als Säure vermieden werden (Abb. 8-1). Die Rückgewinnung des CO₂ aus den Alkalicarbonaten erfordert jedoch einen aufwendigen Prozess und ist energieintensiv.

Für den Schritt vom Alkaliterephthalat zum Monoalkaliterephthalat sind dabei Drücke von 0,3 MPa bei Kaliumterephthalat und von bis zu 1 MPa bei Natriumterephthalat notwendig,

Tab. 9-1: Vor- und Nachteile von Verfahren zum chemischen Recycling von PET

	Vorteile	Nachteile
Wirbelschichtpyrolyse	<ul style="list-style-type: none"> - Qualität des Eintragsguts unwichtig 	<ul style="list-style-type: none"> - kaum verwertbare Produkte (CO, CO₂, organische Feststoffe) - organische Feststoffe können Anlagenteile verstopfen
UnPET-Prozess	<ul style="list-style-type: none"> - Gewinnung von Terephthalsäure und Ethylenglycol - niedrige Temperatur von 230 °C und 290 °C 	<ul style="list-style-type: none"> - Entstehung großer Salzmengen oder aufwendiger Regenerationsprozess der Nebenprodukte - energieintensiv - Drucktechnik notwendig - sauberes Eintragsgut erwünscht
Wirbelschichthydrolyse	<ul style="list-style-type: none"> - direkte Gewinnung von Terephthalsäure - Betrieb bei Normaldruck 	<ul style="list-style-type: none"> - Verlust des Ethylenglycols - große Menge Wasserdampf notwendig - Abscheidung der Terephthalsäure erfordert spezielle Lösung - energieintensiv - sauberes Eintragsgut erwünscht

um über 70 % des gelösten Terephthalats zu fällen. Dabei werden auch Oxidationsprodukte aus dem Hydrolyseprozess mitgefällt, so dass eine weitere Aufarbeitung der am Ende gewonnenen Terephthalsäure notwendig ist.

Die Hydrolyse von PET in der Wirbelschicht kommt bei einer Temperatur zwischen 400 °C und 500 °C ohne die Verwendung von Katalysatoren aus. Dieser Prozess kann bei Normaldruck ausgeführt werden. Problematisch ist die Desublimation der Terephthalsäure. Die direkt aus dem Gasstrom gefällte Terephthalsäure kann sich in kühleren Bereichen des Reaktors absetzen und Verstopfungen verursachen. Für die Abscheidung der festen Produkte sind spezielle technische Lösungen notwendig. Für die Fluidisierung der Wirbelschicht ist eine große Menge Wasserdampf notwendig, der später wieder kondensiert werden muss. Daher ist dieses Verfahren sehr energieintensiv.

In diesem Prozess wird direkt ein terephthalsäurereicher Feststoff mit einem Gehalt zwischen 45 % und 85 % erhalten. Daher ist ein aufwendiger Reinigungsprozess unumgänglich. Als Nebenprodukte liegen vor allem Oligomere vor. Das Ethylenglycol wird dagegen weitgehend abgebaut.

Von den hier besprochenen Verfahren hat die Wirbelschichthydrolyse die beste Chance auf eine technische Umsetzung, da hierbei die Terephthalsäure direkt gewonnen werden kann. Die aufwendigen Aufheiz- und Abkühlprozesse werden sich in der Praxis minimieren lassen. Auf teure Drucktechnik kann verzichtet werden.

10 Experimenteller Teil

10.1 Pyrolyse- und Hydrolyseexperimente in Wirbelschichtreaktoren

Die Versuche zur Pyrolyse von PMMA und PET, sowie die Hydrolyse von PET wurden an den Laborwirbelschichtanlagen 4 (LWS 4) und 5 (LWS5) durchgeführt. Beide Anlagen wurden zur Pyrolyse von Kunststoffen mit einem Durchsatz von 1 kg/h bis 3 kg/h ausgelegt. Abbildungen der verschiedenen Versuchsaufbauten befinden sich in den entsprechenden Abschnitten. Die technischen Details der verwendeten Reaktoren sind in Tab. 10-1 dargestellt.

Tab. 10-1: Technische Daten der verwendeten Reaktoren LWS 4 und LWS 5

	LWS 4	LWS 5
Wirbelschichtdurchmesser [mm]	130	154,1
Durchmesser der Beruhigungszone [mm]	160	-
Masse des eingesetzten Quarzsandes [kg]	9,00	9,00
Höhe des Reaktors ohne Vorheizung [mm]	1060	670
Übergang in die Beruhigungszone [mm]	530-550	-
Höhe der fluidisierten Wirbelschicht [mm]	480	340
Höhe des Eintrags (Mitte) über dem Wirbelboden [mm]	85	110
Reaktorvolumen [l]	17,0	12,5
Volumen des Wirbelsandes [l]	3,4	3,4
freies Reaktorvolumen [l]	13,6	9,1
freies Volumen in der Wirbelschicht [l]	2,9	2,9

10.1.1 Versuchsvorbereitungen

Der Reaktor wurde bei laufender Eintragsschnecke mit 9000 g Quarzsand gefüllt. Alle Glas- teile der Anlage wurden gewogen. Dann wurde die Anlage montiert. Zur Überprüfung der Dichtigkeit wurde die Anlage mit 10,0 kPa aufgedrückt. Nach einer Stunde durfte der Druck- verlust 5,0 kPa nicht überschreiten. Der Zyklon wurde mit einem Heizband umwickelt und der gesamte Stahlteil der Anlage isoliert. Zuletzt wurden die Schläuche für die Kühlung ange- bracht.

10.1.2 Durchführung

Vor Beginn des Versuchs musste die Anlage mit 2,0 m³ Stickstoff inertisiert werden. Dann konnte die Reaktorheizung in Betrieb genommen werden. Bei der Vorheizung wurde bei den Pyrolyseversuchen eine Temperatur von 400 °C gewählt, um Verkokungen bei der Verwendung von Kreisgas zu vermeiden. Bei den Hydrolyseversuchen wurde eine Temperatur von 150 °C verwendet. Das Zyklonheizband und die bei den Hydrolyseexperimenten verwendeten Desublimatorheizmatten wurden auf 400 °C geheizt. Danach konnten die Kühlsysteme, die Fackel und der Elektrofilter in Betrieb genommen werden.

In den Hydrolyseexperimenten musste nach der Inertisierung der Anlage das Wirbelgas von Stickstoff auf Wasserdampf umgestellt werden. Dies erfolgte, nachdem der Desublimator eine Temperatur von 120 °C erreicht hatte. Gleichzeitig wurde begonnen, Wasser in den Desublimator zu sprühen. Nachdem der Desublimator seine Betriebstemperatur von 160 °C bis 180 °C erreicht hatte, konnte der Eintrag gestartet werden. Während des Versuches wurde die Temperatur der Desublimatorheizmatten auf 290 °C reduziert, um ein zu starkes Aufheizen des Desublimators zu vermeiden.

Vor dem Beginn des Eintrags wurde bei allen Versuchen mit der Aufzeichnung der Anlagentemperaturen und -drücke begonnen. Die Versuchsparemeter wurden alle 15 min überprüft und notiert. Zu Beginn des Versuchs wurden die Gasuhren abgelesen. Dann konnte mit dem Eintrag begonnen werden. Jeweils 30 min, 60 min, 120 min und 180 min nach Versuchsbeginn, sowie kurz vor Versuchsende wurden Gasproben entnommen. Nach Bedarf wurden die Kolben unter den Kühlern gewechselt.

Nach Eintragsende wurden die Gasuhren ein letztes Mal abgelesen. In den Hydrolyseversuchen wurde der Wasserdampf noch weitere 30 min durch den Reaktor geleitet, um PET-Resten die Gelegenheit zu geben abzureagieren. Danach konnte das Wirbelgas wieder auf Stickstoff umgestellt und die Reaktorheizung, die Reaktorvorheizung und das Zyklonheizband, sowie die Desublimatorheizung und -kühlung abgestellt werden. Der Stickstoffstrom wurde solange aufrecht erhalten, bis sich keine nennenswerten Mengen an Wasser und Öl in den Kühlern abschieden. Dann wurden die Kühlsysteme, die Fackel und der Elektrofilter außer Betrieb genommen. Die Anlage wurde mit Stickstoff noch mehrmals aufgedrückt, um den Druckverlust durch den abkühlenden Reaktor auszugleichen.

10.1.3 Nachbereitung

Nach dem Abkühlen des Reaktors wurden die Produkte geborgen. Die Produkte aus den Kühlern wurden vereinigt und die Glasteile erneut gewogen. Der Reaktor wurde geöffnet und der Reaktorsand gewogen. In den Hydrolyseversuchen wurde der Desublimator ebenfalls geöffnet und die festen Produkte geborgen und gewogen.

10.1.4 Aufarbeitung der Pyrolyseprodukte

Die flüssigen Pyrolyseprodukte wurden vereinigt und durch kräftiges Schütteln homogenisiert. Danach wurde eine 200 g bis 250 g Probe entnommen und bis zum Fluorenschnitt (150 °C bei 2,0 kPa) destilliert. Das destillierte Öl schied sich in zwei Phasen, die sich leicht im Scheidetrichter trennen ließen. Beide Phasen wurden gaschromatographisch untersucht. Der Destillationsrückstand wurde bei 815 °C geglüht, um die Restasche zu bestimmen.

Daneben fielen bei der PET-Pyrolyse in den Kühlern feste Produkte an, von denen Proben genommen wurden. 3 g des Feststoffes wurden mit 25 ml Methanol extrahiert. Der verbleibende Feststoff wurde zentrifugiert und getrocknet, dann mit 1 mol/l Natronlauge extrahiert. Nach dem Zentrifugieren des restlichen Feststoffes wurde dieser erneut getrocknet. Der Methanolextrakt wurde gaschromatographisch untersucht. Aus der Differenz der Feststoffmassen nach der Methanol- und der Natronlaugeextraktion wurde der Anteil der sauren Komponenten bestimmt.

10.1.5 Aufarbeitung der Hydrolyseprodukte

10.1.5.1 Kühlerprodukte

Die vereinigten Kühlerprodukte wurden filtriert. Das Filtrat wurde gaschromatographisch untersucht. Zur Bestimmung des hochsiedenden Rückstandes wurde das Filtrat im Trockenschrank bei 150 °C getrocknet. Der Filterkuchen wurde für drei bis vier Tage bei 70 °C im Trockenschrank getrocknet. Der Feststoff wurde analog den Desublimatorprodukten untersucht.

10.1.5.2 Desublimatorprodukte

Die Desublimatorprodukte wurden mittels $^1\text{H-NMR}$ und HPLC untersucht. Zur Bestimmung des Anorganikanteils wurde ein Probe des Produkts bei 815 °C geglüht. Zusätzlich wurde der Feststoff mit Methanol extrahiert. Der Extrakt wurde ebenfalls gaschromatographisch untersucht.

10.1.5.3 Reaktorsand

Zur Bestimmung der organischen Anteile und des Rußgehalts wurde der Sand bei 815 °C geglüht.

10.1.6 Berechnung der mittleren Gasverweilzeit im Reaktor

Die Gasverweilzeit im Reaktor t_R wurde erhalten durch

$$t_R = V_R \frac{t_V}{V_G} \quad \text{Gl. 10-1}$$

wobei V_R das freie Reaktorvolumen (Tab. 10-1), V_G das Wirbelgasvolumen und t_V die Versuchszeit ist.

In den Pyrolyseexperimenten wurde das Wirbelgasvolumen über eine Gasuhr bestimmt. Zusätzlich musste das Gasvolumen der Pyrolyseprodukte berücksichtigt werden.

In den Hydrolyseexperimenten wurde nach jedem Versuch die eingesetzte Wassermasse bestimmt, indem die Massen der anderen Edukte von der Gesamtmasse der erhaltenen Produkte abgezogen wurde. Der Volumenstrom des Wasserdampfes wurde danach durch das ideale Gasgesetz bestimmt. Es wurde näherungsweise davon ausgegangen, dass die Reaktionen im Reaktor volumenneutral erfolgten.

10.1.7 Aufbau des Desublimators

Der von der Werkstatt des Instituts nach eigenen Entwürfen gebaute Desublimator (Abb. 10-1) bestand aus einem Rohr (NW 400, Werkstoff: 1.4571) mit einer Länge von 800 mm. An der Oberseite befand sich der Gaseinlass mit einem Durchmesser von 85 mm. Der Gasauslass an der Unterseite hatte einen Durchmesser von 25 mm. Das Rohr wurde nach unten kegelförmig verschlossen. Am unteren Ende befand sich ein Kugelhahn zur Produktentnahme. Das obere Ende wurde durch einen Deckel abgeschlossen. Dieser Deckel wurde mit dem Desublimator durch Flansche (DIN 2573, NW 400) verbunden. In dem Deckel war eine Zweistoffdüse vom Typ GSC1 der Firma Nürnberger & CO eingelassen.

Der Deckel wurde durch ein Heizband HBS der Firma Horst und der Desublimator durch zwei Heizmatten HMSG Gr. 5, ebenfalls der Firma Horst, beheizt. Sowohl der Deckel, als auch der eigentliche Desublimator wurden durch Mineralwolle isoliert.

Zur besseren Abscheidung wurden zusätzliche Einbauten in den Desublimator eingebracht. Diese Einbauten bestanden aus einem Zylinder mit einem Durchmesser von 350 mm, in den sechs Umlenkleche eingelegt waren. Abgeschlossen wurde der Zylinder durch einen Deckel mit einem Durchmesser von 395 mm. Der Deckel besaß eine Öffnung für den Gaseinlass. Im unteren Teil des Zylinders befand sich eine Öffnung für den Gasauslass. Der Zylinder konnte so auf den kegelförmigen Unterbau des Desublimators gestellt werden, ohne dass der Deckel den beheizten Teil des Desublimators berührte.

Sowohl am Deckel, als auch im unteren Teil des Desublimators konnte der Druck gemessen werden. Am Gasauslass befand sich eine Hülse für ein Thermoelement.

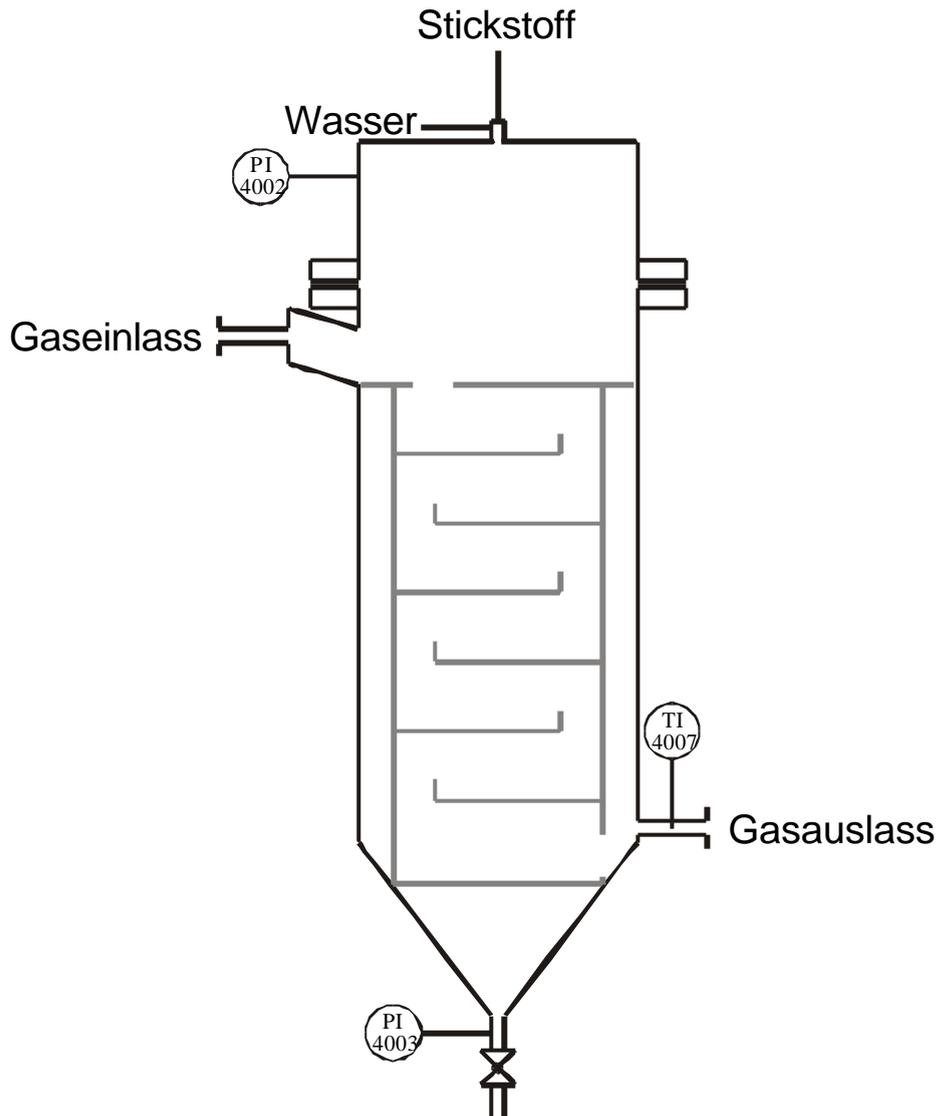


Abb. 10-1: Aufbau des Desublimators zur Abscheidung von Terephthalsäure bei der Hydrolyse von PET

10.2 Durchführung der Rückgewinnung von Terephthalsäure aus dem UnPET-Prozess

10.2.1 Beschreibung der Neutralisationsanlage:

Für die Neutralisationsversuche wurde ein Druckreaktor mit einem Innendurchmesser $d_i = 85$ mm und einer Tiefe von $h = 200$ mm verwendet. Der Reaktor wurde mit Hilfe eines Kühlmantels mit Ethanol gekühlt. Die Temperaturkontrolle erfolgte durch ein Thermoelement innerhalb des Reaktors. Der pH-Wert wurde durch eine pH-Elektrode (Typ 2GE-2-G-U-1, Hersteller: Juchheim) und einen Schreiber überwacht. Der Reaktordruck wurde über ein

Feinmessmanometer kontrolliert. Für die Durchmischung der Lösung im Reaktor sorgte ein Blattrührer.

Unterhalb des Reaktors befand sich der Druckfilter. Die neutralisierte Lösung konnte durch einen Kugelhahn in den Filter abgelassen werden. Die Lösung wurde dann durch ein auf einer Lochplatte aufliegendes Filterpapier filtriert. Durch ein Ventil im unteren Teil des Filters konnte eine Druckdifferenz eingestellt werden, die durch ein Manometer überwacht wurde.

Zur CO_2 -Bestimmung in der neutralisierten Lösung wurde parallel zum Kugelhahn zwischen Reaktor und Filter ein Bypass eingefügt, der durch zwei Kugelhähne abgeschlossen werden konnte. Das Volumen zwischen diesen Kugelhähnen diente als Probenkammer.

Für einen Versuch wurden 600 ml Lösung in den Reaktor gegeben. Dann wurde die Lösung auf 0°C gekühlt und der Reaktor mit Kohlendioxid 30 min gespült. Danach wurde der gewünschte Druck über den Druckminderer der Gasflasche eingestellt. Die Reaktion wurde über eine pH-Elektrode verfolgt. Nachdem der pH-Wert einen konstanten Wert erreicht hatte, wurde das Ablassventil unterhalb des Druckfilters leicht geöffnet. Die Lösung wurde dann über den Bypass in den Druckfilter abgelassen, bis eine Druckdifferenz zwischen den beiden Manometern sichtbar wurde. Dann wurde der Probebehälter geschlossen und der Rest der Lösung über den anderen Kugelhahn abgelassen. War das Filtrat noch durch Niederschlag getrübt, wurde dieses nochmals filtriert.

Der Filterkuchen wurde dann drei mal mit jeweils 100 ml mit CO_2 gesättigtem Wasser gewaschen und dem Filter entnommen. Das Produkt wurde bis zur Gewichtskonstanz unter Vakuum bei Raumtemperatur getrocknet.

10.2.2 Terephthalsäuregewinnung aus dem Hydrogenterephthalat:

Die Versuche zur Gewinnung der Terephthalsäure wurden in einem Dreihalskolben durchgeführt. Zur Kühlung wurde ein Schlangenkühler verwendet. Die Reaktion wurde über eine Leitfähigkeitselektrode, Typ LTA 1, und einem Leitfähigkeitsmessgerät, Typ LF 521 (beide WTW Wissenschaftliche Technische Werkstätten) verfolgt. Der dritte Schliff diente zum Einfüllen des Hydrogenterephthalats. Zur Beheizung des Kolbens wurde ein Ölbad verwendet.

Das Wasser wurde im Kolben vorgelegt und zum Sieden erhitzt. Danach wurde das Hydrogenterephthalat in den Kolben gegeben. Nach Beendigung der Reaktion wurde der verbleibende Niederschlag über einem Büchnertrichter filtriert. Der Filterkuchen wurde im Trichter und die Lösung in einer Kristallisierschale bei 120°C getrocknet.

10.3 Analysen von Edukt- und Produktfraktionen aus den Pyrolyse- und Hydrolyseversuchen

10.3.1 Bestimmung des PET-Gehalts im Material von Versuch D1

Da das Einsatzmaterial von Versuch D1 durch Polyethylen und Papier verunreinigt war, mußten der PET-Anteil und der Anteil des Polyethylen und des Papiers bestimmt werden.

Dazu wurden 200 g des Materials in Wasser gegeben und stark gerührt. Dabei sank das PET ab, während Papier und Polyethylen auf dem Wasser schwammen. Papier und Polyethylen wurden dabei weitgehend abgeschöpft. Das verbleibende PET wurde nochmals mit Wasser und Tensiden gewaschen. Danach wurden die PET-Fraktion und die Papier- und Polyethylenfraktion bei 70 °C getrocknet und gewogen.

10.3.2 Gaschromatographische Untersuchung der Produktfraktionen

10.3.2.1 Gasfraktionen

Zur Bestimmung der Zusammensetzung der Gasproben wurden zwei gaschromatographische Methoden angewandt. Die erste wurde verwendet um Wasserstoff, Stickstoff, Kohlenmonoxid, Methan und Kohlendioxid zu bestimmen. Diese Methode wird im weiteren Verlauf als „Inertgas“ bezeichnet (Tab. 10-2), auch wenn die hier bestimmten Gas nicht wirklich inert sind. Mit der zweiten Methode, „KWST-Gas“ (Tab. 10-3), wurden die Kohlenwasserstoffe erfasst. Die Korrelation beider Chromatogramme erfolgte über den Methanpeak. Dabei ergab sich bei der PET-Hydrolyse das Problem, dass der Methan-Peak in der „Inert-Gas“-Methode

Tab. 10-2: Parameter der Methode „Inertgas“

Gaschromatograph:	Chrompack CP 9001
Korrelationspeak:	Methan
Trennsäule:	Carboplot P7, 25 m, Innendurchmesser: 0,53 mm
Referenzsäule:	PoraPLOT Q, 10 m, Innendurchmesser: 0,32 mm
Trägergas:	Argon, Vordrücke: 36 kPa (Trennsäule), 44 kPa (Referenzsäule)
Detektor:	Wärmeleitfähigkeitsdetektor (WLD), 150 °C
Probenvolumen:	Dosierschleife, 0,5 ml, Split 1:2
Temperaturprogramm:	35 °C (1,5 min) → 15 °C/min → 115 °C (13 min)

Tab. 10-3: Parameter der Methode „KWST-Gas“

Gaschromatograph:	Chrompack CP 9002
Korrelationspeak:	Methan
Trennsäule:	Chrompack Al ₂ O ₃ /KCl-Plot-Kapillarsäule, Länge 50 m, Innendurchmesser: 0,32 mm, Filmdicke: 0,5 µm
Trägergas:	Wasserstoff 5.0, Vordruck: 100 kPa
Injektor:	200 °C
Detektor:	Flammenionisationsdetektor (FID), 250 °C
Probenvolumen:	Dosierschleife, 1000 µl, Split 1:20
Temperaturprogramm:	100 °C (5 min) → 10 °C/min → 120 °C (30 min)

Tab. 10-4: Parameter für GC-MS-Bestimmung „KWST-Gas“

Gaschromatograph:	Hewlett Packard 5890
Trennsäule:	Chrompack Al ₂ O ₃ /KCl-Plot-Kapillarsäule, Länge 50 m, Innendurchmesser: 0,32 mm, Filmdicke: 0,5 µm
Injektor:	200 °C, Split 1:50
Probenvolumen:	2 ml (gasdichte Spritze)
Temperaturprogramm:	wie Methode „KWST-Gas“
Massenspektrometer:	VG 70 SE (Fisons Instruments)
Ionenquelle:	EI, 70 eV
Beschleunigungsspannung:	8 kV
Datenerfassung:	Opus VI.1D auf VAX 2000

häufig nicht sehr ausgeprägt war. Dadurch konnten sich Fehler in der Gasmassenbilanz ergeben.

Die Datenaufnahme erfolgte bei beiden Chromatographen über AD-Wandler vom Typ 900 Series Interface der Firma PE NELSON. Die Bearbeitung der Chromatogramme erfolgte dann durch die Software Turbochrom 4 Chromatographic Workstation (Version 4.0). Beispielchromatogramme der beiden Methoden befinden sich im Anhang.

Die Identifizierung der einzelnen Komponenten erfolgte über GC-MS-Kopplung. Die Parameter der Bestimmung befinden sich in Tab. 10-4.

10.3.2.2 Öl-, Wasser- und Feststofffraktionen

Die nach der Destillation erhaltenen Öl- und Wasserfraktionen aus den Pyrolyseversuchen wurden gaschromatographisch nach der Methode „Pyrolyse-Öl“ (Tab. 10-5) untersucht. Die

Tab. 10-5: Parameter der Methode „Pyrolyse-Öl“

Gaschromatograph:	Hewlett Packard 5890
Trennsäule:	Macherey & Nagel SE 52, Länge: 50 m, Innendurchmesser: 0,32 mm, Schichtdicke: 0,5 µm
Trärgas	Helium 4.6, Vordruck 130 kPa
Probenaufgabe:	0,15 µl, Split 1:20, Injektor: 290 °C
Temperaturprogramm:	30 °C (10 min) → 2 °C/min → 120 °C (0 min) → 3 °C/min → 290 °C (60 min)
Detektor	FID, 290 °C, Range 3 (organische Phase), Range 4 (Wasser)
Datenerfassung	Interface Typ PE Nelson 900, Turbochrom 4.0

Tab. 10-6: Parameter der Methode „Wasser und Methanolextrakt“ zur Analyse der PET-Hydrolyseprodukte

Gaschromatograph:	Hewlett Packard 5890
Trennsäule:	Chrompack CP-WAX-52-CB, Länge: 60 m, Innendurchmesser: 0,25 mm, Filmdicke: 0,25 µm
Trärgas	Helium 4.6, Vordruck 180 kPa
Probenaufgabe:	1 µl, Split 1:10, Injektor: 250 °C
Temperaturprogramme:	Wasserphase: 50 °C (5 min) → 10 °C/min → 240 °C (60 min) Methanolextrakt: 100 °C (5 min) → 3 °C/min → 240 °C (75 min)
Detektor	FID, 250 °C, Range 4
Datenerfassung	Interface Typ PE Nelson 900, Turbochrom 4.0

Methanolextrakte der Feststofffraktionen aus der PET-Pyrolyse wurden gegen den Standard Cumol ebenfalls nach der Methode „Pyrolyse-Öl“ vermessen.

Die in den Hydrolyseversuchen angefallenden Feststofffraktionen von Kühler und Desublimator wurden mit Methanol extrahiert. Dazu wurden 3 g des Produkts viermal mit 5 ml Methanol aufgeschlämmt und dann zentrifugiert. Die gesammelten Extraktfraktionen wurden auf 25 ml aufgefüllt und gaschromatographisch untersucht. Die Untersuchung der Wasserfraktion erfolgte direkt nach der Filtration gaschromatographisch. Für beide Produktfraktionen wurde die Methode „Wasser und Methanolextrakt“ (Tab. 10-6) verwendet.

Tab. 10-7: Parameter der GC-MS-Bestimmung des Wassers und des Methanolextrakts

Gaschromatograph:	Hewlett Packard 5890
Trennsäule:	„Pyrolyse-Öl“ Macherey & Nagel SE 52, Länge: 50 m, Innendurchmesser: 0,25 mm, Schichtdicke: 0,25 µm
	„Wasser und Methanolextrakt“ Chrompack CP-WAX-52-CB, Länge: 60 m, Innendurchmesser: 0,25 mm, Filmdicke: 0,25 µm
Injektor:	wie Methoden „Pyrolyse-Öl“ und „Wasser und Methanolextrakt“, Split: 1:50
Probenvolumen:	0,5 µl
Temperaturprogramm:	wie Methoden „Pyrolyse-Öl“ und „Wasser und Methanolextrakt“
Massenspektrometer:	VG 70 SE (Fisons Instruments)
Ionenquelle:	EI, 70 eV
Beschleunigungsspannung:	8 kV
Datenerfassung:	Opus VI.1D auf VAX 2000

Die Auswertung der Chromatogramme und die Zuordnung der Peaks erfolgte über das selbe Datenerfassungssystem analog den Gasen. Beispielchromatogramme der einzelnen Fraktionen befinden sich im Anhang.

Die qualitative Analyse der Produkte erfolgte über GC-MS-Kopplung. Die Parameter sind in Tab. 10-7 wiedergegeben.

10.3.2.3 Responsefaktoren und quantitative Bestimmung der einzelnen Komponenten

Zur Umrechnung der Peakflächen in Massenanteile für die einzelnen Komponenten der Methode „Inertgas“ wurden die Responsefaktoren aus Tab. 10-8 verwendet [Schlesselmann 1997].

Tab. 10-8: Responsefaktoren zur Berechnung der „Inertgase“

Wasserstoff:	$R_{H_2} = 6 \cdot 10^{-3} + 5 \cdot 10^{-6} F_{H_2}$
Methan:	$R_{CH_4} = 0,2028 - 0,2 \cdot 10^{-3} \cdot F_{CH_4}$
Kohlenmonoxid:	$R_{CO} = 1,49 - 8,1 \cdot 10^{-3} \cdot F_{CO}$
Kohlendioxid:	$R_{CO_2} = 1,7118 - 3,9 \cdot 10^{-3} \cdot F_{CO_2}$

Tab. 10-9: DECN: Abnahme der Effective Carbon Number (ECN) bei verschiedenen funktionellen Gruppen im Vergleich zu Naphthalin [Jorgensen].

funktionelle Gruppe	ΔECN
Kohlenwasserstoffe	0,10
Ketone	0,80
Ester	1,27
Ether	0,78
primäre Alkohole	0,42
sekundäre Alkohole	0,58
Phenole	0,83

Zum Vergleich der Peakflächen der Inertgasbestimmung mit den Peakflächen der Kohlenwasserstoffbestimmung, wurden die über den WLD erhaltenen Peakflächen durch eine Korrelationsrechnung über den Methan-Peak in FID-Peakflächen umgerechnet:

$$F_{FID,H_2} = \frac{F_{WLD,H_2} \cdot f_{WLD,H_2} \cdot F_{FID,CH_4} \cdot f_{FID,CH_4}}{F_{WLD,CH_4} \cdot f_{WLD,CH_4}} \quad \text{Gl. 10-2}$$

- F_{FID,H_2} : Peakfläche des Wasserstoffs, auf die FID-Methode korrigiert
 F_{WLD,H_2} : Peakfläche des Wasserstoffs bei der WLD-Methode
 f_{WLD,H_2} : Responsefaktor des Wasserstoffs bei der WLD-Methode
 F_{FID,CH_4} : Peakfläche des Methans bei der FID-Methode
 f_{FID,CH_4} : Responsefaktor des Methans bei der FID-Methode
 F_{WLD,CH_4} : Peakfläche des Methans bei der WLD-Methode
 f_{WLD,CH_4} : Responsefaktor des Methans bei der WLD-Methode

Für die Berechnung der Massenanteile aus den Peakflächen bei Verwendung eines FID wurden Responsefaktoren verwendet [Jorgensen]. Die Responsefaktoren wurden durch ein Inkrementensystem ermittelt, in dem davon ausgegangen wird, dass die Effective Carbon Number (ECN) durch eine bestimmte funktionelle Gruppe um einen konstanten Betrag erniedrigt wird (Tab. 10-9). Ist ein Moleküle multifunktionell, so addieren sich die Beiträge der einzelnen Gruppen. Die ECN hat auf Naphthalin bezogen den Wert $ECN=10$.

Der Responsefaktor f_i ergibt sich daraus durch:

$$f_i = \frac{ECN_{Naphthalin} M_i}{ECN_i M_{Naphthalin}} \quad \text{Gl. 10-3}$$

f_i :	Responsefaktor der Komponente i
$ECN_{Naphthalin}$:	Effective Carbon Number von Naphthalin
ECN_i :	Effective Carbon Number der Komponente i
M_i :	Molmasse der Komponente i
$M_{Naphthalin}$:	Molmasse von Naphthalin

Die Berechnung der Massen der einzelnen Gase erfolgte nach der 100 %-Methode. Die Massenanteile der verwertbaren Gasproben wurden gemittelt.

Zur quantitativen Bestimmung der einzelnen Komponenten im Wasser und im Methanolextrakt bei der PET-Hydrolyse wurde Benzylalkohol als interner Standard verwendet. Zur Bestimmung der organischen Bestandteile der wässrigen Phase wurde eine einprozentige wässrige Benzylalkohollösung verwendet. Von dieser Lösung wurden 1,5 g auf 25 g Wasserphase gegeben. Beim Methanolextrakt wurde eine zehnprozentige methanolische Benzylalkohollösung verwendet. Dabei wurden 150 mg Lösung auf 5 g Methanolextrakt gegeben. Zur quantitativen Analyse der Feststofffraktionen aus der PET-Pyrolyse wurde Cumol als interner Standard verwendet. Für die Massen der einzelnen Komponenten m_i ergaben sich:

$$m_i = \frac{m_{St} F_i f_i}{F_{St} f_{St}} \quad \text{Gl. 10-4}$$

m_i :	Masse der Komponente i
F_i :	Peakfläche der Komponente i
f_i :	Responsefaktor der Komponente i
m_{St} :	Masse des internen Standards
F_{St} :	Peakfläche des Standards im Chromatogramm
f_{St} :	Responsefaktor des Standards

Für die nicht identifizierten Komponenten wurde ein mittlerer Responsefaktor der identifizierten Komponenten angenommen:

$$f_{NI} = \frac{\sum_i f_i}{i} \quad \text{Gl. 10-5}$$

f_{NI} :	Responsefaktor der nicht identifizierten Komponenten
f_i :	Responsefaktor der Komponente i
i :	Anzahl der identifizierten Komponenten

10.3.2.4 Berechnung der Gasdichte

Die Gasdichte des entstandenen Gases wurde nach DIN 858 ermittelt. Das an der Überschussgasuhr gemessene Volumen entspricht dem des entstandenen Gases. Zur Berechnung der Masse des entstandenen Gases ist seine Dichte notwendig. Diese errechnet sich bei der Annahme eines idealen Verhaltens durch:

$$r = \frac{100\%}{V_m \sum_i \frac{m_i}{M_i}} \quad \text{Gl. 10-6}$$

r : Gasdichte

V_m : molares Volumen

m_i : Massenanteil der Gaskomponente i in %

M_i : Molmasse der Gaskomponente i

10.3.3 HPLC-Untersuchung der Feststoffe

Die Analysen wurden von Dipl.-Lebensmittelchem. Angela Schäfer und Verena Ohm am Institut für Lebensmittel- und Biochemie der Universität Hamburg durchgeführt.

Es wurde eine qualitative Analyse der PET-Oligomere und eine quantitative Analyse der Terephthalsäure durchgeführt. Die Parameter befinden sich in den Tabellen Tab. 10-10 bis Tab. 10-14.

Die Identifizierung der Produkte in den Feststofffraktionen erfolgte über ein Massenspektrometer mit AP-ESI (Atmospheric Pressure – Elektrospray Ionisation). Die quantitative Bestimmung wurde mit einem Diodenarraydetektor (DAD) bei 220 nm durchgeführt.

Tab. 10-10: Aufbau des HPLC-UVD-MSD-Systems

Autosampler:	HP 1100 Series, G 1313 A
Degasser:	HP 1100 Series, G 1322 A
Pumpe:	HP 1100 Series, G 1312 A
Säulenofen:	HP 100 Series, G 1316 A
DAD:	HP 1100 Series, G 1315 B
MSD:	HP 1100 Series, G 1946 A

Tab. 10-11: Chromatographie-Bedingungen für die Bestimmung der verbliebenen Oligomere nach der PET-Hydrolyse

Stationäre Phase:	Multospher [®] 100 5C18 250x3		
Mobile Phase:	<u>Eluent A</u> : NH ₄ form 1 mM (pH 3)		
	<u>Eluent B</u> : Acetonitril		
	Gradient ohne Spülschritt		
	min	A [%]	B [%]
0	50	50	
45	5	95	
70	5	95	
71	50	50	
80	50	50	
Säulentemperatur:	30 °C		
Flußrate:	0.5 ml/min		

Tab. 10-12: Parameter des verwendeten Massenspektrometers

Ionenquelle:	AP-ESI
Polarität:	positiv
Dry Gas Flow:	10 l/min
Nebulizer Pressure:	40 psig
Dry Gas Temperatur:	350 °C
Capillary Voltage:	4000 V
Ionenspuren:	Scan: m/z100 - m/z 1000

Tab. 10-13: Chromatographie-Bedingungen für die quantitative Bestimmung von Terephthalsäure nach der PET-Hydrolyse

Stationäre Phase:	Multospher [®] 100 5C18 250x3					
Mobile Phase:	<u>Eluent A:</u> NH ₄ form 1 mM (pH 3,0) <u>Eluent B:</u> Acetonitril					
	Gradient			ohne Gradient mit Spülschritt		
	Spülschritt					
	min	A [%]	B [%]	min	A [%]	B [%]
	0	90	10	0	90	10
	30	60	40	30	60	40
	31	60	40	31	5	95
	40	90	10	40	5	95
				41	90	10
				50	90	10
Säulentemperatur:	30 °C					
Flußrate:	0.5 ml/min					
DAD:	220 nm					

Tab. 10-14: Parameter des verwendeten Massenspektrometers und des Diodenarraydetektors (DAD)

DAD	220 nm
Ionenquelle:	AP-ESI
Polarität:	positiv
Dry Gas Flow:	5 l/min
Nebulizer Pressure:	40 psig
Dry Gas Temperatur:	300 °C
Vaporizer Gas Temp.	500 °C
Corona Current	55 µA
Capillary Voltage:	2000 V
Fragmentor Voltage	60 V
Ionenspuren:	Scan: m/z100 - m/z 1000

10.3.4 $^1\text{H-NMR}$ -Untersuchung der Feststoffe aus der PET-Hydrolyse

Die $^1\text{H-NMR}$ -Untersuchungen der festen Kühler- und Desublimatorprodukte wurden von Dipl.-Chem. Olivera Stoikovic an einem Bruker Avance Ultrashield 400 durchgeführt (Tab. 10-15).

Die NMR-Untersuchung diente zur quantitativen Bestimmung der Oligomere in den festen Produkten der PET-Hydrolyse. Zu diesem Zweck wurden 10 mg bis 60 mg des Produktes in 1 ml d_6 -Dimethylsulfoxid (d_6 -DMSO) gelöst. Die Lösung wurde in einem 5 mm-Probenröhrchen vermessen. Die zur quantitativen Bestimmung der Oligomere identifizierten Protonen sind in Tab. 10-16 aufgeführt.

Die zusammengehörenden Protonen wurden integriert. Für die Berechnung des Oligomergehalts wurde angenommen, dass sich im Bereich der Aromaten nur Protonen der Oligomere und der Terephthalsäure befanden. Der Bereich der Benzoesäure wurde nicht gemeinsam mit den Aromaten der anderen Verbindungen integriert. Die Berechnung erfolgte dann

Tab. 10-15: Geräteparameter zur $^1\text{H-NMR}$ -Untersuchung

Gerät:	Bruker Avance Ultrashield 400
Spektrometerfrequenz:	400,12 MHz
Pulswinkel:	20°
Relaxationsdelay:	1,0 s
Sweepweite:	8278 Hz
Meßtemperatur:	20 s

Tab. 10-16: Die Verschiebung der vorhandenen Protonen wurden mit Hilfe des Programms CS ChemDraw Pro (Version 4.5) der Firma Cambridge Soft Corporation berechnet.

Peak [ppm]		Protonen	Protonenzahl
Vorhersage	gefunden		
-	2,49	DMSO	
3,99	3,71	Terephthalsäuremonoglycolester	2
4,44	4,30	Terephthalsäuremonoglycolester	2
4,71	4,66	Diterephthalsäureglycolester	4
-	8,03	Terephthalsäure	4
8,18; 8,24	7,5-8,5	Aromaten (Oligomere)	
	13,26	Carboxylgruppen	

über Massenäquivalente, die sich wie folgt ergaben:

$$q_{TG} = \frac{I_{TG}}{4} M_{TG} \quad \text{Gl. 10-7}$$

$$q_{TGT} = \frac{I_{TGT}}{4} M_{TGT} \quad \text{Gl. 10-8}$$

$$q_{TA} = \frac{I_{TA} - I_{TG} - 2I_{TGT}}{4} M_{TA} \quad \text{Gl. 10-9}$$

$q_{TG,TGT,TA}$: Massenäquivalente der Komponenten Terephthalsäuremonoglycol (TG), Diterephthalsäureglycol (TGT) und Terephthalsäure (TA)

$I_{TG,TGT,TA}$: Integrale von TG (3,71 ppm, 4,30 ppm), von TGT (4,66ppm) und von TA (7,5 ppm – 8,5 ppm)

$M_{TG,TGT,TA}$: Molmassen der entsprechenden Komponenten

Aus den Massenäquivalenten ließen sich dann die Massen der Oligomeren berechnen, da die Masse der Terephthalsäure aus der HPLC-Bestimmung bekannt war:

$$m_{TG,TGT} = m_{TA} \frac{q_{TG,TGT}}{q_{TG} + q_{TGT} + q_{TA}} \quad \text{Gl. 10-10}$$

$m_{TG,TGT}$: Massen von TG und TGT

m_{TA} : Masse der Terephthalsäure aus der HPLC-Bestimmung

10.4 Analysen für die Versuche zum UnPET-Prozess

10.4.1 Terephthalsäurebestimmung für den UnPET-Prozess

Der Terephthalatgehalt der Produkte und Edukte bei der Terephthalsäuregewinnung aus dem UnPET-Prozess wurde gravimetrisch als im Säuren fällbare Säure bestimmt. Feststoffe wurden in Natronlauge gelöst und mit konzentrierter Salzsäure auf einen pH-Wert von zwei eingestellt. Die dabei gefällte Säure wurde in einer Filterfritte D5 filtriert und bei 120 °C im Trockenschrank getrocknet. Nach dem Wiegen der gefällten Säure wurde ihre Reinheit potentiometrisch überprüft. Die Säure wurde in Dimethylsulfoxid gelöst und mit methanolischer Natriumhydroxidlösung titriert [Campanelli 1993]. Zur Endpunkterkennung diente eine Einstabmesskette vom Typ N 62 (Schott) und ein pH-Meter vom Typ TR 156 (Schott).

10.4.2 FT-IR-Spektroskopie

Die Spektren der erhaltenen Verbindungen wurden mit einem FT-IR-Spektroskop vom Typ Nicolet 20 SXB in KBr aufgenommen. Der Messbereich lag zwischen 400 cm^{-1} und 4000 cm^{-1} .

10.4.3 Kaliumbestimmung

Kalium wurde als Sulfatasche bestimmt [Müller 1985], da sich die flammenphotometrischen Bestimmungen als zu ungenau herausstellten.

10.4.4 Kohlendioxidbestimmung nach Bruchhausen

Kohlendioxid wurde nach den Neutralisationsversuchen zur Gewinnung der Hydrogenterephthalaten und bei der Hydrolyse von PET in der Wirbelschicht in der Wasserphase nach Bruchhausen bestimmt [Müller 1985].

10.5 Weitere analytische Methoden

10.5.1 AAS-Untersuchungen

Eisen ($248,3\text{ nm}$) und Nickel ($232,0\text{ nm}$) wurden mit Hilfe der AAS nach der Graphitrohrmethode bestimmt. Nach einem Salpetersäure/Perchlorsäureaufschluß wurden die Proben in einem Atomabsorptionsspektrometer vom Typ Spectr AA.30 der Firma Varian vermessen. Mit dem selben Gerät wurden auch die Natriumbestimmungen ($330,3\text{ nm}$) bei der Terephthal säuregewinnung aus dem UnPET-Prozess durchgeführt. Dazu wurde die Flammen-Methode angewandt.

10.5.2 Bestimmung des Glühverlustes

Der Glühverlust wurde nach DIN 51 719 bestimmt. Dazu wurde die Probe in einen Tiegel eingewogen und dann bei $815\text{ °C} \pm 15\text{ °C}$ bis zur Gewichtskonstanz geglüht. Aus der Differenz zwischen Ein- und Auswaage wurde der Glühverlust berechnet.

10.5.3 Wasseranalyse nach Karl Fischer

Die Wasseranalyse nach Karl Fischer wurde bei den Öl- und Wasserphasen aus den Pyrolyseexperimenten, sowie den Feststofffraktionen der Hydrolyseexperimente durchgeführt. Bei den Wasserphasen aus den Hydrolyseversuchen führte die Wasseranalyse zu unrealistischen Werten.

Die Bestimmung erfolgte mit Hilfe der Zweikomponentenreagenz Karl-Fischer-Reagenz TU (Merck). Die Probe wurde im Karl-Fischer-Lösungsmittel suspendiert und mit dem Karl-Fischer-Titriermittel U titriert. Die Endpunktsbestimmung erfolgte potentiometrisch nach der Dead-Stop-Methode nach ISO 8534. Die Titration wurde in einem Karl-Fischer-Titrierautomaten Typ E 547 der Firma Methrom durchgeführt.

10.5.4 pH-Wert

Die pH-Werte der Wasserfraktionen wurden mit einer Einstabmesskette vom Typ N 62 (Schott) und einem pH-Meter vom Typ TR 156 (Schott) durchgeführt.

10.5.5 Elementaranalysen

Die Elementaranalysen wurden von Frau Birgit Alpers am Institut für Organische Chemie durchgeführt. Die Analysen erfolgten an einem Elementaranalysator der Firma Carlo Erba Strumentazione vom Typ CE 1106 CHNS-O.

10.6 Durchführung der Pyro-GC-MS-Experimente

Zur Überprüfung der Möglichkeit, dass durch die Oxidation von Ethylenglycol durch Wasser Kohlendioxid entsteht, wurden Pyro-GC-MS-Versuche unternommen.

Für die Versuche wurde ein GC-MS-Gerät vom Typ QP-5000 (Shimadzu) mit einem Pyrolyseofen vom Typ Pyr-4A verwendet (Tab. 10-17). Dabei wurde eine 1,5 %ige wässrige Ethylenglycollösung mit einer GC-Spritze direkt in den Pyrolyseofen eingespritzt. Unterschiede zwischen den Pyro-GC-MS-Messungen und der Pyrolyse im Reaktor lagen im Verweilzeitverhalten und in möglichen katalytischen Effekten durch andere Produkte im Reaktor.

Tab. 10-17: Parameter der Pyro-GC-MS-Messungen

GC-MS:	Shimadzu QP 5000
Pyrolyseaufsatz:	Shimadzu Pyr-4A
Ionenquelle:	EI, Ionisierungsenergie: 70 eV
Trägergas:	Helium 5.0
Datenerfassung:	Shimadzu Class-5000 Version 2.00
Trennsäule:	DB-5MS (J&W Scientific), 60 m, Durchmesser: 0,32 mm, Filmdicke: 1 µm
Vordruck:	20,1 kPa
Säulenfluss:	0,9 ml/min
Temperaturprogramm:	35 °C (10 min) → 10 °C/min → 150 °C → 30 °C/min → 320 °C (5 min)
Probenaufgabe:	1 µl
Split:	1:50
Detektorspannung:	1,3 kV
Scanintervall:	0,5 s
Massenbereich:	10 – 200 m/z

11 Literaturverzeichnis

- 94/62/EG Richtlinie 94/62/EG des Europäischen Parlaments und des Rates vom 20. Dezember 1994 über Verpackungen und Verpackungsabfälle
- Be Flaschen aus 100 % PET-Rezyklat; *Plastverarbeiter*, **51**; Nr. 11; 98-99; 2000
- Blumschein H.-W. Blumschein: Eigenschaften und Anwendungen von Rezyklaten aus Polyethylenterephthalat (PET); Brandrup/Bittner/Michaeli/Menges: Die Wiederverwertung von Kunststoffen; Carl Hanser Verlag; München; 1995; 730-737
- Brüggling W. Brüggling, J. Rüter: Polyesters, 2. Thermoplastic Polyesters; Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry; A21; VCH; Weinheim; 1992; 232-247
- Campanelli 1993 J. R. Campanelli: The Kinetics of Hydrolysis and Glycolysis of Polyethylene Terephthalate Melts at High Temperature; Dissertation; Montreal; 1993
- Campanelli 1993a J. R. Campanelli: A Kinetic Study of the Hydrolytic Degradation of Polyethylene Terephthalate at High Temperature; *Journal of Applied Polymer Science*; **48**; 1993; 443-451
- Chen 2000a L.-W. Chen: Kinetics of Diethylene Glycol Formation from Bishydroxyethyl Terephthalate with Proton Catalyst in the Preparation of Poly(ethylene terephthalate); *Journal of applied polymer science*; **75**; 2000; 1221-1228
- Chen 2000b L.-W. Chen: Kinetics of Diethylene Glycol Formation from Bishydroxyethyl Terephthalate with Zinc Catalyst in the Preparation of Poly(ethylene terephthalate); *Journal of applied polymer science*; **75**; 2000; 1229-1234
- Chiantore O. Chiantore, M. P. Luda di Cortemiglia, M. Guaita: Changes of Degree of Polymerisation in the Thermal Degradation of Poly(methylmethacrylate); *Polymer Degradation and Stability*, **24**, 1989, 113-126
- CIRFS Comité International de la Rayonne et des Fibres Synthétiques
- DE 10 70 615 Deutsches Patent: DE 10 70 615
E. Katzschmann/Chemische Werke Witten

- DE 44 47 703 Deutsches Patent: DE 44 47 703 vom 30.11.2000
Spritzverfahren für ungetrocknetes Polyethylen-Terephthalat
T. Yasuhiko, A. Kazuo, A. Hidemi/Nissei Plastics Ind CO
- DE 196 43 479 Deutsches Patent: DE 196 43 479 vom 22.10.1996
Verfahren zur Herstellung von Polyethylenterephthalat aus
Polyethylenterephthalat-Abfall
F. Boos, N. Schnittker, J. Seelig/Zimmer AG
- Deng C.-S. Deng: Nucleation and Growth of Gas Barrier Aluminium
Oxide on Surfaces of Poly(ethylene terephthalate) and
Polypropylene: Effects of the Polymer Surface Properties; Journal of
polymer science; **38**; 2000; 3151-3162
- East 1996 A. J. East, M. Golden, S. Makhija: Polyesters, Thermoplastic; Kirk,
Othmer; Encyclopedia of Chemical Technology; Volume 19;
4th Edition; John Wiley & Sons; New York; 1996; 609-653
- East 1999 G. C. East: Polymer Papers – Effect of applied stress on the alkaline
hydrolysis of geotextile poly(ethylene terephthalate). Part I: Room
temperature; Polymer; **40**; 1999; 2281-2288
- Eger 1996 C. Eger: Pyrolyse von Polyamid-6.6 und Polyethylenterephthalat in
der Wirbelschicht; Diplomarbeit; Universität Hamburg; 1996
- Eger 1999 C. Eger: Chemisches Recycling von PMMA im
Wirbelschichtreaktor; Dissertation; Universität Hamburg; Shaker
Verlag; Aachen; 1999
- EP 502 618 Europäisches Patent EP 502 618 vom 11.02.1992
Polymer Cracking
K. C. Kirkwood, S. A. Leng, D. W. Sims/BP Chemical Limited
- EP 567 292 Europäisches Patent EP 567 292 vom 20.04.1993
Polymer Cracking
S. Hardman, S. A. Leng, D. C. Wilson/BP Chemical Limited
- ES 2,007,494 Patent (Spanien): ES 2,007,494 vom 16.06.89
Crystallising and drying PET polymer granules
R. Rosse/Buehler AG
- Flory P. Flory: Molecular Size Distribution in Linear Condensation
Polymers; Journal of the American Chemical Society; **58**; 1936;
1877-1885
- GB 1,261,529 Britisches Patent: GB 1 261 529 vom 26.01.1972
Process for Preparing Glycolesters of Terephthalic Acid
R. Werner/Goodyear Tire & Rubber Company
- Gerdes C. Gerdes: Pyrolyse von Biomasse-Abfall: Thermochemische
Konversion mit dem Hamburger-Wirbelschichtverfahren;
Dissertation; Universität Hamburg; 2001

- Goodings E. P. Goodings: Soc. Chem. Int.; 13; 1961; 211
- Grause G. Grause, W. Kaminsky, G. Fahrbach, T. Yoshioka: Hydrolysis of Poly (ethylene terephthalate) in a fluidized bed reactor, International Symposium on Feedstock Recycling of Plastics & other Innovative Plastics Recycling Techniques; ISFR 2002; A70
- Greiner A. Greiner: Synthese von Polyethylenterephthathat mit Katalysatormischungen aus Titan- und Zirkoniumalkoxiden; Dissertation; Stuttgart; 2000
- Holleman A. F. Holleman, E. Wiberg: Lehrbuch der anorganischen Chemie; 91. – 100. Aufl.; Walter de Gruyter & Co; Berlin; 1985
- Holmes S. Holmes: Base Hydrolysis of Poly(ethylene Terephthalate) in Methanolic and Aqueous Solutions; Journal of macromolecular science; **30**;1993;2-3
- Horbach A. Horbach, R. Binsack, H. Müller: Mark-Houwink-Beziehung für Polytetramethylenterephthalat im Vergleich zu Polyethylen- und Polyhexamethylenterephthalat; Angewandte Makromolekulare Chemie; **98**; 1981; 35
- Inada S. Inada, K. Sato, T. Takai: A Closed Loop Post Consumer PET Bottle Recycling through High Purity BHET; The 2nd International Symposium on Feedstock Recycling of Plastics & other innovative plastics recycling techniques; 2002; A29
- Inagaki N. Inagaki: Preparation of Oxygen Gas Barrier Poly(ethylene terephthalate) Films by Deposition of Silicon Oxide Films Plasma-Polymerized from a Mixture of Tetramethoxysilane and Oxygen; Journal of applied polymer science; **71**; 1999; 2091-2100
- Jiang K. Jiang: Polytetramethylenether-modifizierte PET-Fasern; Dissertation; Stuttgart; 1985
- Johnson D. Johnson: Polyethylenterephthalat (PET); Kunststoffe; **91**; 2001; 315-316
- Jorgensen A. D. Jorgensen, K. C. Picel, V. C. Stamoudis: Prediction of Gas Chromatography Flame Ionization Detector Response Factors from Molecular Structures; Anal. Chem.; **62**; 1990; 683-689
- Kaminsky 1978 W. Kaminsky, H. Sinn: Pyrolyse von Kunststoffabfällen und Altreifen im Wirbelschichtreaktor; Kunststoffe; **68**; 1978; 284-290
- Kaminsky 1980 W. Kaminsky, H. Sinn: Aromatics from Scrap Tires; Hydrocarbon Process; **59**; 1980; 187-188
- Kaminsky 1981 W. Kaminsky: Pyrolyse von Kunststoffabfällen und Altreifen in der Wirbelschicht zur Wertstoffgewinnung im Technikumsreaktor; Habilitationsschrift; Universität Hamburg; 1991

- Kaminsky 1985 W. Kaminsky: Pyrolyse von Kunststoffabfällen und Altreifen, Pyrolyse von Abfällen (Hrsg.: K. J. Thomé-Kozmiensky); EF-Verlag für Energie- und Umwelttechnik; Berlin; 1985; 166-194
- Kaminsky 1989 W. Kaminsky: Pyrolyse von Biomasse; Chemie Ingenieur Technik; **61**; 1989; 775-782
- Kaminsky 1991a W. Kaminsky, J. Franck: Monomer recovery by pyrolysis of poly(methyl methacrylate) (PMMA); Journal of Analytical and Applied Pyrolysis; **19**; 1991; 311-318
- Kaminsky 1991b W. Kaminsky: Wertstoffrückgewinnung aus Altgummi durch Pyrolyse, Kunststofftechnik – Elastomere und Umwelt (Hrsg.: Verein Deutscher Ingenieure); VDI-Verlag; Düsseldorf; 1991; 197-211
- Kaminsky 1991c W. Kaminsky, H. Rößler, H. Sinn: Pyrolyse von Elastomeren und Gummi zur Wertstoffrückgewinnung; Kautschuk und Gummi; Kunststoffe; **44**; 1991; 846-851
- Kaminsky 1993 W. Kaminsky, O. Kock, H. Sinn: Pyrolysis of “Fusen“; Journal of Analytical and Applied Pyrolysis; **25**; 1993; 285-291
- Kaminsky 1995 W. Kaminsky, B. Schlesselmann, C. Simon: Olefins from Pyrolysis and Mixed Plastics by Pyrolysis; Journal of Analytical and Applied Pyrolysis; **32**; 1995; 19-27
- Kaminsky 1996 W. Kaminsky, B. Schlesselmann, C. Simon: Thermal Degradation of Mixed Plastic Waste to Aromatics and Gas; Polymer Degradation and Stability; **53**; 1996; 189-197
- Kaminsky 1999 W. Kaminsky, J.-S. Kim: Pyrolysis of Mixed Plastics into Aromatics; Journal of Analytical and Applied Pyrolysis; **51**; 1999; 127-134
- Kashiwagi T. Kashiwagi, A. Inabi: Behaviour of Primary Radicals during Thermal Degradation of Poly(methylmethacrylate); Polymer Degradation and Stability; **26**; 1989; 161-184
- Kastner 1995 H. Kastner, W. Kaminsky: Recycle Plastics into Feedstocks; Hydrocarbon Process.; 1995; 109-112
- Kastner 1998 H. Kastner: Pyrolytische Erzeugung von Crackerfeed aus Altkunststoffen in der Wirbelschicht – ein rohstoffliches Verwertungsverfahren entwickelt in Zusammenarbeit mit BP-Chemicals; Dissertation; Universität Hamburg; Tectum Verlag; Marburg; 1998
- KI Telegramm; Kunststoff Information; Nr. 1561; 03.09.2001; Seite 3

- Klein P. Klein: Solvolyse von Polyethylenterephthalat; Brandrup/Bittner/Michaeli/Menges: Die Wiederverwertung von Kunststoffen; Carl Hanser Verlag; München; 1995; 505-512
- Koch J. Koch: Pyrolyse von estnischem Ölschiefer und Ölschlämmen aus dem Kiviter-Prozeß in der Wirbelschicht; Dissertation; Universität Hamburg; 1995
- Koepp H. M. Koepp, H. Werner: Endgruppenbestimmung und molekulare Verteilung bei Polyäthylenterephthalat; Makromolekulare Chemie; **32**; 1959; 79
- KrW-/AbfG Gesetz zur Förderung der Kreislaufwirtschaft und Sicherung der umweltverträglichen Beseitigung; BGBl I 1994, 2705, zuletzt geändert durch Art. 69 G v. 21. 8.2002 I 3322
- Kummer A. B. Kummer, U. Bellmann, W. Kaminsky: Klärschlammpyrolyse; Beihefte zu Müll und Abfall; Nr. 28 (Hrsg.: D. O. Reimann); Erich Schmidt Verlag; Berlin; 1989; 89-92
- Manring L. E. Manring: Thermal Degradation of Poly(methyl methacrylate). 4. Random Side-Group Scission; Macromolecules; **24**; 1991; 3304-3309
- March J. March: Advanced Organic Chemistry; 3th Edition; John Wiley & Sons; New York; 1985
- Mennerich C. Mennerich: Untersuchungen zum chemischen Recycling von Elastomerabfällen durch Pyrolyse; Dissertation; Universität Hamburg; PD-Verlag; Heidenau; 2002
- Merck 2001 Der Laborkatalog Merck 2001
- Mertinkat J. Mertinkat: Einsatz von Crackkatalysatoren bei der Pyrolyse von Kunststoffen nach dem Hamburger Verfahren; Dissertation; Universität Hamburg; Shaker Verlag; Aachen; 1999
- Meyerhoff G. Meyerhoff, S. Shimotsuma: Das Lösungsverhalten von Polyäthylenterephthalat; Makromolekulare Chemie; **135**; 1970; 195
- Michaeli W. Michaeli, M. Bittner, K.-H. Unkelbach, I. Stahl, U. Kleine-Kleffmann, S. Bletsch: Sortiertechniken für Kunststoffe; Brandrup/Bittner/Michaeli/Menges: Die Wiederverwertung von Kunststoffen; Carl Hanser Verlag; München; 1995; 244-279
- Montaudo 1993 G. Montaudo, C. Puglisi, F. Samperi: Primary thermal degradation mechanisms of PET and PBT; Polymer Degradation and Stability; **42**; 1993; 13-28

- Montaudo 2002 G.Montaudo, E. Scamporrino, F. P. La Mantia, D. Vitalini , P. Mineo,C. Puglisi: Recycling Plastic Waste By Carbonisation Processes Aimed at the Obtaining of Active Carbons; The 2nd Internation Symposium on Feedstock Recycling of Plastics & other innovative plastics recycling techniques; 2002; A03
- Moore L. D. Moore: Polym. Prepr. Am. Chem. Soc. Div. Polym. Chem.; **1**; 1960; 234
- Morrow G. R. Morrow, I. D. Rae: Thermal Degradation of Polymers and Polymer Models. IV Thermolysis of a Polymethacrylate Model with an Unsaturated End Group; Austalian Journal of Chemistry; **40**; 1987; 1477-1481
- Müller 1985 G.-O. Müller: Lehrbuch der angewandten Chemie; Band III; S. Hirzel Verlag; Leipzig; 1985
- NIST <http://webbook.nist.gov/chemistry/>
- Oberhuber E. Oberhuber: Polyethylenterephthalat (PET) für Verpackungen; Kunststoffe; **89**; 1999; 100-102
- Papirer E. Papirer, J.-M. Perrin, G. Nanse, P. Fioux: Adsorption of Poly(methylmethacrylate) on an α -Alumina: Evidence of formation of Surface Carboxylate Bonds; European Polymer Journal; **30**; 985-991; 1994
- Park C.-M. Park, R. J. Sheehan: Phthalic Acids; Kirk, Othmer: Encyclopedia of chemical Technology; Volume 18; 4th Edition; John Wiley & Sons, 1996
- Predel 1998 M. Predel, W. Kaminsky: Pyrolysis of Rape-Seed in a Fluidized-Bed Reactor; Bioresource Technology; **66**; 1998; 113-117
- Predel 2000 M. Predel: Chemisches Recycling von gemischten Polyolefinen, gefülltem PMMA und atmosphärischem Destillationsrückstand im Wirbelschichtreaktor und ergänzende Untersuchungen mit Pyrolyse-GC/MS; Dissertation; Hamburg; 2000
- Rahmenführer R. Rahmenführer: Verwertung der Leichtfraktion aus der Trennung von gemischten Kunststoffabfällen durch Pyrolyse; Dissertation; Universität Hamburg; 1993
- Rebsdats S. Rebsdats: Ethylene Glycol; Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry; A10;VCH; Weinheim; 1987
- Sasse F. Sasse, G. Emig: Chemical Recycling of Polymer Materials; Chemical Engineer Technology; **21**; 1998; 777-789
- Sattler H. Sattler: Fibers, 4. Synthetic Organic, 2. Polyester Fibers; Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry; A10; VCH; Weinheim; 1987

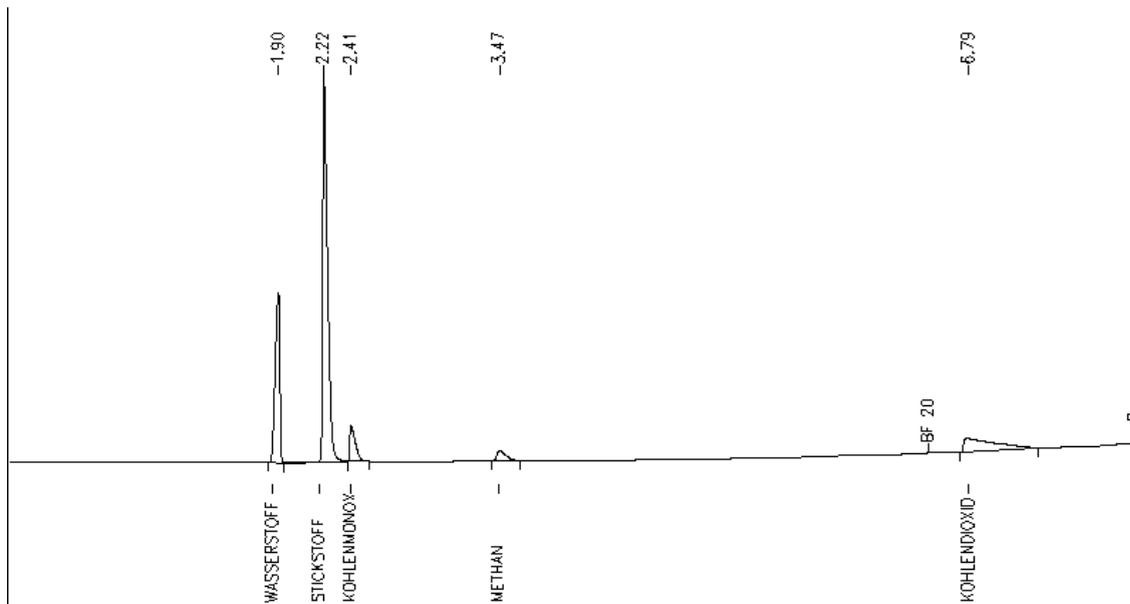
- Schlesselmann 1997 B. Schlesselmann: Recycling von DSD-Kunststoffmaterial und Modellierung der Pyrolyse von Propan in der stationären Wirbelschicht; Dissertation, Universität Hamburg; 1997
- Schmidt H. Schmidt: Untersuchungen zur Wertstoffrückgewinnung aus Polyolefinen, Kohlenwasserstoffharzen und Ölschlamm nach dem Hamburger Verfahren; Dissertation; Universität Hamburg; 1999
- Simon 1996a C. M. Simon: Monomergewinnung aus Abfallkunststoffen durch Pyrolyse in einer indirekt beheizten Wirbelschicht; Dissertation; Universität Hamburg; 1996
- Simon 1996b C. M. Simon, W. Kaminsky, B. Schlesselmann: Pyrolysis of Polyolefins with steam to yield olefins; Journal of Analytical and Applied Pyrolysis; **38**; 1996; 75-87
- Sinn 1974 H. Sinn: Recycling der Kunststoffe; Chemie Ingenieur Technik; **46**; 1974; 579-589
- Sinn 1976 H. Sinn; W. Kaminsky; J. Janning: Verarbeitung von Kunststoffmüll und Altreifen zu Chemie-Rohstoffen besonders durch Pyrolyse; Angewandte Chemie; **88**; 1976; 737-750
- Steffensen U. Steffensen, D. Makuszies: Entsorgung von ölhaltigen Sonderabfällen nach dem Hamburger Pyrolyseverfahren; Abfallwirtschaft in Forschung und Praxis; Bd. 32 (Hrsg.: W. Kaminsky); Erich Schmidt Verlag; Berlin; 1990
- Svalander J. Svalander: A Polymer Cracking Concept, Advances in recovery and recycling: concepts an technology: collected papers / ReC'93 International Recycling Congress; Genf; 1993
- TASi Technische Anleitung zur Verwertung, Behandlung und sonstigen Entsorgung von Siedlungsabfällen (Dritte Allgemeine Verwaltungsvorschrift zum Abfallgesetz); BGBl. I S. 1161
- Thiele U. Thiele: Terephthalsäure als Rohstoff für Polyesterfolien; Kunststoffe; **79**; 1989; 1192-1194
- Tomita K. Tomita: Polymer; **18**; 1977; 1295
- US 2,697,723 US-Patent 2 697 723
Separation of isophthalic and terephthalic acid mixtures
E. F. Carlston, F. G. Lum/California Research Cooperation
- US 2,973,341 US-Patent 2 973 341 vom 28.02.1961
Continuous Process for Production of a Polyethylene Terephthalate Condensate
W. Hippe, A. Watzl, W. Hagen/Vereinigte Glanzstoff-Fabriken

- US 3,248,180 US-Patent 3 248 180 vom 26.04.1966
Polymer Finisher Apparatus
L. L. Kilpatrick/Du Pont de Nemours
- US 4,110,316 US-Patent 4 110 316 vom 29.08.1978
Process for Preparing Poly(ethylene terephthalate)
R. R. Edging, L.-M. Lee/Du Pont de Nemours
- US 4,203,804 UP-Patent 4 203 804 vom 20.05.1980
Apparatus for the pyrolysis of pieces of rubber or like material,
especially used motor vehicle tires
J. Janning, W. Kaminsky, H. Sinn/Universität Hamburg
- US 4,400,559 US-Patent 4 400 559
Process for Preparing Ethylene Glycol
V. S. Bhise/Halcon SD Group
- US 4,578,502 US-Patent 5 578 502 vom 25.03.1986
Polyethylene Terephthalate Saponification Process
W. J. G. Cudmore
- US 4,605,762 US-Patent 4 605 762 vom 12.08.1986
Depolymerization of Condensation Polymers
J. W. Mandoki/Celanese Mexicana S.A.
- US 4,820,862 US-Patent 4 820 862
Process for the Preparation of Dimethyl Terephthalate
G. Hoffmann, K. Irlweck, R. Cordes/Dynamit Nobel AG
- US 5,051,528 US-Patent 5 051 528 vom 24.09.1991
Recovery Process for Ethylene Glycol and Dimethylterephthalate
A.A. Naujokas, K. M. Ryan/Eastman Kodak
- US 5,563,293 US-Patent 5 563 293
Process for the Production of Terephthalic Acid
J. A. Turner, E. Hindmarch, A. M. Ure/Imperial Chemical Industries
PLC
- US 5,580,905 US-Patent 5 580 905 vom 03.12.1996
Process for Recycling Polyesters
J. A. Schwartz/United Resource Recovery Corporation
- US 5,877,346 US-Patent 5 563 293
Process for the Production of Terephthalic Acid
A. M. Ure, E. Hindmarch, J. A. Turner/DuPont de Nemours and
Company
- US 6,410,607 US-Patent 6 410 607 vom 25.06.2002
Glycolysis process for recycling of post-consumer PET
M. P. Ekart, W. S. Murdoch, T. M. Pell/Eastman Chemical
Company

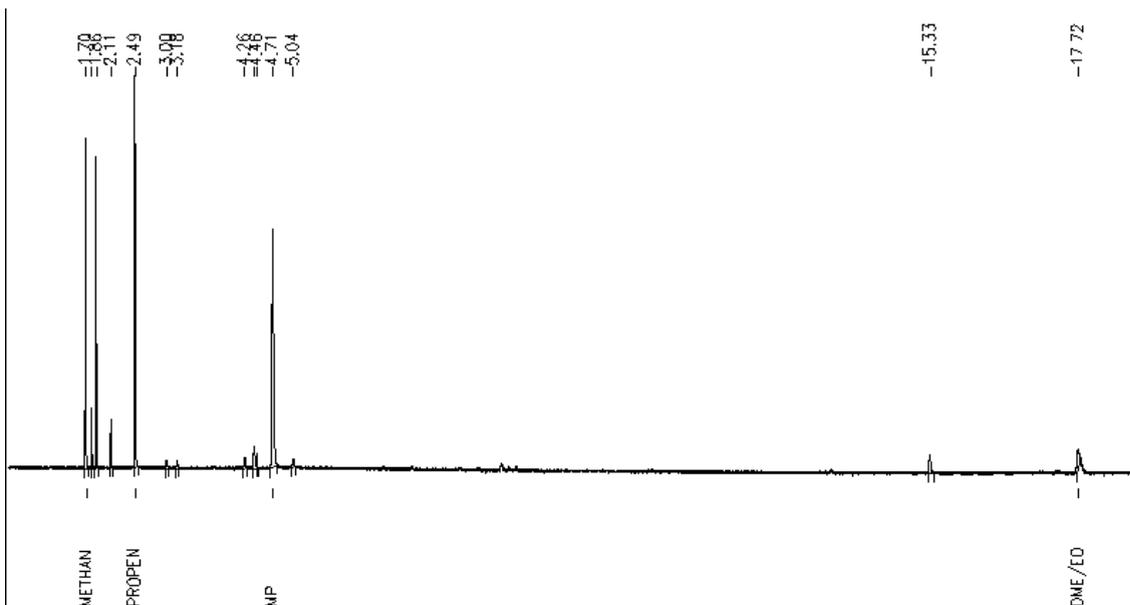
- VerpackV 1998 Verordnung über die Vermeidung und Verwertung von Verpackungsabfällen; BGBl I 1998, 2379
- VKE 1998 Verband Kunststoffherzeugende Industrie, Arbeitsausschuss Statistik und Marktforschung: Verbrauch von Kunststoffen für Verpackungen in Westeuropa 1998; www.vke.de
- VKE 2002 Verband Kunststoffherzeugende Industrie, Arbeitsausschuss Statistik und Marktforschung: Wirtschaftsdaten und Grafiken zu Kunststoffen, Stand 25.11.2002; www.vke.de
- Weingart F. Weingart: Titankatalysatoren bei der Herstellung von Polyethylenterephthalat – Untersuchungen zu Wirkung und Katalysemechanismus; Dissertation; Stuttgart; 1994
- Wulf S. Wulf: Pyrolytische und oxidative Behandlung von hochsiedenden Rückständen aus der Kunststoffpyrolyse in einer stationären Wirbelschicht; Dissertation; Universität Hamburg; 1996
- Yoshioka 1998 T. Yoshioka, N. Okayama, A. Okuwaki: Kinetics of Hydrolysis of PET Powder in Nitric Acid by a Modifying Shrinking-Core Model; Industrial and Engineering Chemistry Research; **37**; 1998; 336-340
- Yoshioka 2001 T. Yoshioka: Kinetics, Catalysis, and Reaction Engineering – Kinetics of Hydrolysis of Poly(ethylene terephthalate) Powder in Sulfuric Acid by a Modified Shrinking-Core Model; Industrial and Engineering Chemistry Research; **40**; 2001; 75-79
- Yoshioka 2002 T. Yoshioka, G. Grause, C. Eger, A. Okuwaki, W. Kaminsky: Chemical Recycling of PET Materials by Pyrolysis with Fluidized-bed Reactor, International Symposium on Feedstock Recycling of Plastics & other Innovative Plastics Recycling Techniques; ISFR 2002; A70

12 Anhang

12.1 Gaschromatogramme der Gasphase: Beispiel Versuch OPTI (PMMA-Pyrolyse)



Beispielchromatogramm nach der Methode „Inertgas“

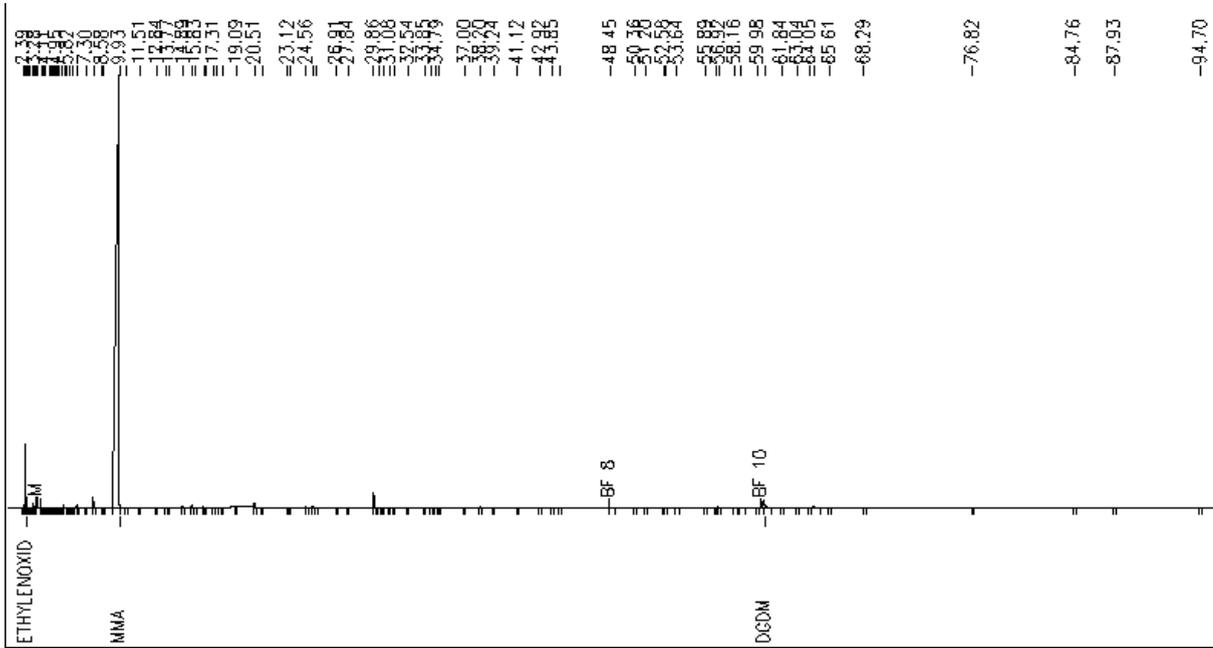


Beispielchromatogramm nach der Methode „KWST-Gas“

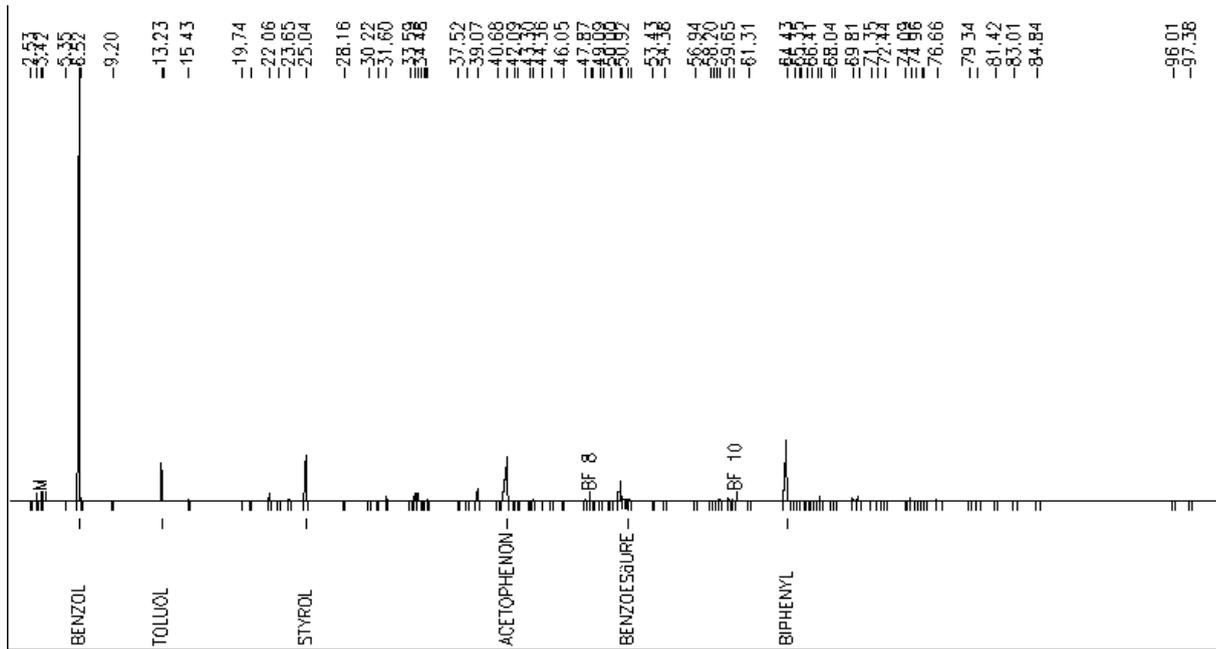
MP: Methylpropen

DME/EO: Dimethylether/Ethylenoxid

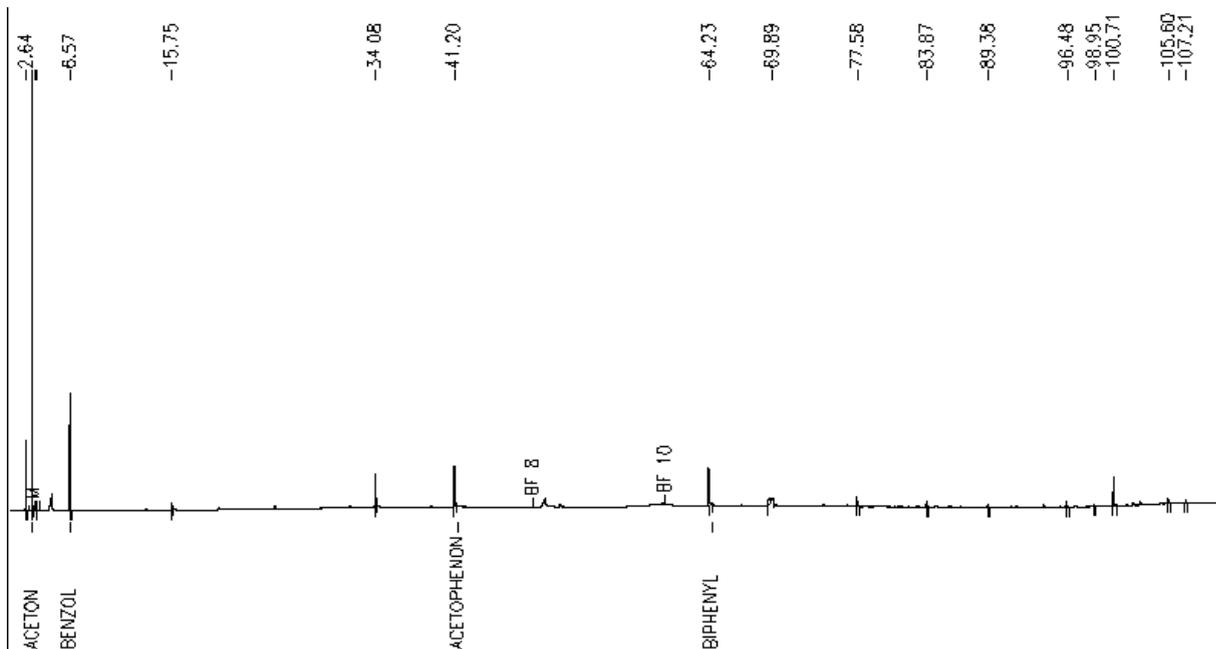
12.2 Gaschromatogramme zur Pyrolyse von PMMA: Beispiel Versuch OPTI



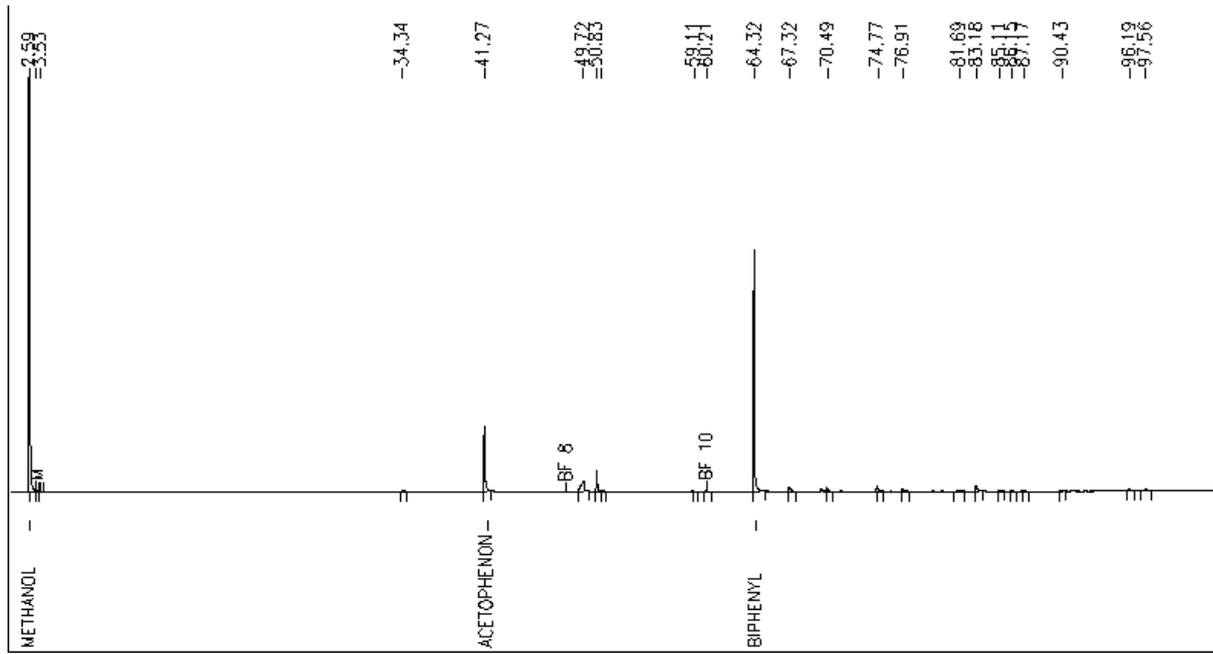
12.3 Gaschromatogramme zur Pyrolyse von PET



Ölphase Versuch E1

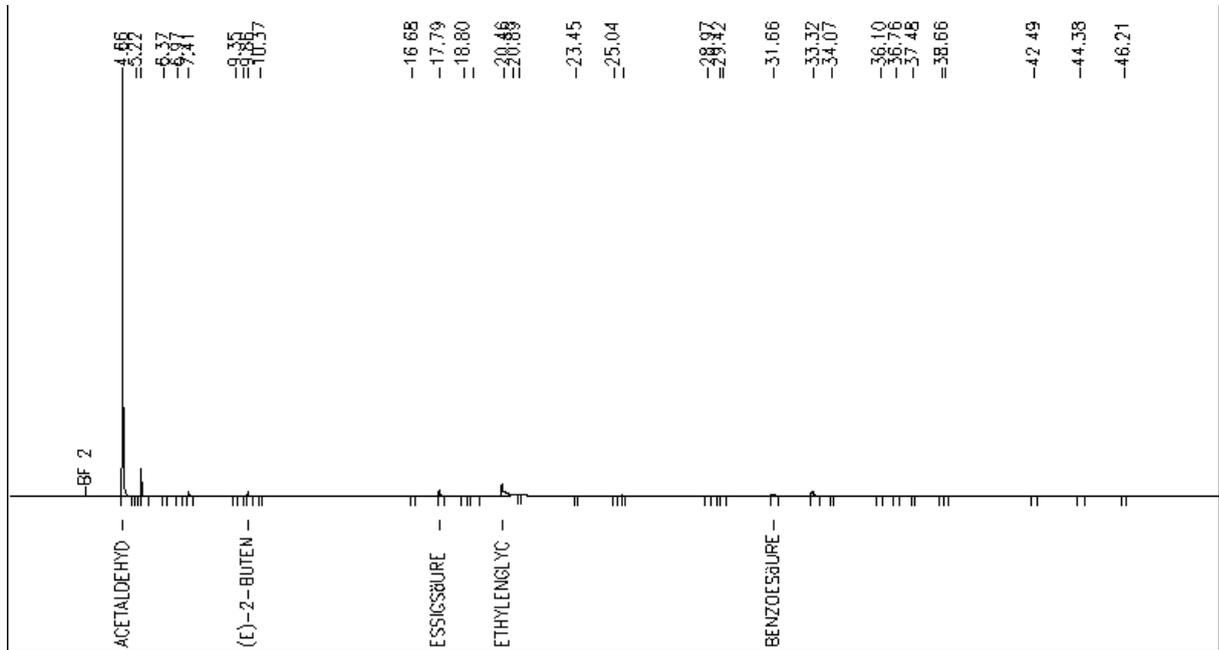


Wasserphase Versuch E1

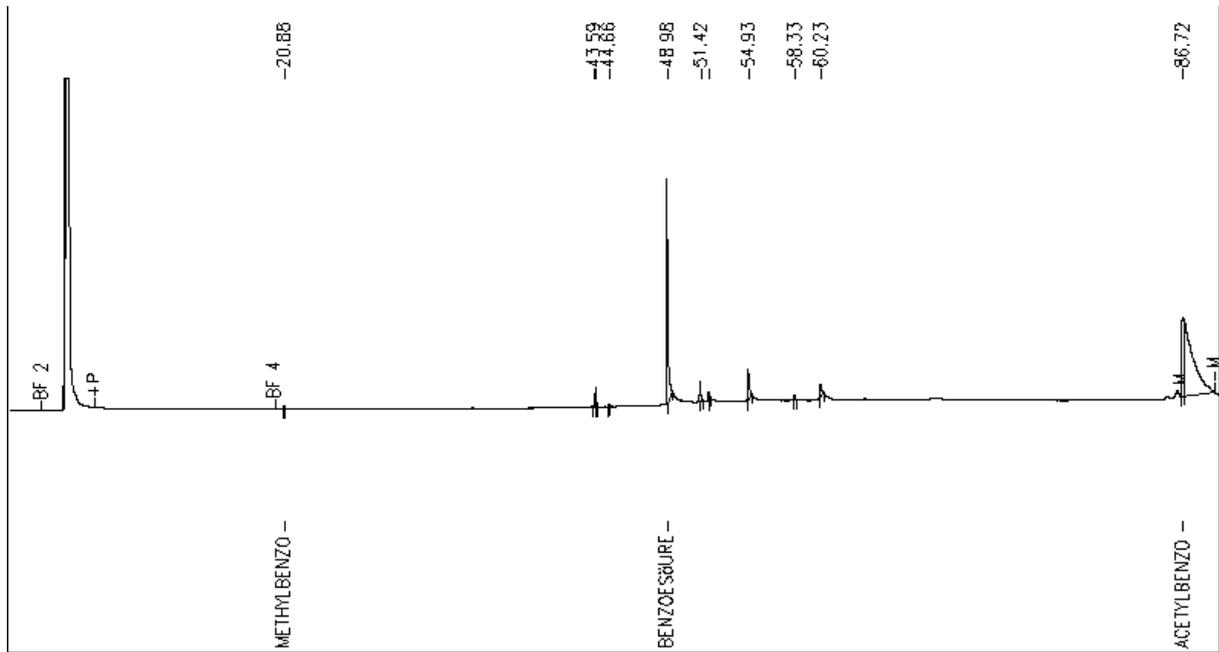


Methanolextrakt Versuch E2

12.4 Gaschromatogramme zur Hydrolyse von PET: Beispiel Versuch B2



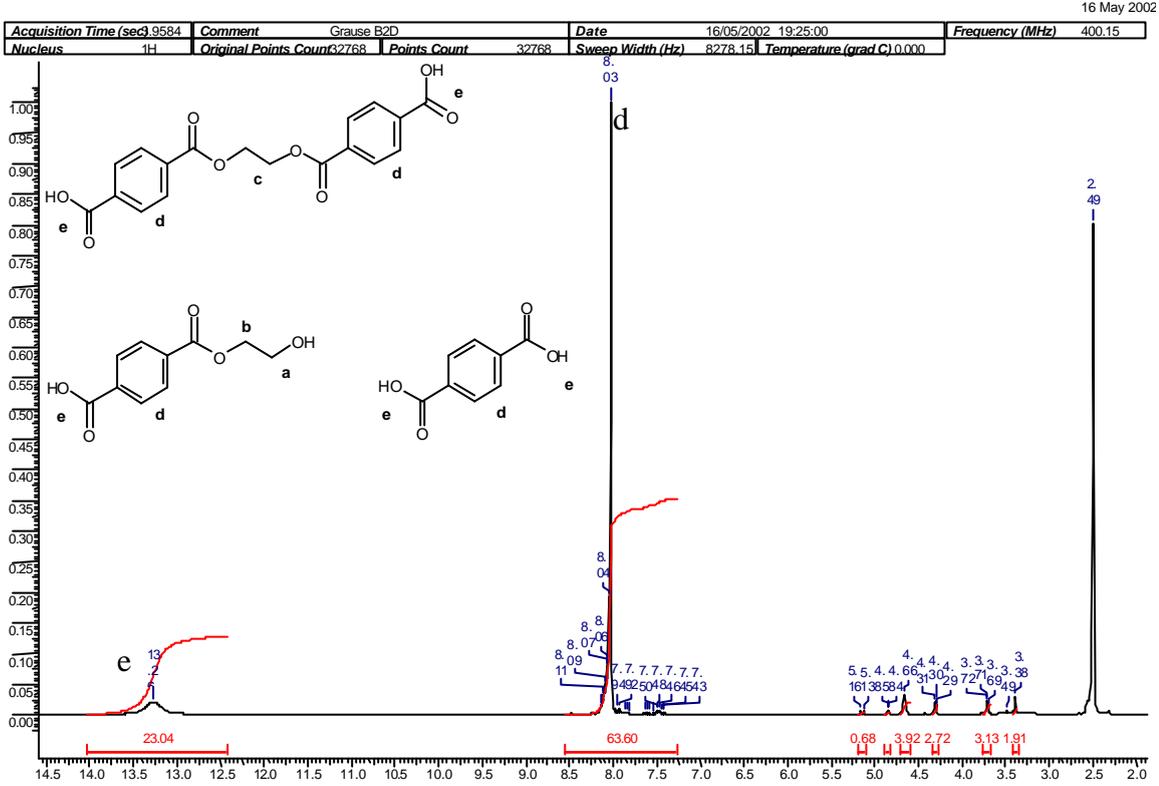
B2 Wasserfraktion



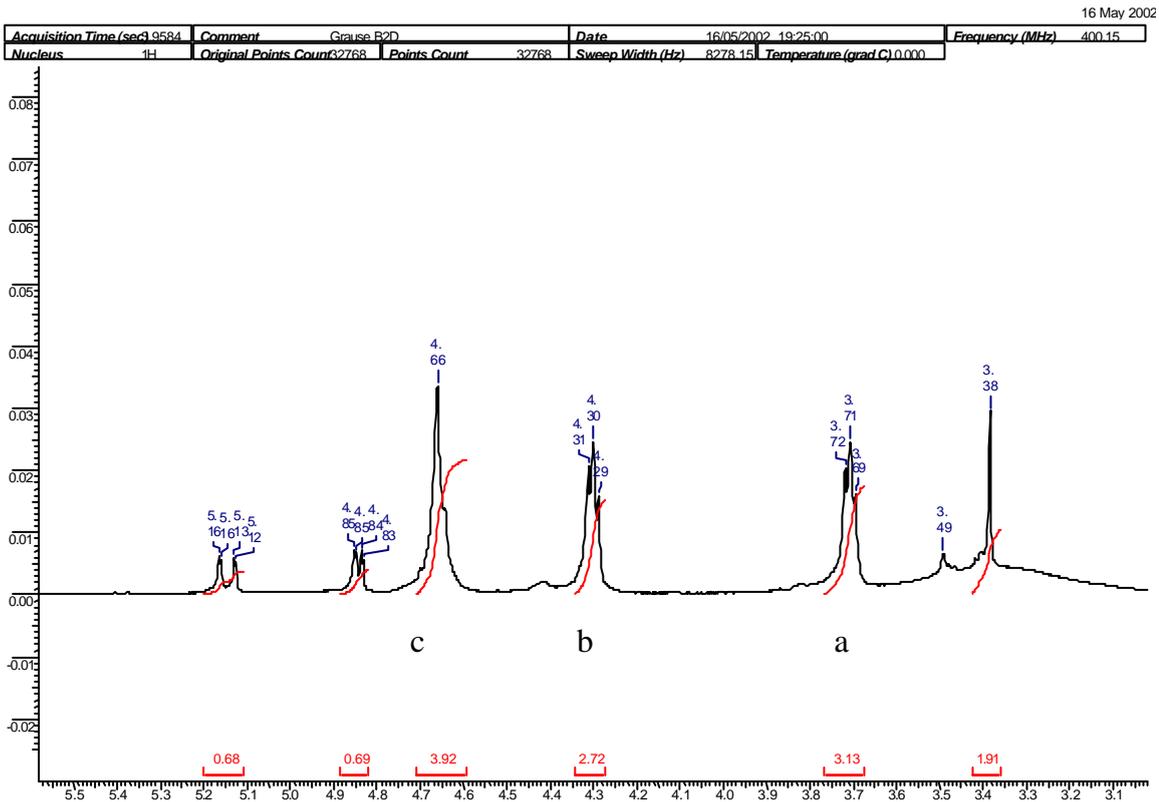
B2: Methanolauszug der Kuhlerfraktion

12.5 ¹H-NMR-Spektren der Feststofffraktionen der Hydrolyse von PET

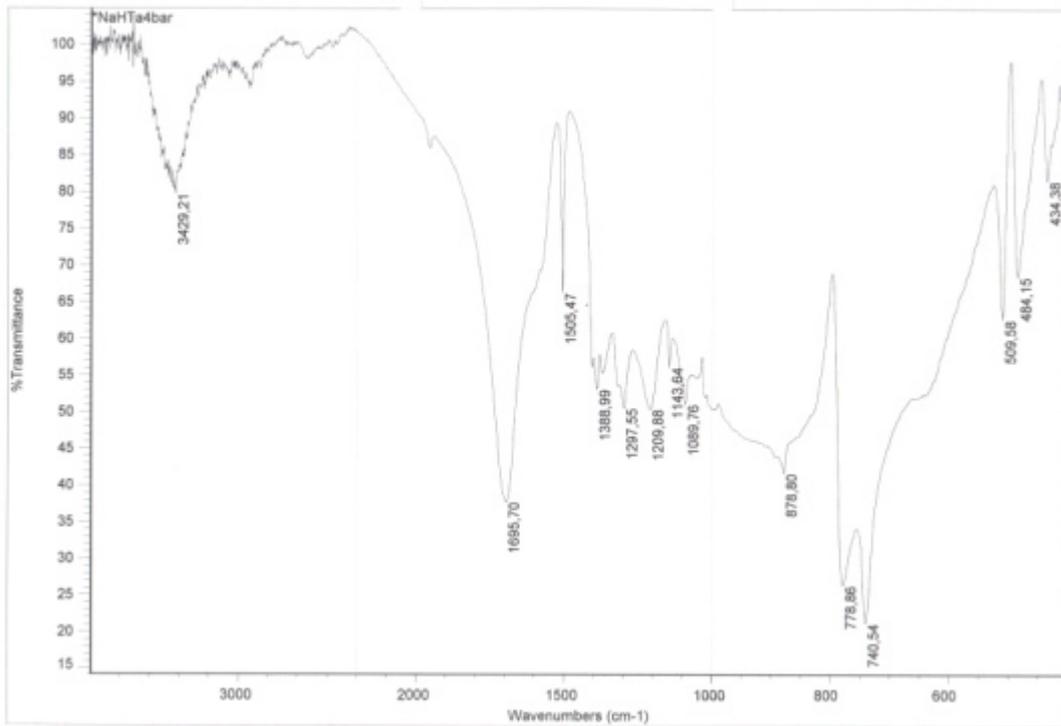
Desublimatorfraktion B2



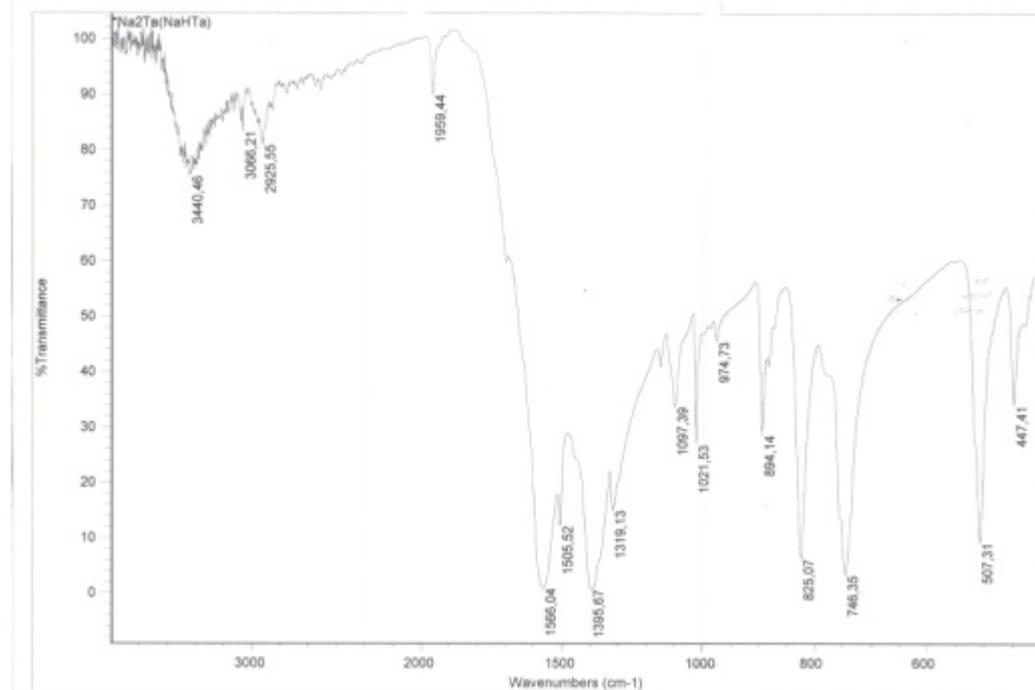
Desublimatorfraktion B2



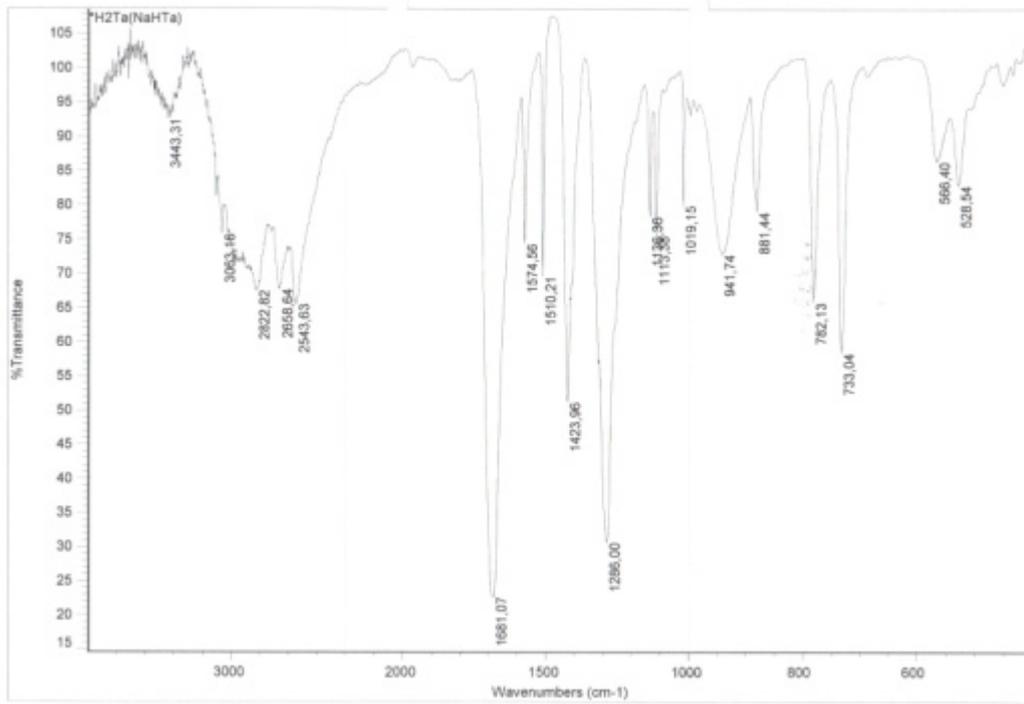
12.6 IR-Spektren der Produkte und Zwischenprodukte aus dem UnPET-Prozess



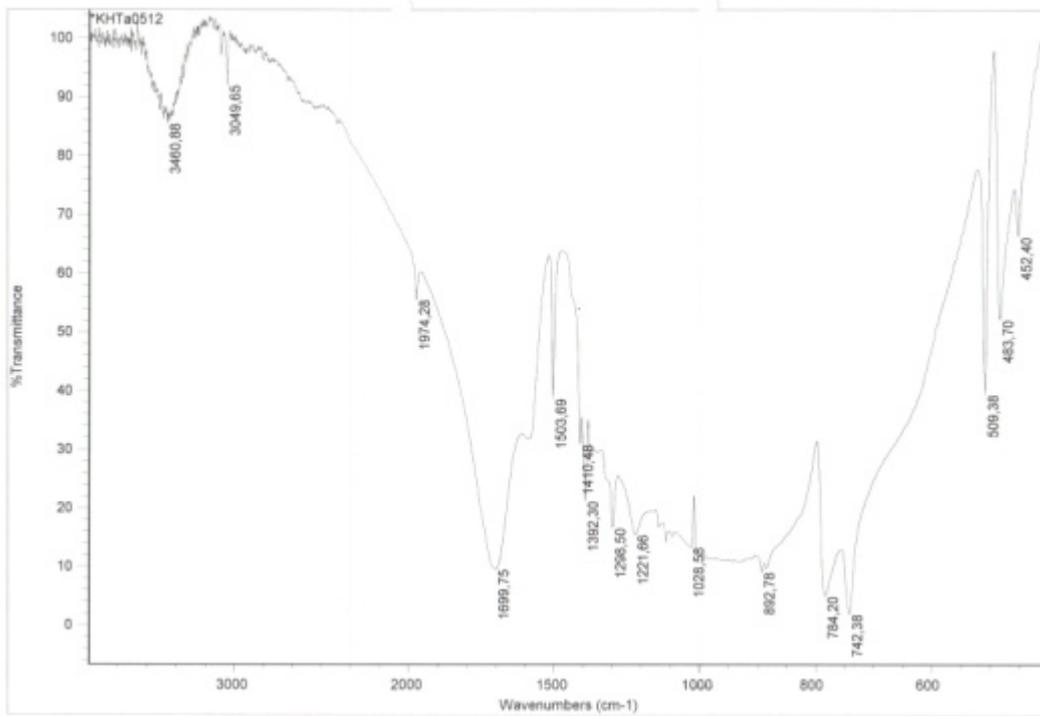
Mononatriumterephthalat



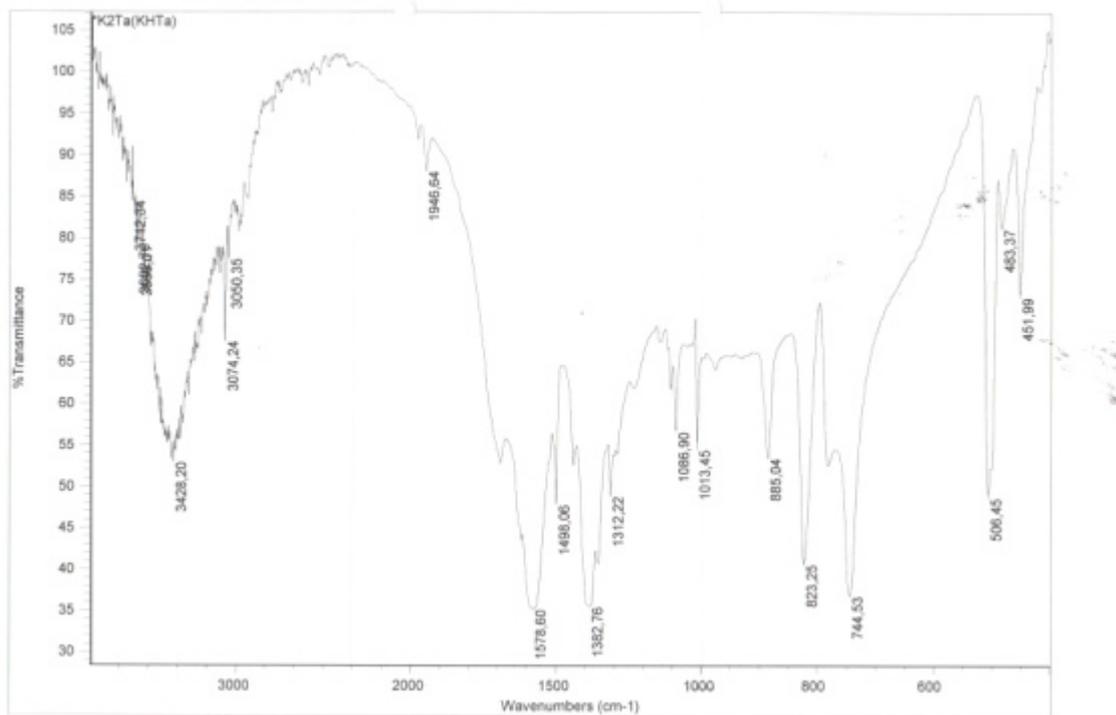
Dinatriumterephthalat aus Mononatriumterephthalat



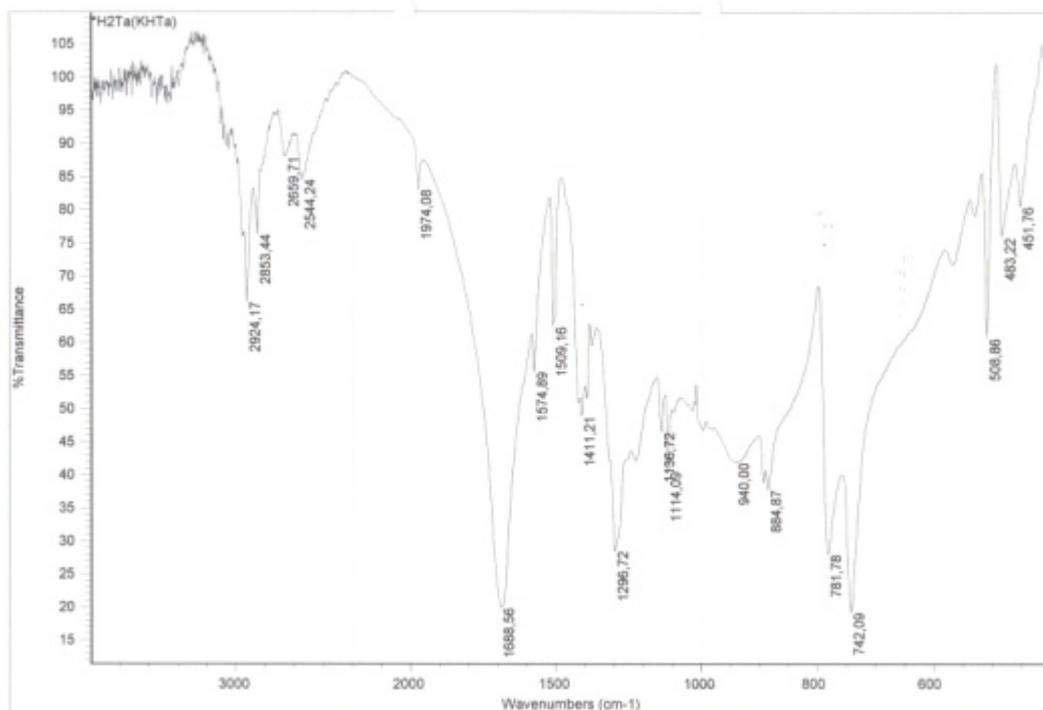
Terephthalsäure aus Mononatriumterephthalat



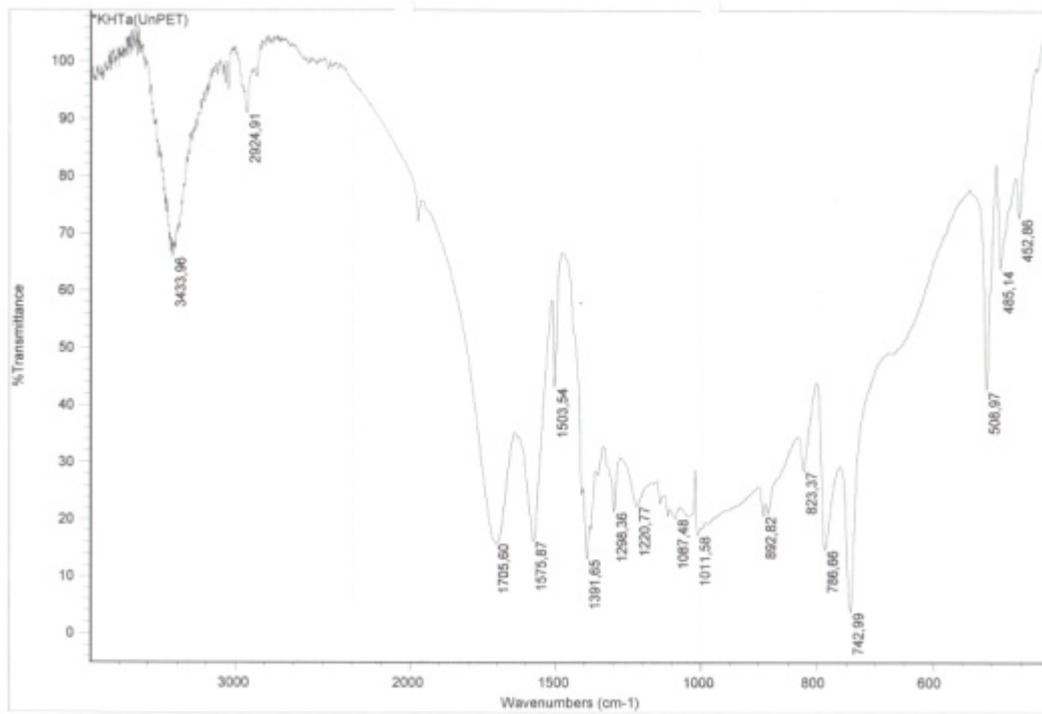
Monokaliumterephthalat aus Dikaliumterephthalat



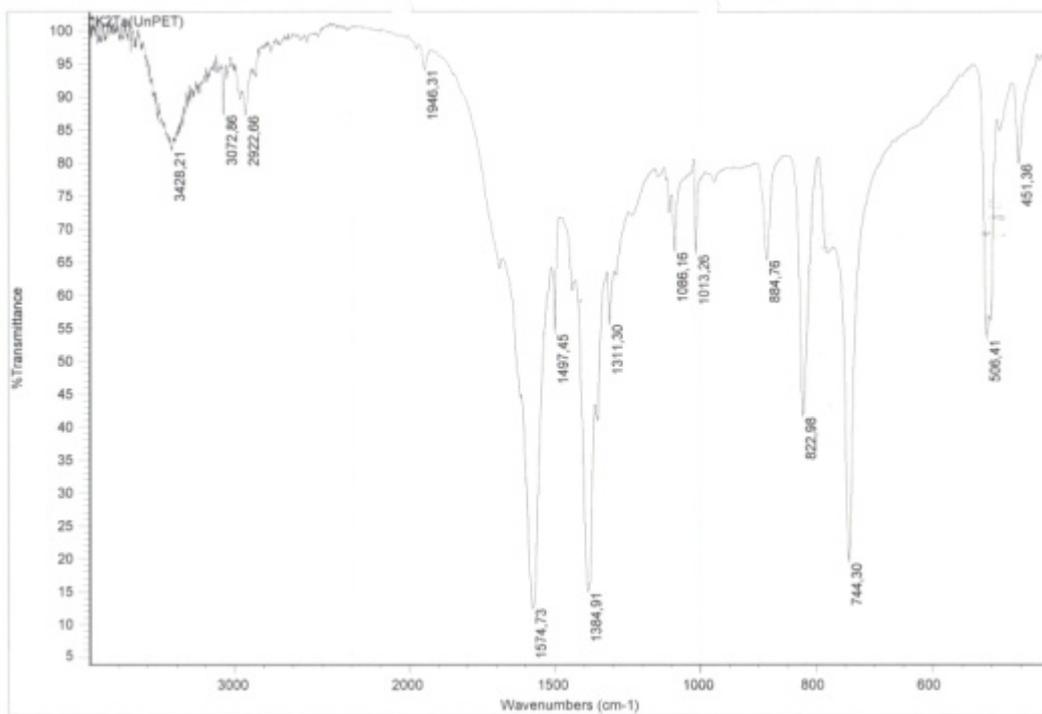
Dikaliumterephthalat aus Monokaliumterephthalat



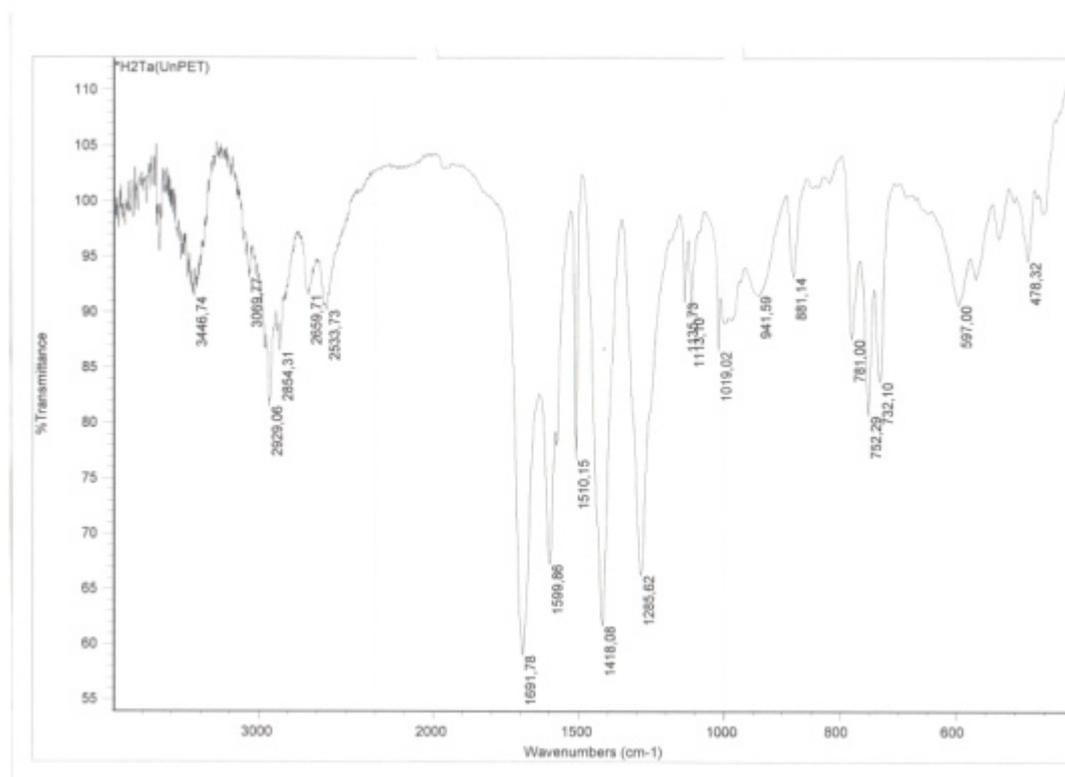
Terephthalsäure aus Monokaliumterephthalat



Monokaliumterephthalat aus UnPET-Dikaliumterephthalat

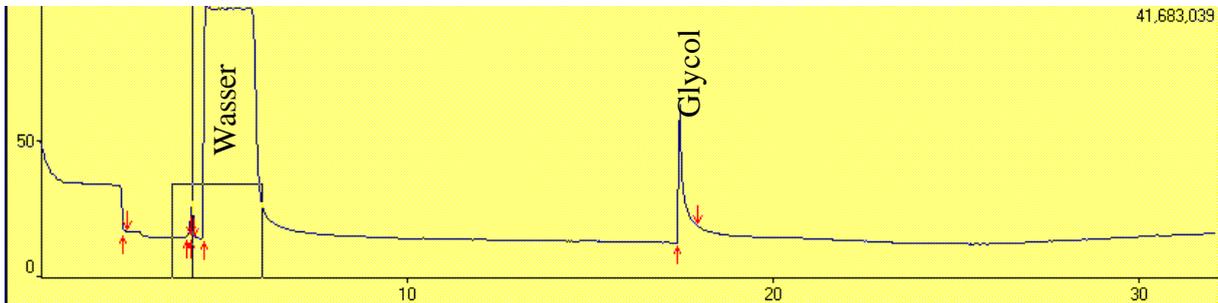


Dikaliumterephthalat aus UnPET-Monokaliumterephthalat

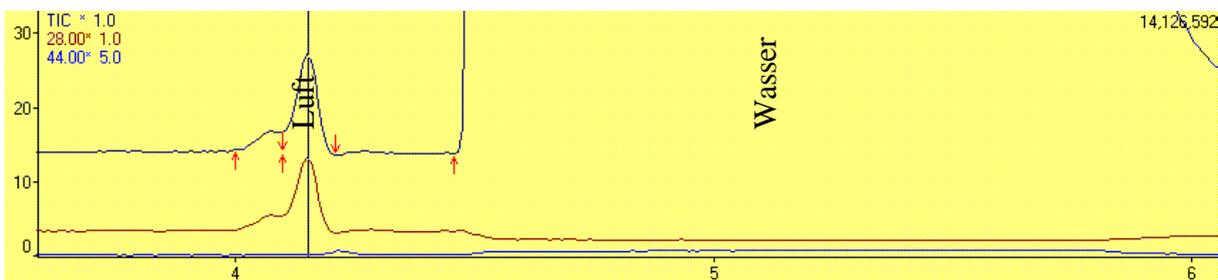


Terephthalsäure aus UnPET-Monokaliumterephthalat

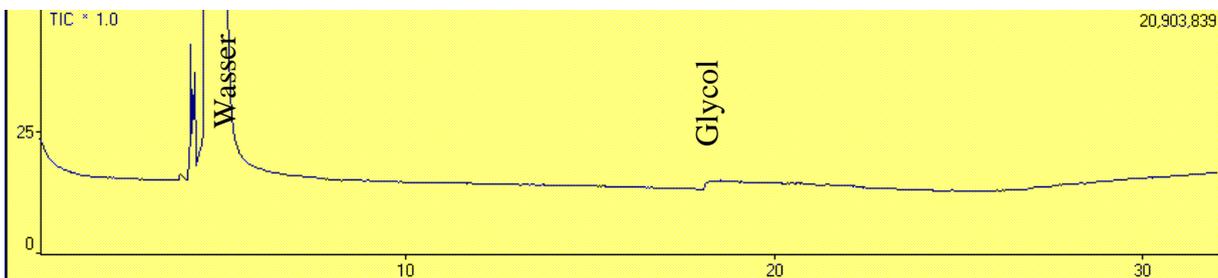
12.7 Pyro-GC-MS-Läufe



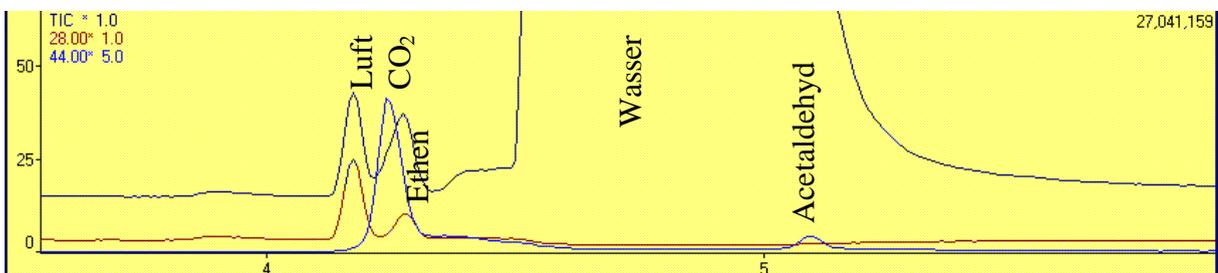
Pyrolyseofentemperatur: 200 °C



Pyrolyseofentemperatur: 200 °C (Ausschnitt)



Pyrolyseofentemperatur: 450 °C



Pyrolyseofentemperatur: 450 °C (Ausschnitt)

Die verschiedenen Linien innerhalb eines Chromatogramms bezeichnen den TIC (total ion count) und die Massen 28 (Ethen und Stickstoff), sowie 44 (Kohlendioxid und Acetaldehyd).

12.8 Sicherheitsdaten

Quelle: [Merck 2001]

Acetaldehyd	hochentzündlich, gesundheitsschädlich R 12-36/37-40, S 16-33-36/37	MAK 50 ml/m ³
Aluminiumoxid		MAK 4 mg/m ³
Benzol	Krebserzeugend, leichtentzündlich, giftig R 45-11-E48/23/24/25, S 53-45	TRK 3,2 mg/m ³
Benzylalkohol	gesundheitsschädlich R 20/22, S 26	
Cumol	gesundheitsschädlich, umweltgefährlich R 10-37-51/53-65, S 24-37-61-62	MAK 50 ml/m ³
Ethylenglycol	gesundheitsschädlich R 22	MAK 10 ml/m ³
Kohlendioxid		MAK 5000 ml/m ³
Kohlenmonoxid	erbgutverändernd, hochentzündlich, giftig R 61-12-E23-E48/23, S 53-45	MAK 35 mg/m ³
Methacrylsäure	ätzend R 34, S 15-26-45	
Methan	hochentzündlich R 12, S 9-16-33	
Methanol	entzündlich, giftig R 11-23/24/25-39/23/24/25, S 7-16-36/37-45	MAK 200 ml/m ³
Methylmethacrylat	entzündlich, reizend R 11-36/37/38-43, S 9-16-29-33	MAK 50 ml/m ³
Terephthalsäure	-	
Terephthalsäure-Dinatriumsalz	-	
Wasserstoff	hochentzündlich R 12, S 9-16-33	