



Lars Biermann (Autor)

Alkalische Depolymerisation von Poly(ethylterephthalat) als Grundlage eines Monomerrecyclings



<https://cuvillier.de/de/shop/publications/8982>

Copyright:

Cuvillier Verlag, Inhaberin Annette Jentsch-Cuvillier, Nonnenstieg 8, 37075 Göttingen, Germany

Telefon: +49 (0)551 54724-0, E-Mail: info@cuvillier.de, Website: <https://cuvillier.de>

1 Einleitung

Die Rückgewinnung von Monomeren mittels alkalischer Esterhydrolyse aus Poly(ethylenterephthalat) (PET)-Abfällen ist ein in der Literatur bekannter Ansatz für chemische Recyclingverfahren. In der Regel wird bei hohen Temperaturen und langen Verweilzeiten in verschiedenen Lösungsmitteln das PET-Material mit einer starken, löslichen Base vermischt, um nach entsprechender Aufarbeitung die Monomere Terephthalsäure und Monoethylenglykol zurückzugewinnen. In diesem Forschungsvorhaben wurde ein neuartiger Verfahrensansatz entwickelt, bei dem die alkalische Esterhydrolyse ohne oder mit stark reduziertem Lösungsmiteinsatz bei moderaten Temperaturen und kurzer Verweilzeit in einem Laborknetter als quasi-Feststoff-Feststoff-Reaktion durchgeführt wird. Zentrales Ziel dieser Arbeit ist es, ein ganzheitliches Verständnis der Feststoff-Feststoff-Depolymerisation von PET zu erlangen und relevante Einflussfaktoren zu identifizieren, die die Qualität und Ausbeute des zurückgewonnenen Monomers Terephthalsäure beeinflussen.

1.1 Einordnung des Themas

Das Recycling von Kunststoffen ist spätestens seit der Erkenntnis, dass Erdöl eine endliche Ressource ist, ein wichtiger Baustein auf dem Weg zu einer Kreislaufwirtschaft. Für den Kunststoff PET wurde in den letzten Dekaden das mechanische Recycling von reinen Abfallströmen perfektioniert. Allerdings sind mechanische Recyclingverfahren, die auf dem Aufschmelzen des Abfalls und der Produktion neuer Produkte basieren, nicht dazu geeignet, Materialgemische zu verarbeiten. Um diese schwer recycelbaren Abfallströme in einer Kreislaufwirtschaft einsetzen zu können, kann das chemische Recycling dienen, das die Monomere in hoher Qualität zurückgewinnt.

Als wichtigste chemische Recyclingmethoden für PET-Abfälle haben sich die Hydrolyse, Methanolyse, Glykolyse und Aminolyse von PET etabliert. Die literaturbekannten Verfahren werden hauptsächlich in Rührkesseln in Lösung durchgeführt. Lediglich in den Untersuchungen von Mendes et al. und Costa et al. wurde von einer Umesterungsreaktion von PET in einem Laborknetter mit Glykolen, Ethylenglykol bzw. Pentaerythrytol, berichtet.^[1,2] Hu et al. identifizierten bei Depolymerisationsexperimenten in einem

Rührkessel den Einfluss des Lösungsmittels auf die Terephthalsäureausbeute bei der Depolymerisation und Oku et al. berichten von einer Abhängigkeit von der Reaktionstemperatur.^[3,4] Weiterhin vermuten Oku et al., dass die Bildung des Zwischenprodukts Dinatriumterephthalat auf der Oberfläche des PETs ohne eine mechanische Abreinigung die Reaktion verlangsamt. ^[3]

1.2 Zielsetzung der Arbeit

In dieser Arbeit sollen die Vorgänge während der PET-Depolymerisation bei der Feststoff-Feststoff-Reaktion mit Natriumhydroxid ganzheitlich beleuchtet werden. Im ersten Teil dieser Arbeit wird das Vorgehen der experimentellen Untersuchungen und des Versuchsaufbaus beschrieben. Anhand eines repräsentativen Versuchsablaufs wird die Auswertemethodik für die Bestimmung der Terephthalsäureausbeute und des Farbwerts der Terephthalsäure erläutert.

Der Versuchsplan für die Parameterstudie zur Identifikation von relevanten Einflussparametern wird anhand einer Literaturrecherche entwickelt und systematisch in Triplikaten durchgeführt. Die Terephthalsäureausbeute und der Farbwert werden als Bewertungskriterium für den Erfolg der Depolymerisation herangezogen. Ergänzend werden die Prozessparameter (Massentemperatur, Drehmoment) während der Parameterstudie aufgezeichnet und durch Datenverarbeitungstools die Werte des maximalen Drehmoments, der maximalen Temperatursteigung und der maximalen Massentemperatur bestimmt. Diese Daten werden genutzt, um den Erfolg der Depolymerisation zu bewerten und um die Prozesse während der Reaktion zu analysieren.

2 Stand des Wissens

2.1 Polyethylenterephthalat: konventionelle Herstellung und Anwendungsgebiete

2.1.1 Einsatzgebiete und Einsatzvolumen von PET

Poly(ethylenterephthalat) (PET) ist ein thermoplastisches Polymer, das hauptsächlich als Material für die Produktion von Verpackungen und Textilien verwendet wird. PET wird typischerweise in drei unterschiedlichen Qualitäten vermarktet: kristallines PET-C, amorphes PET-A und glykol-modifiziertes PET-G.^[5] PET-C mit einem Kristallisationsgrad von 30-40% wird eingesetzt, wenn eine hohe Steifigkeit und Stärke des Materials gefordert sind.^[5] PET-A wird verwendet, wenn das Material transparente und zähe Eigenschaften aufweisen soll.^[5] Die Verarbeitung vom PET-Polymer erfolgt beispielsweise im Spritzgußverfahren für die Herstellung von Rohlingen für die Produktion von Getränkeverpackungen oder im Schmelzspinnverfahren für die Herstellung von Fasern. Für die Produktion von transparenten PET-Produkten werden häufig Isophthalsäure (IA) und/oder 1,4-Cyclohexandimethanol (CHDM) als Co-Monomere eingesetzt, da diese die Kristallisation des PETs verlangsamen, wodurch der Anteil an amorphen Bereichen erhöht wird.^[5]

Weltweit wurden 2020 etwa 82 Mio. t an PET produziert, wovon hauptsächlich Textilien (66 %), Getränkeverpackungen (28 %) und Polyesterfolien (5 %) hergestellt worden sind.^[6]

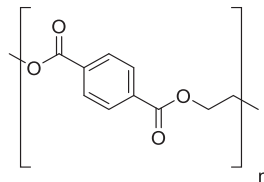


Abbildung 1 Strukturformel der Repeatingeinheit von PET

2.1.2 Lebensmittelverpackungen

In der EU werden 47 % des PETs für Lebensmittelverpackungen für die Herstellung von Getränkeverpackungen verwendet.^[7] Lebensmittel werden

in Kunststoffverpackungen verpackt, um sie vor dem Verderb durch Umwelteinflüsse, wie z.B. Luftsauerstoff, Licht, Hitze, Feuchtigkeit, mikrobiologische Kontamination oder Parasiten, zu schützen, wobei hier die Haltbarkeit des Lebensmittels der wichtigste Nachhaltigkeitsfaktor und nicht die Recyclingfähigkeit der Verpackung ist.^[8] Daher wird je nach Schutzanspruch des Lebensmittels in Bezug auf Feuchtigkeits- und Luftsauerstofftoleranz in verschiedene Schutzkategorien unterschieden. Diese verschiedenen Schutzansprüche im Hinblick auf die maximal zulässige Feuchtigkeitstransmission durch die Lebensmittelverpackung, Moisture Vapor Transmission Rate (MVTR) in $g/m^2/Tag$, und die maximal zulässige Sauerstofftransmissionsrate, Oxygen Transmission Rate, (OTR) in $g/cm^2/Tag$ sind in Abbildung 2 dargestellt.

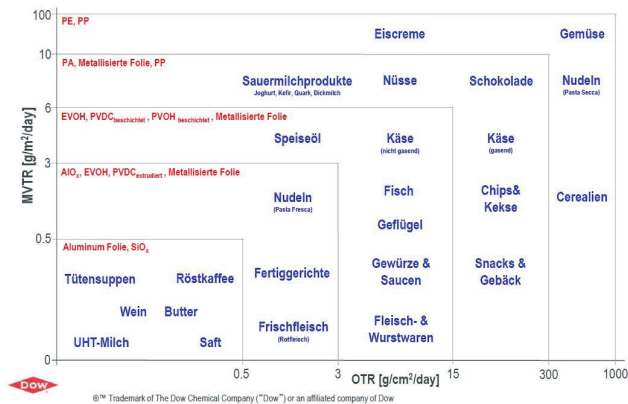


Abbildung 2 Darstellung der verschiedenen Schutzkategorien von Lebensmitteln^[8]

Aus diesem Bedarf der Lebensmittelindustrie sowie dem Interesse der Konsumenten, die Produkte möglichst lange und sicher aufbewahren zu können, resultieren die technologisch anspruchsvollen Mehrschichtlebensmittelverpackungen. Beispielsweise wird, wie in Abbildung 2 gezeigt, eine Sperrschicht aus Ethylenvinylalkoholcopolymer (EVOH) für die Verpackung von Käse oder Geflügel eingesetzt. Die EVOH Sperrschicht mit geringer Sauerstoffpermeabilität wird typischerweise zwischen ein Trägerpolymer, wie z.B. PET, PA oder HDPE, eingebettet, da ein formgebendes Gerüst aus einem Material mit hoher mechanischer Stabilität notwendig ist. Da viele Kunststoffe nicht direkt miteinander kompatibel sind, werden häufig haftvermittelnde Schichten aus Polyurethanen oder Säure/Säureanhydrid funktionalisierten Polyolefinen

eingesetzt, um die Barrierschichten mit den Trägerschichten zu verbinden.^[9] Weitere Schichten können bei Lebensmittelverpackungen zum Einsatz kommen, wenn weitere Eigenschaften der Verpackung mit der Schutzeigenschaft für Lebensmittel kombiniert werden sollen. Beispielsweise wird für eine verbesserte Bedruckbarkeit der Verpackung eine Oberschicht aus orientiertem PET eingesetzt.^[10] Aus diesen verschiedenen Anforderungen an die Lebensmittelverpackungen resultiert ein Schichtaufbau von 2 bis zu 24 Schichten.^[11]

2.1.3 Fasern und Textilien

Der größere Anwendungsbereich neben der Produktion von Verpackungsmaterialien (28 %) ist mit einem Anteil von 66% der jährlichen Produktion die Herstellung von Fasern.^[12] Für die Anwendung in Textilien wird aus der PET-Schmelze ein Filament versponnen und durch entsprechende Webverfahren weiterverarbeitet. Bei textilen Anwendungen beträgt der kristalline Anteil im PET-Polymer etwa 40 %.^[13] Ein Teil des PET für die Textilproduktion wird durch die Verwendung von Recyclingmaterial, in der Regel eine hochreine PET-Abfallfraktion aus der Pfandflaschensammlung, substituiert. Dadurch enthalten viele Textilfasern auch einen Recycling-PET-Anteil, wodurch Isophthalsäure (IA) in das Textilmaterial eingetragen wird. Durch diese gängige Praxis variiert auch der Isophthalsäuregehalt (w_{IA}/w_{IA+TA}) im PET-Polymer zwischen <0,05 bis zu 5 %.

Das Recycling von polyesterhaltigen Textilien stellt aktuell eine große Herausforderung für Recyclingbetriebe dar, da sowohl für die Trennung der unterschiedlichen Materialien als auch für die Abtrennung von Farbstoffen keine geeigneten technischen Lösungen existieren. Einen guten Überblick über die aktuellen Recyclingmöglichkeiten und aktuelle Forschungstätigkeiten auf dem Gebiet des Textilrecycling gibt der Review von Sadin und Peters.^[14]

2.1.4 Synthese von PET

Für die PET-Produktion hat sich, seitdem Terephthalsäure in ausreichender Qualität hergestellt werden kann, die direkte Produktion aus den beiden Monomeren Monoethylenglykol (MEG) und Terephthalsäure (PTA) mittels

Polykondensation durchgesetzt. Bei diesem Prozess werden im ersten Schritt die beiden Monomere direkt zu Bis(2-hydroxyethyl)terephthalat (BHET) verestert. Dieser Prozessschritt wird bei Temperaturen von 185-290 °C bei 0,35-5,8 bar mit einem molaren Verhältnis von PTA zu MEG von 1:1 bis 1:1,5 bei einer Reaktionszeit von 1 bis 5 Stunden durchgeführt. Um das Reaktionsgleichgewicht auf die Seite der Produkte (BHET, H₂O) zu verschieben, werden das sich bildende Wasser und der geringfügige Überschuss an MEG kontinuierlich destillativ entfernt.^[15]



Abbildung 3 Veresterungsreaktion von MEG und PTA zu BHET

In der zweiten Stufe findet die Polymerisationsreaktion zum PET bei Temperaturen von 205 bis 305°C im Vakuum bei < 1 mbar statt.^[16] Dieser Prozessschritt wird beispielsweise mit einem Antimonkatalysator katalysiert, der aber bei einer kontinuierlichen Prozessführung bereits zur ersten Stufe hinzugegeben wird.^{[15][16]} Für die Anwendung als Flaschenmaterial wird das PET nach der Polykondensation in einem Solid-State-Polycondensation (SSP)-Prozess für mehrere Stunden bei Temperaturen zwischen der Glasübergangstemperatur und der Kristallschmelztemperatur behandelt, um die Kettenlänge des Polymers auf ein Molekulargewicht >24.000 zu erhöhen.^[17]

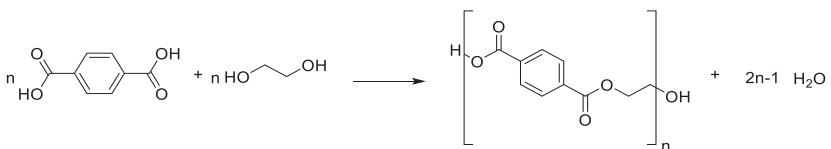


Abbildung 4 Gesamtreaktionsgleichung eines kontinuierlichen PET-Produktionsprozesses aus PTA und MEG

Bei der PET-Synthese haben sich in der Vergangenheit verschiedene Herstellungsrouten etabliert. Zunächst wurde PET aus Dimethylterephthalat (DMT) synthetisiert, da PTA noch nicht in einer ausreichenden Reinheit für eine Direktsynthese bereitgestellt werden konnte. In den letzten Jahrzehnten hat sich aufgrund der wirtschaftlicheren Herstellungsweise die Direktsynthese von PET aus PTA und MEG durchgesetzt.^[18] Eine Direktsynthese aus BHET ist, wie in Abbildung 5

dargestellt, theoretisch möglich, jedoch wurde dies bis zum aktuellen Zeitpunkt nicht großtechnisch umgesetzt, da ein direkter Umsatz zum PET-Polymer ökonomisch bevorzugt ist.

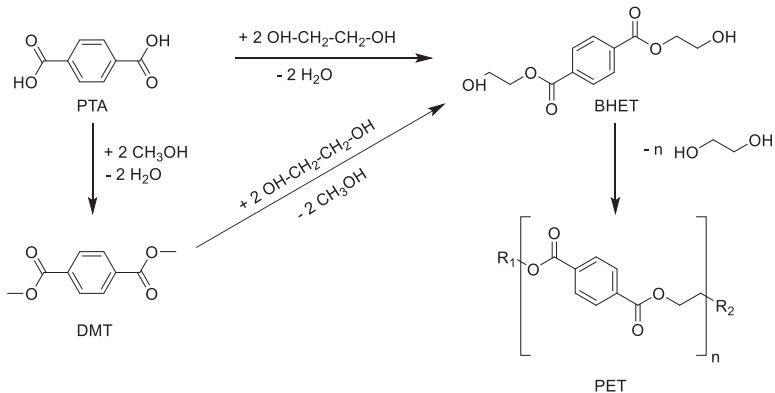


Abbildung 5 Übersicht der verschiedenen PET-Syntheserouten, adaptiert nach Aguado et al.^[19]

2.2 Ausgangsstoffe für die PET-Herstellung

2.2.1 Terephthalsäure

Terephthalsäure wird großindustriell in der Regel über den Amoco-Prozess durch Oxidation von *p*-Xylol mit Luftsauerstoff hergestellt. Im Pyrolysebenzin, welches aus fossilem Rohöl gewonnen wird, befinden sich verschiedene Kohlenwasserstoffe, aus denen mittels thermischer Verfahren am sogenannten C8-Schnitt eine aromatenreiche Fraktion gewonnen wird. Diese Destillatfraktion enthält unter anderen *o*-Xylol, *m*-Xylol und *p*-Xylol. Das *p*-Xylol hat mit $T_m = 13^\circ\text{C}$ den höchsten Schmelzpunkt des Xylolgemisches und wird durch eine Fest-Flüssigtrennung von der flüssigen Phase abgetrennt. Die Aufreinigung eines *p*-Xylolreichen Kohlenwasserstoffgemischs erfolgt über Kühlungskristallisation der das *p*-Xylol zwischen -58 bis -68°C als große Kristalle auskristallisiert.^[20] Die Zielreinheit des *p*-Xylols von 99,5 % wird durch anschließendes Waschen mit Toluol erreicht.^[21]

Das gewonnene *p*-Xylol wird im Anschluss mit Luftsauerstoff in Essigsäure als Lösungsmittel in einem kontinuierlichen Verfahren bei $T = 150\text{-}250^\circ\text{C}$,

$p = 0,5\text{-}3$ MPa oxidiert.^[22] Für die Oxidation wird ein löslicher Cobalt/Mangan-Bromid-Katalysator verwendet. Dabei wird die Reaktionswärme durch die Verdampfung der Lösungsmittel Wasser und Essigsäure abgeführt.^[23]

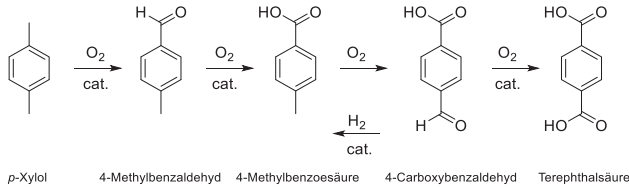


Abbildung 6 Vereinfachtes Reaktionsschema der p -Xylol-Oxidation zur Terephthalsäure im Amoco-Prozess^[23]

Die resultierende Terephthalsäurepaste wird im nächsten Prozessschritt in wässriger Essigsäure suspendiert und gelöst. Die Verunreinigungen in der Terephthalsäure, unter anderem 4-Carboxybenzaldehyd (4-CBA), werden in Lösung durch Überleiten über einen heterogenen Katalysator (Pt/C oder Pd/C) unter Einsatz von Wasserstoff reduziert.^[22] Anschließend wird die Terephthalsäure durch eine Abkühlungskaskade kristallisiert. Für die Produktion von PET ist es von hoher Wichtigkeit, dass die Konzentration an 4-CBA und 4-Methylbenzoesäure die in Tabelle 1 aufgeführten Grenzwerte nicht überschreiten, da diese bei der Polykondensation als Kettenabbrücker fungieren, da beide Komponenten nur eine Carbonsäuregruppe aufweisen, die eine Esterbindung eingehen kann. Dies Kettenabbrüche während der Polymerisation würden zu geringeren Molmassen des PETs führen. Die über dieses Verfahren erhaltene PTA ist nahezu isomerenrein, da die Trennung der drei Xylolisomere in der Vorstufe der Produktion mit hoher Trennschärfe durchgeführt wird.

Tabelle 1 Industriespezifikationen von PTA für die Produktion von PET des Herstellers Equipolymers, *Testmethode 5 %(w/v) Lösung in DMF^[24]

	Grenzwert	Einheit
Wassergehalt	$\leq 0,20$	%(w/w)
Farbwert, APHA*	≤ 10	Hazen
Säurezahl	673,0-677,0	mg/g
4-CBA	≤ 25	ppm
Eisen	≤ 1	ppm
Gesamtmetallgehalt	≤ 10	ppm
Asche	≤ 20	ppm
4-MBS	≤ 170	ppm

2.2.2 Monoethylenglykol

Monoethylenglykol (MEG) wird großindustriell nahezu ausschließlich über die Hydrolyse von Ethylenoxid hergestellt. In dieser Prozesskette wird zunächst Ethylen mit Sauerstoff bei Temperaturen zwischen 200-300°C und Drücken von 10-20 bar zu Ethylenoxid mit Hilfe eines Silberkatalysators oxidiert, siehe Abbildung 7. Die maximale Ausbeute des Verfahrens beträgt laut Berechnungen ca. 85 %, wobei der Rest der eingesetzten Edukte zu Kohlenstoffdioxid und Wasser oxidiert werden. Weiterhin bilden sich Spuren an Acetaldehyd und Formaldehyd, die im Verfahren aus den Recyclinggasströmen entfernt werden müssen.^[25-27]

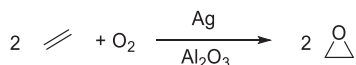


Abbildung 7 Oxidation von Ethen zu Ethylenoxid^[26,25]

Anschließend wird das Ethylenoxid durch Wasser zu MEG bei Temperaturen von 150-200°C und Drücken von 20-40 bar hydrolysiert. Bei diesem Prozessschritt wird ein hoher Wasserüberschuss von 10-20 mol_{Wasser}/mol_{Ethylenoxid} eingesetzt, um die Bildung höherer Glykole, wie z.B. Diethylenglykol (DEG) und Triethylenglykol (TEG), zu reduzieren.

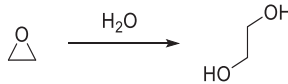


Abbildung 8 Hydrolyse von Ethylenoxid zu MEG

Höhere Ausbeuten von 99,3 bis zu 99,5 % an MEG können mit dem 2009 patentierten OMEGA-Verfahren der Shell Internationale Research Maatschappij B.V. erzielt werden, bei dem das Ethylenoxid im ersten Schritt mit Kohlenstoffdioxid zu Ethylencarbonat umgesetzt wird. Im zweiten Prozessschritt wird das Ethylencarbonat durch Wasser hydrolysiert und MEG gebildet.^[28] Das Verfahren kann, wie in Abbildung 9 dargestellt, sowohl mit reinem Sauerstoff als auch mit Luftsauerstoff betrieben werden.

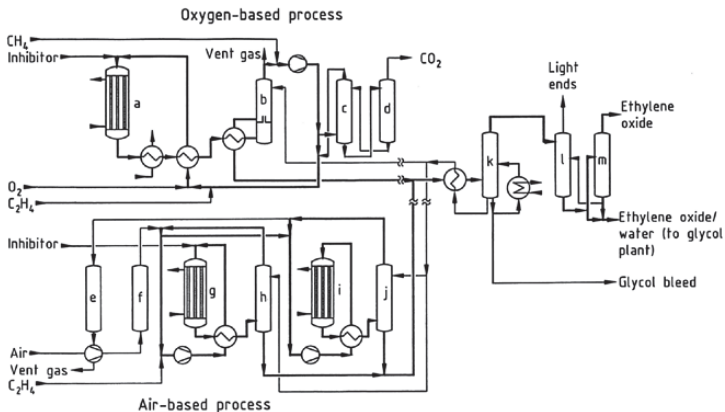


Abbildung 9 Fließschema zweier Ethylenoxidproduktionsanlagen, oben mit Zuführung von reinem Sauerstoff, unten mit Zuführung von Luftsauerstoff^[27]

Für die Produktion von PET werden die in Tabelle 2 aufgeführten Spezifikationen vorausgesetzt, um ein qualitativ hochwertiges und gleichbleibendes Produkt zu erhalten. Es ist daher notwendig, das gewonnene MEG durch geeignete, zum Beispiel thermische, Trennverfahren weiter aufzureinigen.