

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro

(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
19. Mai 2023 (19.05.2023)



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
**WO 2023/083692 A2**

(51) Internationale Patentklassifikation:

*B01J 19/18* (2006.01) *C08J 11/10* (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2022/080689

(22) Internationales Anmeldedatum:  
03. November 2022 (03.11.2022)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:  
10 2021 212 695.2  
11. November 2021 (11.11.2021) DE

(71) Anmelder: **UHDE INVENTA-FISCHER GMBH**  
[DE/DE]; Holzhauser Straße 157-159, 13509 Berlin (DE).

**THYSSENKRUPP AG** [DE/DE]; ThyssenKrupp Allee 1,  
45143 Essen (DE).

(72) Erfinder: **SCHÖNNAGEL, Matthias**; Galenusstr. 63a,  
13187 Berlin (DE). **HESS, Christopher**; Feldahornstr. 7,  
16567 Schönfließ (DE). **HITTORFF, Martin**; Gartenweg  
7, 7402 Bonaduz (CH). **SCHUBERT, Michael**; Werkstr. 9,  
7000 Chur (CH). **PAWELSKI, Alexander**; Wingerstr. 15,  
7012 Felsberg (CH). **KOCH, Heinrich**; Offenbachweg 2,  
14532 Kleinmachnow (DE).

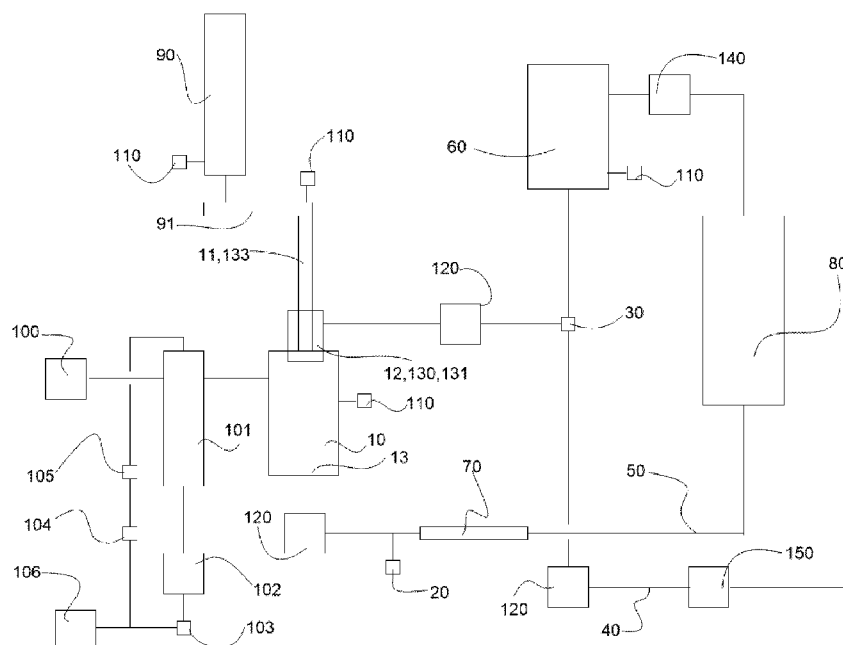
(74) Anwalt: **THYSSENKRUPP INTELLECTUAL PRO-  
PERTY GMBH**; ThyssenKrupp Allee 1, 45143 Essen  
(DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für  
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,  
AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY,  
BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CV, CZ, DJ, DK, DM,

(54) Title: DEVICE AND METHOD FOR PRODUCING A POLYESTER DEPOLYMERIZATE, AND DEVICE AND METHOD  
FOR PRODUCING A POLYESTER

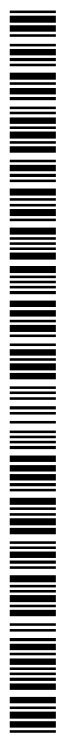
(54) Bezeichnung: VORRICHTUNG UND VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG EINES POLYESTER-DEPOLYMERISATS  
SOWIE VORRICHTUNG UND VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG EINES POLYESTERS

Fig. 4



(57) Abstract: PET recycling (the recycling of polyethylene terephthalate waste) has been practiced in a wide variety of ways for many decades, because PET is available in large quantities. Environmental protection and sustainability in the use of resources, however, will require ever increasing recycling rates in the next decades. If the concept of a recycling economy is to be achieved, this quota has to be finally 100% earlier or later.

(57) Zusammenfassung: PET-Recycling (die Wiederverwertung von Polyethylenterephthalat-Abfällen) wird schon seit vielen Jahrzehnten auf unterschiedlichste Art und Weise praktiziert, da PET in großen Mengen zur Verfügung steht. Umweltschutz und Nachhal-



WO 2023/083692 A2



DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

- (84) Bestimmungsstaaten** (*soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart*): ARIPO (BW, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), europäisches (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, ME, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

**Veröffentlicht:**

- *ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu veröffentlichen nach Erhalt des Berichts (Regel 48 Absatz 2 Buchstabe g)*

tigkeit bei der Ressourcen-Nutzung verlangen aber in den nächsten Jahrzehnten immer höhere Recycling-Quoten. Wenn das Konzept einer Kreislaufwirtschaft erreicht werden soll, muss diese Quote schließlich früher oder später 100 % betragen.

Vorrichtung und Verfahren zur Herstellung eines Polyester-Depolymerisats so-  
wie Vorrichtung und Verfahren zur Herstellung eines Polyesters

PET-Recycling (die Wiederverwertung von Polyethylenterephthalat-Abfällen)  
wird schon seit vielen Jahrzehnten auf unterschiedlichste Art und Weise prak-  
tiziert, da PET in großen Mengen zur Verfügung steht. Umweltschutz und  
Nachhaltigkeit bei der Ressourcen-Nutzung verlangen aber in den nächsten  
Jahrzehnten immer höhere Recycling-Quoten. Wenn das Konzept einer Kreis-  
laufwirtschaft erreicht werden soll, muss diese Quote schließlich früher oder  
später 100 % betragen.

Für die Anwendung von PET-Rezyklaten im Bereich der Lebensmittelverpa-  
ckungen sind besondere Recyclingprozesse notwendig, die von zuständigen  
Behörden zugelassen sein müssen.

Ein zugelassener Recyclingprozess stellt dabei die chemische Depolymerisa-  
tion und nachfolgende Repolymerisation von PET dar. Eine Depolymerisation  
kann z.B. mit Wasser (Hydrolyse) oder mit Ethylenlykol (Glykolyse) erfolgen,  
dabei wird das langkettige PET-Ausgangsmaterial in kürzere Ketten (Mono-  
mere, Oligomere, Prepolymer) gespalten. Je höher dabei der Anteil an Wasser  
oder Ethylenglykol, desto kürzer wird die durchschnittliche Kettenlänge aus-  
fallen und desto höher wird der Aufwand für die Repolymerisation sein. Für  
eine optimierte Repolymerisation müssen durch Hydrolyse entstandene  
COOH-Endgruppen wieder verestert werden, dies kann vorzugsweise mit  
Ethylenlykol erfolgen. Dann kann das depolymerisierte Rezyklat wieder bei  
erhöhter Temperatur unter Vakuumbedingungen in speziellen Polykondensa-  
tionsapparaten, welche dem Stand der Technik entsprechen, polykondensiert  
werden.

### **Stand der Technik**

In der DE 10 2018 202 547 A1 wird ein Verfahren zur Herstellung eines Polyestes unter Verwendung von Polyester-Rezyklat-Flakes genannt, wobei die Po-

lyester-Rezyklat-Flakes in einem dynamischen Mischer mit einem Zwischenproduktstrom aus einer Zwischenstufe eines Frischpolyester-Herstellverfahrens gemischt werden und dann stromabwärts wieder in eine Folgestufe des Frischpolyester-Herstellverfahrens zugegeben wird. Typische Zwischenprodukte sind Monomere aus einer Veresterungs- oder Nachveresterungsstufe oder Prepolymere aus einer Vorkondensationsstufe. Nachteil dieser Technik ist die große Menge an Zwischenprodukt, welche für das Einmischen des Rezyklats benötigt wird und eine Fein-Filtration zur Qualitätsverbesserung erheblich aufwendig gestaltet. Ein weiterer Nachteil ist im Falle einer Kontamination des Rezyklats mit Fremdstoffen auch die Kontamination einer großen Menge an Zwischen- und Endprodukt in der PET-Anlage.

In der EP 0 942 035 B1 wird ein Verfahren zur Rückgewinnung von linearem Polyester beschrieben, wobei Rezyklat in einem Extruder aufgeschmolzen wird und durch gleichzeitigen hydrolytischen und glykolytischen Abbau Prepolymer erhalten wird. Die Schmelze wird dann wieder zur Polykondensation einem Frischpolyester-Herstellverfahren zugeführt. Nachteil dieser Technik ist die Verwendung von Extrudern zum Aufschmelzen des Rezyklats. Extruder sind von der Kapazität limitiert, haben hohe Anschaffungskosten und müssen mit elektrischer Energie betrieben werden.

In der DE 10 2006 023 354 B4 wird das Verfahren aus der EP 0 942 035 B1 mit einer anschließenden Granulierung verknüpft. Auch hier ist der Nachteil die Verwendung von Extrudern zum Aufschmelzen des Rezyklats.

In der WO 2020/149798A1 wird rPET ebenfalls in einem Extruder aufgeschmolzen und anschließend mit Ethylenglycol (EG) glykolisiert.

In der US 8969 488 B2 wird zerkleinertes rPET in einem Seitenstrom mit Paste (Gemisch aus den Rohmaterialien Terephthalsäure und Ethylenglykol) in einem Mischer gemischt und einer Veresterungsstufe zugegeben. Durch die begrenzt mögliche Einmischung können keine großen Kapazitäten erreicht werden und im Falle einer Kontamination des Rezyklats mit Fremdstoffen wird auch eine große Menge an Zwischen- und Endprodukt und mehrere Verfahrensstufen kontaminiert.

5 In der DE 196 43 479 B4 werden PET-Abfälle mit einem hohen EG-Überschuss in Anwesenheit von Depolymerisationskatalysatoren zu BHET gespalten, dann wird das BHET aufgereinigt wieder repolymerisiert. Dieses Verfahren erfordert viele aufwendige Verfahrensschritte und Vorrichtungen, ist dadurch kostspielig und nicht effizient.

10 In der GB 610 136 A wird die Depolymerisation von aromatischen Polyestern mit Ethylenglykol bei der Siedetemperatur oder wenig darüber von Ethylenglykol in einem Reaktionskessel und die anschließende Repolymerisation beschrieben. Die Reaktionsgeschwindigkeit ist jedoch bei diesen Temperaturen zu gering für große Kapazitäten und bei Verwendung von höheren Temperaturen entweicht das Ethylenglykol aus dem Prozess.

15 In der US 3 222 299 wird die Depolymerisation von linearen Terephthalate-Polyestern mit Ethylenglykol und Metallsalzkatalysatoren in einem Reaktionskessel bei der Siedetemperatur von Ethylenglykol (196°C) und die anschließende Repolymerisation beschrieben. Auch bei diesem Verfahren werden große Mengen an Ethylenglykol benötigt, die bei der anschließenden Repolymerisation wieder durch apparativen Aufwand entfernt werden müssen. Zudem erfordern die hohen Mengen an Ethylenglykol niedrige Reaktionstemperaturen, damit das zugegebene Ethylenglykol nicht übermäßig aus dem Prozess entweicht. Die niedrigen Reaktionstemperaturen führen wiederum zu hohen Verweilzeiten mit hohem apparativen Aufwand.

25 In der EP 0174 062 A2 wird die Depolymerisation von Polyesterabfällen in geschmolzenem Monomer (BHET und Oligomere) mit Zusatz von Ethylenglykol (Ratio rPET zu EG = 1 : 1,3-2,0) bei moderaten Reaktionstemperaturen (215 bis 250°C) und die anschließende Repolymerisation beschrieben. Auch bei diesem Verfahren werden noch große Mengen an Ethylenglykol benötigt, die bei der anschließenden Repolymerisation wieder durch apparativen Aufwand entfernt werden müssen. Zudem erfordern die Mengen an Ethylenglykol moderate Reaktionstemperaturen, damit das zugegebene Ethylenglykol nicht übermäßig aus dem Prozess entweicht. Die moderaten Reaktionstemperaturen führen wiederum zu hohen Verweilzeiten mit hohem apparativen Aufwand.

30

35

In der US 3 884 850 wird die Depolymerisation von hochmolekularen Polyestern in einem kontinuierlichen Prozess mit minimal benötigten stöchiometrischen Mengen an Ethylenglykol (10-15%) zu einer niedrigmolekularen Oligomermischung (durchschnittliche Kettenlängeneinheit = 3) unter atmosphärischen Bedingungen mit nachfolgender Repolymerisation beschrieben. Durch die geringe Zugabe an Ethylenglykol kann die Reaktionstemperatur (220-250°C) deutlich oberhalb des Siedepunktes von Ethylenglykol (196°C) gehalten werden bei ca. 10% Verluste an verdampfenden Ethylenglykol. Es wird zudem der Zusammenhang von niedriger Kettenlänge und reduziertem Schmelzpunkt theoretisch erläutert. Nachteilig an diesem Prozess ist ebenfalls noch eine limitierte Kapazität. Das Aufschmelzen von großen Mengen Polyester erfordert noch große Reaktionsvolumen durch die benötigte Aufenthaltszeit von 1,5 bis 3 Stunden.

John Scheirs und Timothy E. Long fassen in Modern Polyesters (Ausgabe Mai 2006, Seiten 565-587), den aktuellen Stand der Glykolyseverfahren zusammen: Ein Glykolyseverfahren kann in gerührten Reaktoren mit Zuführung von geschmolzenem PET und EG unter Druck durchgeführt werden, die Reaktionsgeschwindigkeit kann durch spezielle Katalysatoren gesteigert werden, PET kann in einer Mischung aus PET-Flakes und EG aufgeschmolzen werden, PET kann in einer oligomerischen Mischung aus teilweise glykolisiertem PET aufgeschmolzen werden, PET kann durch Zugabe von geringen Mengen EG durch reaktive Depolymerisationsextrusion in Extrudern aufgeschmolzen werden, alle genannten Verfahren können auch kontinuierlich durchgeführt werden.

Von allen Depolymerisationsverfahren ist die einfache Glykolyse das kostengünstigste Verfahren bezüglich Investitions- und Betriebskosten, hat aber den Nachteil, dass große Mengen an PET-Rezyklat ohne komplizierte und teure Technik nur atmosphärisch einem Reaktor dazugegeben werden können. Gleichzeitig begrenzt aber die Menge an zugegeben Ethylenglykol die maximal mögliche Reaktionstemperatur, da sonst das Ethylenglykol durch die Befüllvorrichtung entweichen würde. Grundsätzlich erfordern alle Depolymerisationsverfahren große Mengen an sortenreine und kontaminationsfreie PET-Ab-

fälle, um ohne aufwendige und teure Reinigungsverfahren gute Repolymerisationsergebnisse mit hohen Qualitäten zu erzielen.

5 Die aktuelle weltweite Entwicklung der PET-Abfall Aufbereitung erfüllt bereits teilweise diese Anforderungen und es ist aus ökologischer Einsicht mit weiteren Verbesserungen in naher Zukunft zu rechnen.

10 Eine bereits geringe Kontamination des Rezyklats mit Fremdschubstanzen (z.B. Fremdkunststoffe, Additive) kann in großtechnischen PET-Anlagen die Produktqualität (insbesondere Farbe und/oder Viskosität) der gesamten Anlagenleistung entsprechend den Verweilzeiten über längere Zeiträume gefährden. Dementsprechend haben mehrere Firmen Verfahren entwickelt, um Kontaminationen aller Art aus dem Depolymerisations-Prozess mit technischen Möglichkeiten zu entfernen.

15 Von jeher üblich ist dabei die Fein- oder Grobfiltration. Neu ist das Entfärben mit Aktivkohle. Ein technisch anderer Ansatz ist die frühzeitige Erkennung von unerwarteten Kontaminationen im zugeführten rPET und eine schnelle Reaktion darauf mit minimal entstehenden Abfallmengen und Identifizierung der zugeführten rPET-Charge.

20

### **Darstellung der Erfindung**

25 Ausgehend vom oben diskutierten Stand der Technik ist es daher Aufgabe der vorliegenden Erfindung, eine Vorrichtung sowie ein Verfahren zur Herstellung eines Polyester-Depolymerisats anzugeben. Die Vorrichtung und das Verfahren sollen möglichst kostengünstig und technisch einfach und damit zuverlässig realisierbar sein. Zudem ist es Aufgabe der Vorliegenden Erfindung eine

30 Vorrichtung zur Herstellung eines Polyesters anzugeben, mittels der das gemäß der vorliegenden Erfindung erzeugte Polyester-Depolymerisat zu einem Polyester weiterverarbeitet werden kann. Es wird insbesondere ein energetisch und stofflich optimiertes Verfahren gesucht, dass Recyclingquoten von 25% bis 100% abdecken kann, mit dem qualitativ hochwertige Produkte hergestellt werden können und welches niedrige Investitions- und Betriebskosten

35

aufweist.

Diese Aufgabe wird mit den Merkmalen der unabhängigen Patentansprüche gelöst, wobei die abhängigen Patentansprüche vorteilhafte Weiterbildungen betreffen.

Gemäß einem ersten Aspekt betrifft die vorliegende Erfindung somit eine Vorrichtung zur Herstellung eines Polyester-Depolymerisats, umfassend

einen Mischbehälter mit einem Einlass für festes Polyesterrezyklat, einem Einlass für ein flüssiges Polyester-Depolymerisat sowie einem Auslass für eine Mischung, enthaltend oder bestehend aus dem Polyesterrezyklat und dem Polyester-Depolymerisat,

mindestens einer dem Auslass des Mischbehälters nachgeschalteten Aufgabemöglichkeit für ein depolymerisierendes Agens, sowie

einer der Aufgabemöglichkeit nachgeschalteten Weiche zur Aufspaltung des Polyester-Depolymerisat-Stroms in mindestens zwei Teilströme, wobei ein Teilstrom mit dem Einlass für das Polyester-Depolymerisat des Mischbehälters in Verbindung steht, und der weitere Teilstrom bzw. die weiteren Teilströme der Abführung des Polyester-Depolymerisats aus der Vorrichtung dienen,

wobei sämtliche Bestandteile der Vorrichtung mittels einer Rohrleitung in fluidischer Verbindung stehen.

Bevorzugt ist der Weiche ein Vorlagenbehälter zur Zwischenspeicherung des Polyester-Depolymerisats vorgeschaltet.

Gemäß einer weiteren bevorzugten Ausführungsform ist der Aufgabemöglichkeit für ein depolymerisierendes Agens ein Mischer, insbesondere ein statischer Mischer nachgeschaltet.

Das depolymerisierende Agens kann weitere Agentien und/oder Additive enthalten, die für eine spätere Modifizierung des daraus hergestellten Polyesters vorteilhaft sind.

Vorteilhaft kann der Aufgabemöglichkeit für ein depolymerisierendes Agens eine Temperiervorrichtung, bevorzugt ein Wärmetauscher, insbesondere ein

Rohrbündelwärmetauscher nachgeschaltet sein, bevorzugt dem Mischer gemäß vorhergehendem Anspruch nachgeschaltet sein.

5 Zudem ist bevorzugt, wenn dem Einlass für das Polyesterrezyklat mindestens eine Lagervorrichtung zur Bevorratung des Polyesters, beispielsweise mindestens ein Silo vorgeschaltet ist, das insbesondere über einer Fördervorrichtung, wie beispielsweise eine Förderschnecke, Zellradschleuse, Wägeeinrichtung und/oder Zuführschacht mit dem Einlass für das Polyesterrezyklat mit dem Mischbehälter in Verbindung steht.

10 Bevorzugt verfügt der Mischbehälter und/oder der Vorlagenbehälter mindestens eine Möglichkeit zur Beaufschlagung mit Vakuum aufweist, wobei die Vakuumvorrichtung vorzugsweise über einen Sprühkondensator.

Ferner ist von Vorteil, wenn die Vorrichtung über mindestens eine Zufuhr von Inertgas verfügt, die beispielsweise in die Lagervorrichtung, der Fördervorrichtung und/oder dem Vorlagenbehälter mündet.

15 Die Rohrleitung kann vorzugsweise über mindestens eine Förderpumpe verfügen.

Bevorzugt ist ferner, wenn der Mischbehälter

20 über mindestens eine Vorrichtung zum Mischen von Polyesterrezyklat und Polyester-Depolymerisat beispielsweise einen dynamischen Mischer, eine Schneckenpumpe und/oder einen Strahlmischer, der insbesondere Flachstrahldüsen aufweist, verfügt und/oder

frei ist von aktiven mechanischen Mischeinrichtungen, wie z.B. Rührorganen.

25 Innerhalb der Rohrleitung ist bevorzugt mindestens eine Vorrichtung zur Abtrennung partikulärer und/oder chemischer Verunreinigungen vorgesehen, insbesondere vor der Abführung des Polyester-Depolymerisats aus der Vorrichtung und/oder dem Vorlagenbehälter vorgeschaltet.

Die mindestens eine Vorrichtung zur Abtrennung partikulärer und/oder chemischer Verunreinigungen ist bevorzugt ausgewählt aus der Gruppe beste-

hend aus Partikelfiltern, insbesondere zur Abtrennung von Partikeln mit einem Durchmesser  $< 10 \mu\text{m}$ , Aktivkohlefiltern, Ionentauschern, Destillations- und Kristallisationsapparaten sowie Kombinationen hiervon.

5 Mischbehälter, Weiche, Rohrleitung sowie ggf. Vorlagenbehälter, Mischer und Temperiertorrichtung können beheizbar und/oder thermisch isoliert ausgebildet sein, beispielsweise mittels eines doppelwandigen Aufbaus, in dem ein flüssiger oder gasförmiger Wärmeüberträger geführt werden kann.

10 Der Mischbehälter und/oder die Fördervorrichtung verfügen vorzugsweise über eine Druckentlastungsvorrichtung, die bei einem vorgegebenen Druck Überdruck aus der Vorrichtung ableitet, beispielsweise ein Überdruckventil und/oder eine Berstscheibe.

15 Gemäß einem zweiten Aspekt betrifft die vorliegenden Erfindung ein Verfahren zur Herstellung eines Polyester-Depolymerisats, bei dem festes Polyesterrezyklat mit einem flüssigen Polyester-Depolymerisat vermischt und in Schmelze überführt wird, der Schmelze mindestens einmal ein depolymerisierendes Agens zugegeben und mit der Schmelze zur Reaktion gebracht wird, wobei Polyester-Depolymerisat erzeugt wird, und anschließend ein Teilstrom des erzeugten Polyester-Depolymerisat zur Vermischung mit dem Polyesterrezyklat verwendet und der Rest des Polyester-Depolymerisat als Produkt anfällt.

20

Das erfindungsgemäße Verfahren lässt sich insbesondere mit der im Voranstehenden beschriebenen erfindungsgemäßen Vorrichtung durchführen.

Eine bevorzugte Ausführungsform des Verfahrens sieht vor, dass

25 das flüssige Polyester-Depolymerisat beim Vermischen mit dem Polyesterrezyklat mit einer Temperatur von  $240$  bis  $320\text{ }^{\circ}\text{C}$ , bevorzugt  $250$  bis  $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ , besonders bevorzugt  $260$  bis  $290\text{ }^{\circ}\text{C}$  und/oder

das Polyesterrezyklat beim Vermischen mit dem Polyester-Depolymerisat mit einer Temperatur von  $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$  bis  $230\text{ }^{\circ}\text{C}$ , bevorzugt  $0\text{ }^{\circ}\text{C}$  bis  $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ , besonders

30 bevorzugt  $10\text{ }^{\circ}\text{C}$  bis  $50\text{ }^{\circ}\text{C}$

aufgegeben wird.

- Überraschenderweise wurde erkannt, dass die thermische Schädigung durch das erheblich schnellere Aufschmelzen bei Temperaturen deutlich oberhalb des Schmelzpunktes des Polyesterrezyklats durch möglichst kurze Verweilzeiten vorteilhaft verringert wird. Die benötigten höheren Temperaturen können dabei durch den Einsatz von nur geringen Mengen an depolymerisierendes Agens ermöglicht werden. Die für einen sicheren Anlagenbetrieb benötigte Stickstoff-Inertisierung wird gleichzeitig dafür genutzt, die thermisch-oxidative Schädigung bei den erwünschten Prozesstemperaturen zu minimieren.
- Das Vermischen erfolgt bevorzugt mit einem dynamischen Mischer, einer Schneckenpumpe, einem Rührwerk und/oder einem Strahlmischer, wobei ein Strahlmischer insbesondere bevorzugt ist.
- Es wird ein Mischungsverhältnis (Gew./Gew.) von Polyesterrezyklat mit Polyester-Depolymerisat von mindestens 1:5, bevorzugt von mindestens 1:2 oder besonders bevorzugt kleiner gleich 1:1,4 beim erfindungsgemäßen Verfahren gewählt.
- Das depolymerisierende Agens, bezogen auf den Massenanteil Polyesterrezyklat wird bevorzugt in Massenanteilen kleiner gleich 1 zu 0,1 (depolymerisierendes Agens), bevorzugt kleiner gleich 0,05 (depolymerisierendes Agens), besonders bevorzugt kleiner gleich 0,01 (depolymerisierendes Agens) zugegeben.
- Von Vorteil ist, dass je weniger depolymerisierendes Agens zugegeben wird, desto weniger depolymerisierendes Agens muss später wieder mit erhöhtem apparativen Aufwand entfernt werden.
- Bevorzugt wird beim erfindungsgemäßen Verfahren eine Verweilzeit des Gemischs ab Vermischen des Polyesterrezyklats mit dem Polyester-Depolymerisat bis zur Zugabe des depolymerisierendes Agens auf 0,5 bis 30 min, bevorzugt 1 bis 10 min, besonders bevorzugt auf 2 bis 5 min und/oder eine Gesamt-Verweilzeit von  $\leq 1,5$  Stunden, bevorzugt  $\leq 60$  min, besonders bevorzugt  $\leq 30$  min

eingestellt.

Vorteilhafterweise beträgt die COOH-Endgruppenkonzentration des als Produkt entnommenen Polyester-Depolymerisats kleiner gleich 250 mmol/kg, bevorzugt kleiner gleich 150 mmol/kg, besonders bevorzugt kleiner gleich 50 mmol/kg.

Die Schmelze kann spätestens mit Zugabe des depolymerisierenden Agens auf einen durchschnittlichen Polymerisationsgrad von kleiner 50, bevorzugt kleiner 30, besonders bevorzugt kleiner 20 eingestellt werden.

Die Schmelze wird vorzugsweise nach Zugabe des Diols und vor Aufteilung in Teilströme durchmischt, beispielsweise mittels eines statischen Mixers.

Ebenso ist es möglich, wenn die Schmelze temperiert wird, bevorzugt auf Temperaturen von 240 bis 320 °C, bevorzugt 250 bis 300 °C, besonders bevorzugt 260 bis 280°C, insbesondere mittels eines Wärmetauschers, wobei weiter bevorzugt die Verweilzeit der Schmelze während der Temperierung 1 bis 30 min, bevorzugt 2 bis 20 min, besonders bevorzugt 5 bis 10 min beträgt.

Besonders bevorzugt ist das depolymerisierende Agens ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Diolen, z.B. Monoethylenglykol, Diethylenglykol, Triethylenglykol, Polyethylenglykol, 1,3-Propandiol, 1,4-Butandiol, Cyclohexandimethanol und/oder Ethylendiglykol, insbesondere einem dem für die Herstellung des ursprünglichen Polyesters verwendeten Diols entsprechenden Diol, einer Mischung verschiedener Diole, Wasser, organischen Säuren, insbesondere Milchsäure, sowie Mischungen hiervon, wobei das depolymerisierende Agens weitere Additive enthalten kann. Ein dem für die Herstellung des ursprünglichen Polyesters verwendeten Diols entsprechender Diol ist dabei der Diol, von dem in dem entsprechenden Polyester die entsprechende alkoholische Wiederholungseinheit abgeleitet ist, also z.B. für Polyethylenterephthalat Ethylenglykol. Bei Polyestern, die Polylactone darstellen, wie z.B. Polymilchsäure können ebenso Diole verwendet werden oder die entsprechenden (offenkettigen), von den zugrundeliegenden Lactonen abgeleiteten Hydroxysäuren, also z.B. für Polymilchsäure Milchsäure etc.

Bevorzugt wird das Vermischen unter reduziertem Druck oder atmosphärischem Druck, bevorzugt unter reduziertem Druck durch Anlegen eines Vakuums durchgeführt, wobei insbesondere durch das Vakuum abgezogene Brüden mittels eines Sprühkondensators ausgewaschen werden.

5           Vorteilhafterweise wird das als Produkt entnommene Polyester-Depolymerisat gereinigt, bevorzugt filtriert und/oder chemisch gereinigt, wobei partikuläre und/oder chemische Verunreinigungen abgetrennt werden. Dies kann beispielsweise mittels Partikelfilter und/oder Ionentauscher erfolgen. Weitere mögliche Reinigungsschritte sind die Behandlung des Polyester-Depolymerisats mit Aktivkohle, der Destillation des Polyester-Depolymerisats zum Bei-  
10           spiel in einem Dünnschichtverdampfer und/oder der Kristallisation des Polyester-Depolymerisats.

Das Vermischen, Aufschmelzen und das zur Reaktion bringen wird bevorzugt in inerter Atmosphäre mit einem Sauerstoffgehalt von < 5 Vol.-%, bevorzugt < 1 Vol.-%, besonders bevorzugt < 0,1 Vol.-%, insbesondere einer Stickstoffatmosphäre durchgeführt.

15

Das erzeugte Polyester-Depolymerisat wird vorzugsweise vor Auftrennung in Teilströme zwischengelagert bzw. gesammelt und/oder filtriert.

20           Vorzugsweise ist das Polyesterrezyklat rPET und das depolymerisierende Agens das Diol Ethylenglykol, rPBT (Polybutylenterephthalatrezyklat) und das hydrolysierende Agens das Diol 1,4-Butylenglykol, rPTT (Polytrimethylen-terephthalatrezyklat) und das hydrolysierende Agens das Diol 1,3-Propandiol, rPBS (Polybutylensuccinat-rezyklat) und das hydrolysierende Agens das Diol 1,4-Butylenglykol, rPEN (Polyethylennaphthalatrezyklat) und das hydrolysierende Agens das Diol Ethylenglykol, rPEF (Polyethylenfuranoatrezyklat) und das hydrolysierende Agens das Diol Ethylenglykol oder das Polyesterrezyklat ist rPLA (Polymilchsäurerezyklat) und das hydrolysierende Agens Wasser und/oder Milchsäure.

25

Bevorzugt wird das Polyesterrezyklat in Form von Granulat und/oder Flakes aufgegeben.

30

Das Verfahren kann insbesondere kontinuierlich betrieben werden.

Ein beispielhaftes und insbesondere bevorzugtes eigenständiges Depolymerisationsverfahren in mehreren Stufen, bei welchem rPET durch das Einmischen in heißes Depolymerisat, Monomer oder Prepolymer in einem Behälter teilweise hydrolysiert und während des nachfolgenden Aufschmelzen mit geringen Mengen an EG in einem Wärmetauscher glykolytisch und das entstandene Depolymerisat gereinigt und zu einem hochwertigen Polyester polymerisiert wird, gekennzeichnet durch

a) Ausschluss von Luftsauerstoff durch Inertisierung mit  $N_2$  zur Erhöhung der Sicherheit und Qualität,

b) eine hohe Aufschmelz- und Depolymerisationstemperatur von 260 bis 290°C, besonders bevorzugt von 270°C unter nahezu atmosphärischen Bedingungen für die Zugabe von rPET,

c) Massenverhältnisse von rPET zu EG von kleiner gleich 1:0,25, bevorzugt kleiner 1:0,1, besonders bevorzugt kleiner 1:0,05,

d) Verweilzeiten der Depolymerisation von kleiner gleich 1,5 Stunden, bevorzugt kleiner 60 min, besonders bevorzugt kleiner 30 min,

e) geringe COOH-Endgruppenkonzentration des Depolymerisats von kleiner gleich 150 mmol/kg, bevorzugt kleiner 50 mmol/kg,

f) Reinigung des Depolymerisats mittels Filtration, optional weitere Reinigung durch Aktivkohle, Ionentausch Destillation / Kristallisation

g) Polykondensation oder Polymerisation des gereinigten Depolymerisats zu einem qualitativ hochwertigen Polyester oder

h) vielfältige Einbindungsmöglichkeiten in PET-Anlagen, wie z.B. die Nutzung der Energieversorgung mit organischen Heizmedien aus der ES-Stufe. Der eingesetzte Anteil an rPET reduziert dabei die erforderliche Menge an PTA und EG in der ES-Stufe und die dadurch freiwerdende Energie kann zum Aufschmelzen des rPET genommen werden. Die Einbindungen in vorhandene Vakuumsysteme kann zum Erzeugen des benötigten Unterdrucks genutzt werden. Es können Einbindungen in vorhandene EG-Dosiersysteme erfolgen. Vorhandene Monomer- oder Prepolymerleitungen können zum Befüllen der Depolymerisationsanlage genutzt werden.

i) Nutzung der vorhandenen Aufarbeitungsstufen für Wasser und EG einer PET-Anlage,

j) kurze Reaktionszeiten auf Qualitätsprobleme mit rPET mit geringem Anfall an Kontaminationen,

k) dabei ist sowohl eine bevorzugte kontinuierlich Betriebsweise als auch eine Chargenweise, oder auch Batchweise genannte Betriebsweise möglich.

l) minimale An- und Abfahrtsmengen, und eine Vorrichtung (rPET-Monomer-Strahlmischer) zum kostengünstigen und effizienten Einmischen von großen

5

Mengen an rPET in heißes Monomer,

- unter Ausnutzung der gegenseitigen Klebeneigung von rPET mit flüssigem Monomer
- Mischer im allgemeinen (z.B. ein Rührwerk, ein dynamischer Mischer, Schneckenförderer) und bevorzugt unter Ausnutzung der Aufprallenergie von einem Strahl oder mehreren Strahlen aus flüssigem Monomer, Prepolymer oder Depolymerisat, in diese Flüssigkeitsstrahlen fallendes und/oder eingedrücktes rPET mitgerissen und einmischt wird, so dass das entstehende Gemisch von angeschmolzenem rPET und flüssigem Depolymerisat mit marktüblichen Förderpumpen aus einem kleinen

10

15

Gemäß einem dritten Aspekt betrifft die vorliegende Erfindung eine Vorrichtung zur Herstellung von Polyestern, umfassend nacheinander geschaltet eine im Voranstehenden beschriebene erfindungsgemäße Vorrichtung zur Herstellung eines Polyester-Depolymerisats sowie mindestens eine Polykondensationsstufe.

20

Die vorliegende Erfindung ermöglicht es, mit der Vorrichtung zur Herstellung eines Polyester-Depolymerisats beispielsweise eine bestehende Vorrichtung zur Herstellung von Polyestern nachzurüsten, oder aber separate Vorrichtungen zur Herstellung von Polyestern aufzubauen.

25

Bevorzugt umfasst die Vorrichtung zur Herstellung von Polyestern die obenstehend beschriebenen Stufen, also beispielsweise

30

mindestens einen Fallfilmreaktor oder einen Vorpolymerisator,

mindestens einen Scheibenreaktor oder einen Endpolymerisator sowie

optional eine oder mehrere Vorrichtungen zur Durchführung einer Festphasennachkondensation.

In einem vierten Aspekt betrifft die vorliegende Erfindung ein Verfahren zur Herstellung von Polyestern, bei dem zunächst auf die oben beschriebene erfindungsgemäße Weise ein Polyester-Depolymerisat hergestellt wird und dieses nachfolgend zum Polyester polymerisiert wird.

- 5            Gegebenenfalls kann bei diesem Verfahren die Stufe der Prepolymerisation übersprungen werden.

#### **Detaillierte Darstellung der Erfindung**

- 10           Die vorliegende Erfindung wird anhand der nachfolgenden Ausführungen anhand eines beispielhaften Rezyklatprozesses, bei dem rPET eingesetzt wird, näher beschrieben, ohne die Erfindung auf die dargestellten speziellen Ausführungsformen zu beschränken.

15           **Begriffsklärung, Definitionen:**

Die nachfolgend verwendeten Definitionen sind allgemeingültig und werden auch zur Beschreibung der vorliegenden Erfindung herangezogen.

- 20           **PET** steht für Polyethylenterephthalat, ein Polyester, welcher in PET-Anlagen durch Veresterung der Rohstoffe PTA (purified Terephthalic Acid) und EG (Ethylenglykol) oder in geringerem Umfang durch Transveresterung der Rohstoffe DMT (Dimethylterephthalat) und EG und jeweils nachfolgender Polykondensation hergestellt werden kann. Anstelle von gereinigter Terephthal-
- 25           säure kann auch weniger oder nicht gereinigte Terephthalsäure genommen werden, solange die gewünschte Qualität des Endproduktes erreicht wird und Materialeigenschaften der PET-Anlage nicht nachteilig beeinträchtigt werden. PET ist ein Makromolekül aus vielen gleichen Grundbausteinen. Der durchschnittliche Polymerisationsgrad, nachfolgend auch  $P_n$  oder auch durchschnittliche Kettenlänge genannt, gibt die Anzahl der Grundbausteine pro
- 30           PET-Molekül an. Polymerisationsgrad ist im Sinne der vorliegenden Erfindung gleichbedeutend mit Polykondensationsgrad. Bei PET ist der monomere Grundbaustein  $[-OOC-C_6H_4-COO-(CH_2)_2-]$  mit einem Molgewicht von 192 g/mol. Ein  $P_n$  von 5 bedeutet, dass im PET-Molekül 5 Grundbausteine wie bei

einer Kette aneinandergereiht sind. Das Molgewicht von PET mit  $P_n = 5$  beträgt dann  $5 \times 192$  g/mol plus das Molgewicht der dazugehörigen zwei Endgruppen. Die zwei Endgruppen können jeweils ein OH- vom Ethylenglykol oder ein -COOH von der Terephthalsäure, oder zweimal die gleiche Endgruppe sein. Je höher der Polymerisationsgrad wird, desto viskoser wird das PET. Erst wenn ein ausreichender  $P_n$  und damit ausreichend Viskosität vorliegt, kann PET zu Endprodukten wie Film, Fasern oder Verpackungsmaterial verarbeitet werden. Dabei ist die Wallace-Hume-Carothers-Gleichung für lineare AA/BB-Systeme gültig, die besagt, dass nur dann ausreichend hohe Kettenlängen erreicht werden können, wenn der Umsatz an reagierten COOH-Endgruppen ausreichend hoch ist, also nur noch geringe Mengen an nicht reagierten COOH-Endgruppen vorliegen. Die Viskosität von PET wird üblicherweise als intrinsische Viskosität angegeben, nachfolgend IV genannt, mit der Einheit dl/g. Für die PET-Herstellung müssen wirksame Katalysatoren (z.B. Antimon-, Titan oder Aluminiumverbindungen) zugesetzt werden, damit die Reaktionszeiten und damit die Behältergrößen im wirtschaftlichen Rahmen bleiben. Ebenso werden verschiedenste Additive zugesetzt, z.B. Stabilisatoren, Farbstoffe, Mattierungsmittel oder weitere Hilfsstoffe, um bestimmte Eigenschaften zu erzielen.

**PTA, DMT, EG** werden als monomere Edukte bezeichnet. Durch chemische Reaktion entsteht zuerst ein Zwischenprodukt, auch Monomer genannt. Zudem können auch Co-Monomere durch Zugabe von anderen Dicarboxylsäuren und anderen Dialkoholen erzeugt werden, um vom reinen PET abweichende, aber in Teilbereichen nützliche Eigenschaften zu erzielen. Das dann entstehende PET wird auch als Co-PET bezeichnet.

**PET-Rezyklat**, nachfolgend rPET genannt oder auch „Post Consumer Recycling PET“ (PCR-PET) ist gesammeltes, gereinigtes und granuliertes oder zerkleinertes PET oder allgemein jedwede Form von PET nach der erst- oder mehrmaligen Verwendung nach der Herstellung in einer PET-Anlage. Bevorzugt ist das rPET weitestgehend sortenrein und frei von Fremdstoffen durch Anwendung aktueller Aufbereitungsverfahren. Die Zerkleinerung des rPET kann durch gängige Zerkleinerungsverfahren z.B. Schreddern oder Mahlen erfolgt sein, besonders bevorzugt sind geschredderte Flaschenabfälle (da diese zurzeit mengenmäßig den größten Anteil an verfügbarem rPET ausmachen. Unter rPET

kann aber auch zerkleinertes Zwischenprodukt (Monomere, Oligomere, Prepolymere) aus PET-Anlagen verstanden werden.

**Depolymerisat:** Als Depolymerisat oder auch PET-Depolymerisat wird eine Mischung von > 70% aus kurzkettigen PET-Makromolekülen (also Monomere mit Polymerisationsgraden von in der Regel 1 bis 25 der PET-Monomer-Grundeinheit  $C_{10}H_8O_4$ ) verstanden, die zudem Reste von anderen Monomeren, organischen oder anorganischen Additiven sowie Fremdstoffen enthalten kann. Andere mögliche Monomere können aus anderen zugesetzten Dicarbonsäuren wie z.B. Isophthalsäure oder Adipinsäure oder andere Diole wie z.B. Diethylenglykol, Cyclohexandimethanol oder Butandiol entstehen. Polyester-Depolymerisate entsprechen dann kurzkettige Makromoleküle aus beliebigen und beliebig vielen verschiedenen Dicarbonsäuren und beliebigen und beliebig vielen verschiedenen Diolen bestehende Polyester. Depolymerisate oder Polyester-Depolymerisate werden vorzugsweise durch Hydrolyse und Glykolyse, oder allgemein durch Solvolyse von Polyestern bei erhöhten Prozesstemperaturen erhalten.

Eine **Schmelze** kann eine pumpfähige Mischung aus rPET und Depolymerisat sein oder nur aus einer pumpfähigen Mischung aus Depolymerisat bestehen.

### **PET-Anlage**

Eine typische PET-Anlage nach dem Stand der Technik zur Herstellung von PET aus den hauptsächlichen monomeren Edukten PTA und EG umfasst im Wesentlichen sechs Produktionsstufen. Dabei können mehrere Produktionsstufen in einzelne Reaktoren zusammengefasst sein. Beispiel sei eine 2R-PET-Anlage der Firma Uhde Inventa-Fischer zur Herstellung von PET für zum Beispiel Filme, Fasern oder Verpackungsmaterial. Alle Angaben zu Prozessparameter und Produkteigenschaften wie z.B. Temperaturen, Drücke, IVs, COOH-Endgruppengehalte und Polymerisationsgrade sind Richtwerte. Je nach Rezeptur und Kapazität sind leichte Abweichungen möglich und nötig.

PET-Anlagen enthalten außer Veresterungs-, Transveresterungs- und Polykondensationsstufen auch Aufarbeitungsstufen für entstehende Reaktionsprodukte wie z.B. Wasser, Methanol, EG und weitere Nebenprodukte. Ebenfalls

können Stufen zur Verarbeitung des Polykondensationsproduktes zu verkaufsfähigem Produkt, wie z.B. Granuliereinrichtungen, insbesondere Strang- oder Unterwassergranulierungen, nachgeschaltet sein oder es gibt eine Direktanbindung von Spinn- Maschinen, Preform-Maschinen oder Linien zur Herstellung von PET-Filmen oder andere PET-Endprodukte. Ebenso können Konditioniereinrichtungen und Festphasenpolykondensationen zur Reduzierung von unerwünschten Begleitprodukten wie z.B. Acetaldehyd und zur Erhöhung der Viskosität nachgeschaltet sein.

Die **erste Produktionsstufe** wird vereinfacht Veresterungsstufe (ES-Stufe) genannt, weil dabei hauptsächlich COOH-Endgruppen mit OH-Endgruppen verestert werden, dabei entsteht Wasser. Je nachdem, in welchem Verhältnis PTA ( $\text{HOOC-C}_6\text{H}_4\text{-COOH}$ ) und EG ( $\text{HO-}[\text{CH}_2]_2\text{-OH}$ ) miteinander reagieren und welche Reaktionsbedingungen vorliegen, wird ein Gemisch aus Wasser und PET-Molekülen mit verschiedener Anzahl an Grundbausteinen und verschiedenen Endgruppen erhalten. Folgende Beispiele dazu:

1)  $\text{HOOC-C}_6\text{H}_4\text{-COOH} + \text{HO-}[\text{CH}_2]_2\text{-OH} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O} + \text{HOOC-C}_6\text{H}_4\text{-COO-}[\text{CH}_2]_2\text{-OH}$   
( $\text{Pn}=1$ ,  $\text{MG}=210 \text{ g/mol}$ )

2)  $\text{HOOC-C}_6\text{H}_4\text{-COO-}[\text{CH}_2]_2\text{-OH} + \text{HO-}[\text{CH}_2]_2\text{-OH} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O} + \text{HO-}[\text{CH}_2]_2\text{-OOC-C}_6\text{H}_4\text{-COO-}[\text{CH}_2]_2\text{-OH}$  ( $\text{Pn}=1$ ,  $\text{MG}=245 \text{ g/mol}$ )

3)  $\text{HOOC-C}_6\text{H}_4\text{-COO-}[\text{CH}_2]_2\text{-OH} + \text{HO-}[\text{CH}_2]_2\text{-OOC-C}_6\text{H}_4\text{-COO-}[\text{CH}_2]_2\text{-OH} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O} + \text{HO-}[\text{CH}_2]_2\text{-OOC-C}_6\text{H}_4\text{-COO-}[\text{CH}_2]_2\text{-OOC-C}_6\text{H}_4\text{-COO-}[\text{CH}_2]_2\text{-OH}$  ( $\text{Pn}=2$ ,  $\text{MG}=446 \text{ g/mol}$ )

4)  $\text{HOOC-C}_6\text{H}_4\text{-COOH} + \text{HOOC-C}_6\text{H}_4\text{-COO-}[\text{CH}_2]_2\text{-OH} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O} + \text{HOOC-C}_6\text{H}_4\text{-COO-}[\text{CH}_2]_2\text{-OOC-C}_6\text{H}_4\text{-COOH}$  ( $\text{Pn}=1$ ,  $\text{MG}=358 \text{ g/mol}$ ) 5) usw.

Das Gemisch der unterschiedlichen PET-Moleküle mit unterschiedlichen Endgruppen aus der ES-Stufe wird Monomer genannt, nicht zu verwechseln mit den ebenfalls als monomere Edukte bezeichnete Rohstoffe PTA und EG. In der Literatur wird speziell das Bis-hydroxy-ethylen-terephthalat (BHET) mit  $\text{Pn}=1$  als Monomer bezeichnet.

Kurzkettige PET-Moleküle, insbesondere das mit  $\text{Pn} = 3$  werden auch Oligomere genannt. Da die Veresterungsreaktionen Gleichgewichtsreaktionen sind,

muss zur Erzielung hoher Umsatzraten das entstehende Wasser aus dem Reaktionsgemisch abgezogen werden. 100% Umsatzrate entspricht dabei der vollständigen Umsetzung aller verfügbaren COOH-Endgruppen. Die Rückreaktion mit Wasser wird als Hydrolyse bezeichnet. Bei den typischen Prozessbedingungen für die ES-Stufe mit einem zugeführten Molverhältnis von PTA zu EG von ca. 1 zu 1,6, ca. 265°C Produkttemperatur und einem absoluten Druck von ca. 250 kPa hat das Monomer einen durchschnittlichen Pn von ca. 4,2 bei einer Restkonzentration an COOH-Endgruppen von ca. 600 mmol/kg. Die intrinsische Viskosität (IV) laut ASTM liegt bei ca. 0,05-0,10 dl/g.

Fig. 1 zeigt ein typisches Resultat einer GPC-Analyse von Monomer der ES-Stufe. Die mittlere Molmasse ( $M_n$ ) wurde mit 802 g/mol ermittelt. Teilt man nun  $M_n$  durch das Molgewicht von 192 g/mol der Grundeinheit ( $C_{10}H_8O_4$ ), erhält man einen durchschnittlichen Polymerisationsgrad von 4,2.

Aus der ES-Stufe wird das aus der Reaktion entstandene Wasser zusammen mit einem Anteil an zugeführtem EG abgezogen und zur Trennung wird dieses Stoffgemisch einer Destillationskolonne mit angeschlossener Wasser- und Abgasaufbereitung zugeführt. Die Veresterungsreaktion benötigt keinen zusätzlichen Katalysator, weil die Veresterungsreaktionen durch die sauren  $H^+$ -Ionen der Terephthalsäureeinheiten autokatalysiert werden.

Die **zweite Produktionsstufe** wird Nachveresterung (auch Post-Ester oder PE-Stufe) genannt, weil dort durch Druckabsenkung auf einen absoluten Druck von ca. 60 kPa und Erhöhung der Temperatur auf ca. 275°C die Umsatzrate der Veresterung weiter gesteigert wird, erkennbar an der Erhöhung des mittleren Polymerisationsgrades, einer intrinsischen Viskositätserhöhung auf ca. 0,10-0,15 dl/g und der weiteren Abnahme der COOH-Endgruppenkonzentration auf ca. 200 mmol/kg. Der absolute Druck von ca. 60 kPa wird durch ein Vakuumsystem erzeugt und die abgezogenen Mengen an Reaktionswasser und freiwerdenden Mengen an EG wieder zur Trennung einer Destillationskolonne mit angeschlossener Wasser- und Abgasaufbereitung zugeführt. Das Gemisch der unterschiedlichen PET-Moleküle aus der PE-Stufe wird ebenfalls Monomer genannt. Will man dieses Monomer von dem Monomer der ES-Stufe unterscheiden, kann man z.B. die Produktionsstufe mit angeben oder

ein Hinweis auf die Kettenlänge geben. Typische durchschnittlichen Kettenlängen dieses Monomers aus der PE-Stufe liegen dabei zwischen 5 und 15.

5 Fig. 2 zeigt ein typisches Resultat einer GPC-Analyse von Monomer der PE-Stufe. Die mittlere Molmasse ( $M_n$ ) wurde mit 2310 g/mol ermittelt. Teilt man nun  $M_n$  durch das Molgewicht von 192 g/mol der Grundeinheit, erhält man einen durchschnittlichen Polymerisationsgrad von 12,0.

10 Die **dritte Produktionsstufe** wird Vorpolymerisation, Prepolymerisation oder auch Vorkondensation genannt, abgekürzt PP-Stufe. Hier ist die vorherrschende Reaktion nicht mehr die Veresterung von COOH- und OH-Endgruppen, sondern die Polymerisations- oder auch Polykondensationsreaktion durch Transveresterung von Estergruppen mit Freisetzung von Ethylenglykol. Die Veresterungsreaktion mit Freisetzung von Reaktionswasser findet aber  
15 noch in geringem Maße statt, erkennbar an der weiteren Abnahme der COOH-Endgruppen. Die Polykondensationsreaktion erfordert einen Katalysator, um brauchbare Reaktionsgeschwindigkeiten zu erzielen. Bewährte Katalysatoren sind Sb-, Ti- oder Al-Verbindungen. Ferner benötigt die Polykondensation zum Erzielen brauchbarer Reaktionsgeschwindigkeiten niedrigste Drücke, weiter  
20 erhöhte Temperaturen und dünne Diffusionsschichten, um das entstehende EG abziehen zu können.

Auch die Polykondensationsreaktion ist eine Gleichgewichtsreaktion und die Rückreaktion mit EG wird Glykolyse genannt. Die Folge der Polykondensationsreaktion ist eine weitere Erhöhung des Polymerisationsgrades mit Anstieg  
25 der intrinsischen Viskosität. Der benötigte niedrige Druck wird durch ein Vakuumsystem erzeugt und die entfernten Mengen an EG mit Spuren von Wasser wieder zur Trennung einer Destillationskolonne mit angeschlossener Wasser- und Abgasaufbereitung zugeführt. In der PP-Stufe wird mit Prozessbedingungen von 0,5-2 kPa und Temperaturen von 275-285°C eine weitere Absenkung  
30 der COOH-Endgruppen auf 60 mmol/kg und eine intrinsische Viskositätssteigerung auf ca. 0,30 dl/g erzielt.

35 Das Gemisch der unterschiedlichen PET-Moleküle aus der PP-Stufe wird Prepolymer genannt.

Fig. 3 zeigt ein typisches Resultat einer GPC-Analyse von Prepolymer der PP-Stufe.

5 Die mittlere Molmasse ( $M_n$ ) wurde mit 6330 g/mol ermittelt. Teilt man nun  $M_n$  durch das Molgewicht von 192 g/mol der Grundeinheit, erhält man einen durchschnittlichen Polymerisationsgrad von 33.

10 Die **vierte Produktionsstufe** wird Polymerisation, Polykondensations oder Endpolymerisation genannt (nachfolgend DIS-Stufe genannt). Auch hier ist die vorherrschende Reaktion die Polykondensationsreaktion durch Transveresterung von Estergruppen mit Freisetzung von EG. Der benötigte niedrige Druck wird durch ein Vakuumsystem erzeugt und die abgezogene Menge an EG mit Spuren von Wasser wieder zur Trennung einer Destillationskolonne mit angeschlossener Wasser- und Abgasaufbereitung zugeführt. Die benötigten dünnen Diffusionsschichten werden typischerweise in speziellen Reaktoren mit sich drehenden Scheiben erzeugt.

20 Die dazu benötigten Reaktoren nennt man allgemein Finisher oder Endpolymerisator oder speziell DISCAGE®-Reaktor zur Erzeugung von besonders hohen intrinsischen Viskositäten, bzw. besonders hohen Polymerisationsgraden in der Polymerschmelze. Das Gemisch der unterschiedlichen PET-Moleküle aus der DIS-Stufe wird Polymer genannt.

25 In der DIS-Stufe wird mit Prozessbedingungen von 0,05-0,1 kPa und Temperaturen von 280-290°C eine weitere Absenkung der COOH-Endgruppen auf 10-30 mmol/kg erreicht. Je nach Verwendungszweck des PET wird eine intrinsische Viskositätserhöhung auf 0,55-0,85 dl/g, bzw. eine Molmasse von ca. 15.000-30.000 g/mol eingestellt.

30 Die **fünfte Produktionsstufe** ist die Verarbeitung der Polymerschmelze zu festen und gleichmäßigen Granulat mittels Strang- oder Unterwassergranuliereinrichtungen. Die fünfte Produktionsstufe kann auch die direkte Weiterverarbeitung der Polyesterschmelze zu Spinnfasern, Filme, Folien, Preforms oder  
35 andere typische PET-Endprodukte sein.

Die **sechste Produktionsstufe** beinhaltet die Nachbehandlung des Granulats zur Erhöhung der intrinsischen Viskosität und/oder zur Reduzierung von Begleitstoffen wie z.B. Acetaldehyd. Typische Bezeichnungen für die sechste Produktionsstufe sind z.B. Nachkondensationsanlage, Festphasenkondensation, SSP oder Konditionierung.

Fig. 4 zeigt eine Gesamtvorrichtung 1 zur Durchführung einer Polyesterherstellung, ausgehend von Polyesterrezyklat.

Die Vorrichtung zur Herstellung eines Polyester-Depolymerisats (Depolymerisationseinheit) besteht aus mehreren Stufen.

a) Stufe 1 umfasst die Lagerung (Silo 90) und Zuführeinrichtung (Förderschnecke 91) für rPET zur Mischstufe (Mischbehälter 10) mit Stickstoff-Inertisierung 110,

b) Stufe 2 ist die Mischstufe (Mischbehälter 10) für die Einmischung von rPET in flüssiges Polyester-Depolymerisat in eine Vorlage für eine Förderpumpe. An Stufe 2 angeschlossen ist ein Wasser-Sprühsystem (Sprühkondensator 101) zur Niederschlagung der abgezogenen Brüden, hauptsächlich Wasser und Leichtsieder, mit Anbindung an eine Vakuumeinheit 100,

c) Stufe 3 umfasst die EG-Zudosierung (Aufgabemöglichkeit für ein depolymerisierendes Agens 20),

d) Stufe 4 umfasst einen Wärmetauscher 80 mit möglicher nachfolgender Grobfiltration 140,

e) Stufe 5 umfasst den Polyester-Depolymerisat-Vorlagebehälter 60, aus dem die Mischvorrichtung 10 bedient wird und der aufgeschmolzene Überschuss in eine bestehende PET-Anlage abgeführt wird, wahlweise mit einer Fein-Filtration und Notablassvorrichtung.

Stufe 1 umfasst die Lagerung und Zuführeinrichtung für rPET. Beispielhaft dafür kann die Stufe ein Silo 90, eine Dosierschnecke 91 mit Wägeeinrichtung und ein Zuführschacht zur Mischstufe 10 beinhalten. Bei unterschiedlichen rPET, z.B. Granulat oder Flakes, kann die Stufe 1 auch doppelt oder mehrfach vorhanden sein, jeweils speziell abgestimmt für die Lager- und Dosieraufgabe

der verschieden eingesetzten rPET-Sorten.

- 5 Bevorzugt ist die Zugabe von ausreichend Stickstoff als Inertgas (mittels an verschiedenen Stellen vorgesehenen Aufgabemöglichkeiten 110), um einen möglichen Sauerstoffeintrag durch das rPET zu minimieren. Der Eintrag von Sauerstoff bei hohen Temperaturen kann bei Anwesenheit ausreichender Mengen an Ethylenglykol oder anderen brennbaren Gasen zu Brand und Explosionsgefahr führen. Eine inhärente Anlagensicherheit kann bei unter 5 Vol% Sauerstoff gewährleistet werden, beim Überschreiten dieser Menge muss die Zufuhr an rPET und Ethylenglykol sofort gestoppt werden. Selbst geringe Mengen an Sauerstoffeintrag können bei den verwendeten Temperaturen zur erheblichen Verschlechterung der erzielbaren Farbe führen. Daher sollte der Restsauerstoffeintrag bevorzugt unter 0,1 Vol% gehalten werden. Zur Überwachung des Restsauerstoffgehaltes im zugeführten rPET können 10 Sauerstoff-Messzellen in der rPET-Zuführung und in dem Abgas aus Stufe 2 installiert werden. Die benötigte Menge an Stickstoff wird hauptsächlich durch die Menge an zugeführtem rPET und dem benötigten Unterdruck in Stufe 2 zur Absaugung der entstehenden Mengen an Wasserdampf bestimmt.
- 15
- 20 Um kurzzeitige Überdrücke aus versehentlich zu nassem rPET, z.B. unbemerkt nass geregnete PET-Abfälle, sicher beherrschen zu können, können bevorzugt am Zufuhrschacht und am Vorlagebehälter der Stufe 2 ein Sicherheitsventil oder eine Berstscheibe oder eine ähnliche Druckentlastungsmöglichkeit vorgesehen werden.
- 25
- Eine digitale optische Online-Eingangskontrolle des rPET ist vorteilhaft, ebenso die Einbindung von rPET-Chargendaten und Qualitätsparameter in die kontinuierliche Erfassung und Auswertung der Betriebsdaten der gesamten Depolymerisationseinheit.
- 30
- Ebenso empfiehlt sich eine Not-Ablassvorrichtung am Silo 90, um bereits eingefülltes rPET wieder außerhalb der Depolymerisationseinheit ablassen zu können.
- 35
- Das Silo 90 ist vorteilhaft mit einem Abluftfilter und mit Stand-, Temperatur-

und Druckmessungen ausgestattet. Der Zuführschacht ist vorteilhaft mit Schaugläsern und Öffnungsmöglichkeiten und mit Stand-, Temperatur- und Druckmessungen ausgestattet.

5 Stufe 2 umfasst die Einmischung von nicht getrockneten rPET mit z.B. Raumtemperatur in ca. 270°C heißes, flüssiges Depolymerisat in einem Mischbehälter 10. Damit kann dann z.B. eine geeignete marktübliche Förderpumpe dieses Gemisch durch eine angeschlossene Rohrleitung störungsfrei weiter fördern. Stufe 2 beinhaltet auch ein angeschlossenes Sprühsystem 101 zur Niederschlagung der abgezogenen Brüden (hauptsächlich Wasser und andere Leichtsieder) und einen Anschluss an ein Vakuumsystem 100.

15 Die Einmischung von großen Mengen an rPET in flüssiges Polyester-Depolymerisat kann mit handelsüblichen dynamischen Mischern oder optimierten Schneckenpumpen oder optimierten Rührwerken erfolgen oder am kostengünstigsten mit einer Vorrichtung, welche unter Ausnutzung der Klebeneigung von rPET mit flüssigem Polyester-Depolymerisat und unter Ausnutzung der Aufprallenergie von einem oder mehreren Strahlen aus heißem, flüssigem Polyester-Depolymerisat, in diese Depolymerisatsstrahlen fallendes und/oder  
20 eingedrücktes rPET mitgerissen und einmischt wird, nachfolgend als rPET-Depolymerisat-Strahlmischer 131 bezeichnet.

Stufe 2 kann vorteilhaft mit Schaugläsern und Mannlöchern, sowie mit Stand-, Temperatur- und Druckmessungen ausgestattet sein. Von Stufe 2 bis Stufe 5  
25 ist die Depolymerisationseinheit inklusive Rohrleitungen 50 mantelseitig beheizt. Besonders geeignet dafür ist eine Doppelmantelausführung von Behältern und Rohrleitungen, die dann mit organischen Wärmeträgermedien flüssig oder bevorzugt dampfförmig beheizt werden kann.

30 In sehr kleinen Anlagen könnte die ausreichende Vermischung von rPET mit flüssigem Polyester-Depolymerisat in einen Behälter noch durch ein geeignetes Rührwerk oder durch starke Zirkulationspumpen bewerkstelligt werden, in Anlagen der angestrebten Größenordnung ist diese Vorgehensweise wirtschaftlich und technisch im Nachteil.

35

Beim Einmischen von rPET in flüssiges Polyester-Depolymerisat soll eine pumpfähige Mischung aus ungelösten bzw. geringfügig angelösten rPET und flüssigen Polyester-Depolymerisat entstehen, die mit marktüblichen Förderpumpen aus einem kleinen Vorlagebehälter weitergefördert werden kann.

5      Dafür soll das rPET im flüssigen Polyester-Depolymerisat bevorzugt ohne nennenswerte Hohlanteile vorliegen. Vorhandene Hohlanteile in einer Mischung würden die Förderwirkung von marktüblichen Förderpumpen stören oder verhindern.

10      Beim Einmischen von rPET in flüssiges, heißes Polyester-Depolymerisat ohne nennenswerten weiteren Wärmeeintrag muss ferner beachtet werden, dass die höhere Wärmeenergie des heißen Polyester-Depolymerisats auf das kalte rPET (ca. Raumtemperatur) übertragen wird. Solange, wie die Temperatur des heißen Depolymerisats bzw. der Mischung über dem Schmelzpunkt bzw.

15      Schmelzbereichs des rPET liegt (typischerweise ca. 245-250°C), wird dieses schnell aufschmelzen. Unterschreitet die Mischungstemperatur den Schmelzpunkt des rPETs, bleibt das rPET im angeschmolzenen, aber weiterhin festen Zustand bis die gemeinsame tiefste Mischungstemperatur erreicht wird. Ein Anschmelzen von rPET-Partikeln verkleinert dabei die rPET-Partikel und führt zu einem geringer benötigten Massenverhältnis von rPET zu Polyester-Depolymerisat zur Herstellung einer förderfähigen Mischung und verringert Reibungsverluste bei der Förderung. Die sich einstellende Mischtemperatur von rPET und Polyester-Depolymerisat kann näherungsweise mit der Riechmann'schen Mischungs- Regel berechnet werden:

25      
$$T_{\text{mix}} = (m_1 \cdot c_1 \cdot T_1 + m_2 \cdot c_2 \cdot T_2) / (m_1 \cdot c_1 + m_2 \cdot T_2)$$

mit m = Masse in kg,

c = spezifische Wärmekapazität in kJ/kg und

30      T = Temperatur in °C).

Für die vorliegende Erfindung ist es dabei wichtig, dass egal wie schnell das rPET und das Polyester-Depolymerisat die sich einstellende Mischtemperatur erreichen, die Mischtemperatur immer oberhalb des Erstarrungspunktes oder

des Erstarrungsbereiches der Mischung bleibt, um dadurch bedingte Anlagenstörungen oder -schäden ausschließen zu können. Experimentell wurde der Erstarrungsbereich verschiedener Polyester-Depolymerisat-rPET Mischungen bei ca. 185 bis 195°C ermittelt.

5

Folgende Mischtemperaturen können näherungsweise berechnet werden, wenn man die spezifische Wärmekapazität von rPET bei 20°C mit 1,05 kJ/kg/K und die von Polyester-Depolymerisat bei 270°C mit 1,95 kJ/kg/K nimmt (C.W.Smith/M.Dole, J.Polymer Sci 20, 1956): Sci 20, 1956):

10

|                                                  |         |         |         |         |         |
|--------------------------------------------------|---------|---------|---------|---------|---------|
| Massenverhältnis rPET zu Polyester-Depolymerisat | 1,0:1,0 | 1,0:1,3 | 1,0:1,4 | 1,0:1,5 | 1,0:2,0 |
| Mischtemperatur                                  | 183 °C  | 197 °C  | 201 °C  | 204 °C  | 217 °C  |

Dementsprechend sollte ein minimales Massenverhältnis von rPET zu Polyester-Depolymerisat von 1:1,4 nicht ohne Sicherungsmaßnahmen unterschritten werden, um eine ungeplante, aber mögliche Erstarrung und damit eine erhebliche Prozessstörung mit einem möglichen Anlagenschaden garantiert zu vermeiden.

15

Um erhöhte Belastung oder mögliche Schäden an der Förderpumpe/den Förderpumpen 120 frühzeitig zu erkennen, sollte diese mit Pumpen- Vibrations- und –Schwingungsalarmierung ausgestattet sein und zusätzlich sollte die Stromaufnahme des Antriebsmotors überwacht werden.

20

Der Mischvorlagebehälter 60 wird vorteilhaft mit geringer Verweilzeit gefahren (2-5 min), so dass einerseits mit marktüblichen Förderpumpen 120 ein kontinuierlicher Förderstrom gewährleistet werden kann und andererseits der Temperaturabfall so gering wie möglich bis zum Wiederaufheizen in der Wärmetauscher-Stufe ausfällt. Eine geringe Verweilzeit äußert sich sowohl in geringen Behältergrößen und damit verbunden in geringen Investitionskosten

25

- als auch in verbesserter Produktqualität durch zeitlich geringstmögliche thermische Belastung. Die gesamte Verweilzeit der Depolymerisationseinheit und das generelle Temperaturprofil des Verfahrens ähneln dabei den Bedingungen, denen auch Monomere oder Prepolymere in PET-Anlagen typischerweise ausgesetzt sind. Mit dem Betriebsparameter Masseverhältnis rPET zu Polyester-Depolymerisat kann in Kombination mit den erzielten und eingestellten Temperaturen, mit dem Design des Wärmetauschers und mit dem minimal benötigten EG-Verhältnis der Prozess weiter optimiert werden.
- 5
- 10 PET bzw. rPET ist stark hygroskopisch und enthält gewöhnlich 0,1-0,4 wt% Wasser. Kommt nun nicht getrocknetes rPET mit heißem Polyester-Depolymerisat in Kontakt, wird der größte Teil des enthaltenen Wassers in der Mischstufe 10 bei 270°C verdampfen und ein geringer Teil Wasser das rPET hydrolysieren. Dabei werden die langkettigen PET-Moleküle zufallsbedingt gespalten, der Polymerisationsgrad verringert sich und neue COOH-Endgruppen werden dabei erzeugt. Zusätzlich werden auch eventuell vorhandene aber unerwünschte Leichtsieder (Verunreinigungen) im rPET verdampfen oder mit dem verdampfenden Wasser mitgerissen werden.
- 15
- 20 Die mittlere Molmasse ( $M_n$ ) von einem Beispiel, wo rPET-Flakes in Polyester-Depolymerisat gelöst wurden, wurde mit 1290 g/mol ermittelt. Teilt man nun  $M_n$  durch das Molgewicht von 192 g/mol der Grundeinheit, erhält man einen durchschnittlichen Polymerisationsgrad von 6,7. Die niedrige Kettenlänge bzw. Viskosität ist Grundlage für eine gute Fließfähigkeit und niedrigen Schmelzpunkt des Polyester-Depolymerisat-rPET Gemisches. Welche mittlere Molmasse sich durch die Hydrolyse einstellt, hängt aber stark davon ab, wieviel Wasser im rPET hygroskopisch gebunden ist oder wieviel Wasser insgesamt mit dem rPET zugeführt wird. Zudem wird der Umfang der Hydrolyse dadurch beeinflusst, wieviel von dem zugeführten Wasser zu einer Reaktion mit dem rPET führt, dies wird auch von dem Anlagendesign und der Betriebsweise beeinflusst.
- 25
- 30
- 35 An der Mischstufe 10 angeschlossen ist ein Sprühkondensator 101 mit Wasserkreislauf zum Niederschlagen der Wasserdämpfe mit Anschluss an eine Vakuumstufe 100, beispielsweise einer bestehenden PET-Anlage, bevorzugt die

Vakuumstufe der Nachveresterungsstufe. Dadurch kann gezielt ein Unterdruck in der Mischstufe erzeugt werden, der die entstehenden Wasserdämpfe und sonstige Leichtsieder und überschüssiges Stickstoff aus der Mischstufe entfernt. Der Unterdruck kann so eingestellt werden, dass kein Wasserdampf oder Leichtsieder zurück durch die Zufuhrstrecke in die rPET-Zuführung und in das Silo gelangt. Der Sprühkondensator 101 ist vorzugsweise, wie laut Stand der Technik üblich, mit einem Auffangbehälter 102 verbunden. Der Auffangbehälter 102 hat an Boden eine Förderpumpe 103 mit angeschlossenen Filter 104 zur Filtrierung und einen nachfolgenden Wärmetauscher 105 zur ausreichenden Kühlung des Wasserkreislaufes. Das überschüssige Wasser mit eventuellen Leichtsiedern kann dann z.B. der Abwasserbehandlungsstufe 106 einer angeschlossenen PET-Anlage zugeführt werden oder einer eigenen Abwasserbehandlungsstufe.

Eine mögliche Ausführung der Mischvorrichtung 130 in Form eines rPET-Depolymerisatstrahlmischers 131 ist in Fig. 5 dargestellt und umfasst eine als gravimetrische rPET-Zuführung 133 ausgebildeten Einlass 11 des Mischbehälters 10 und zwei sich gegenüberliegende, nach unten geneigte Flachstrahldüsen 132, durch die heißes Polyester-Depolymerisat gedrückt und versprüht wird. Das versprühte Polyester-Depolymerisat kontaktiert das in den Mischbehälter 10 einfallende rPET.

Die rPET-Zuführung 11, 133 ist dabei vorteilhaft als vertikale runde, quadratische oder rechteckige Zufuhrleitung ausgelegt. Dabei ist der Durchmesser mindestens so groß gewählt, dass die gesamte rPET-Menge im freien Fall ohne Störung zugeführt werden kann. Zusätzliche Stickstoff-Einspeisungen können dabei helfen, die Zuführung des rPET zu verstärken und einen Gegen- druck zum entstehenden Wasserdampf beim Einmischen des ungetrockneten rPETs im heißen Polyester-Depolymerisat aufzubauen. Die Größe der Anordnung der beiden Flachstrahldüsen 132 ist entsprechend dem Durchmesser der rPET-Zufuhrleitung auszulegen, damit alles rPET im freien Fall auf die Flachstrahlen auftreffen kann. Die Geschwindigkeit der beiden Flachstrahlen muss dabei so groß sein, dass diese ausreicht, den Volumenstrom an rPET aufzunehmen. Je höher die Geschwindigkeit der beiden Flachstrahlen ist, desto höher werden die Aufprallkräfte zum Vermischen des rPET mit dem Polyester-

Depolymerisat ausfallen. Die Flachstrahlen werden seitlich durch die Behälterwände begrenzt. Eine alternative Ausführung ist eine trichterförmige Anordnung mit vier Polyester-Depolymerisatstrahlen.

- 5 Der rPET-Volumenstrom, welcher von den Polyester-Depolymerisatstrahlen aufgenommen werden kann, ergibt sich aus der durchschnittlich aufgenommenen Schichtdicke an rPET auf den Polyester-Depolymerisatstrahlen multipliziert mit der Breite der Polyester-Depolymerisatstrahlen, auf der das rPET fallen kann und multipliziert mit der Geschwindigkeit der Polyester-Depolymerisatstrahlen:
- 10

$$V' = h * b * v$$

$V'$  = rPET-Volumenstrom in  $\text{m}^3/\text{s}$

- 15  $h$  = durchschnittliche mitgenommene Schichtdicke an rPET auf den Polyester-Depolymerisatstrahl in m  
 $b$  = Breite der Polyester-Depolymerisatstrahlen, auf die rPET fallen kann in m  
 $v$  = Geschwindigkeit der Polyester-Depolymerisatstrahlen in m/s

- 20 Die sich einstellende durchschnittliche Schichtdicke an rPET auf den Polyester-Depolymerisatstrahlen wird positiv durch die hohe gegenseitige Klebeneigung von rPET und heißem, flüssigen Polyester-Depolymerisat begünstigt. Ebenso positiv durch die Gewichtskraft einer auf den Polyester-Depolymerisatstrahlen stehenden rPET-Säule. Eine Stickstoff-Zugabe zum Zuführschacht kann den
- 25 Druck auf das Einmischen des rPETs in das Polyester-Depolymerisat erhöhen, sofern der Druckverlust über die Zugabeschnecke höher ausfällt. Es ist auch möglich, das rPET gezielt über eine Schneckendosierung 101 in den oder die Polyester-Depolymerisatstrahlen hineinzudrücken. Die gekreuzte und nach unten gerichtete Sprühhichtung gibt der Mischung zusammen mit der nach
- 30 unten wirkenden Gravitationskraft die Richtung vor. Eine vorteilhafte Ausführung ist dabei die mit  $45^\circ$  nach unten gerichtete Neigung der Flachdüsen 132. Die Geschwindigkeit der austretenden Polyester-Depolymerisatstrahlen wird durch den Volumenstrom an Polyester-Depolymerisat und die Schlitzbreite und Schlitzhöhe der Düsengeometrie vorgegeben, wobei die letztlich ge-

wählte Schlitzhöhe die maximal erlaubte Größe an festen unlöslichen Bestandteile im rPET vorgibt oder die dafür mindestens benötigte Grobfiltrationsfeinheit.

5  $v = V'/A$

$v$  = Geschwindigkeit der Polyester-Depolymerisatstahlen in m/s

$V'$  = rPET-Volumenstrom in m<sup>3</sup>/s

$A$  = Düsenaustrittsfläche (Schlitzbreite in m x Schlitzhöhe in m)

10

Die Schlitzaustrittsfläche bestimmt zusammen mit der Einlaufgeometrie der Düsen 132 den Druckabfall über die Düsen 132, der von der Pumpe vom Polyester-Depolymerisat-Vorlagebehälter zur zweiten Stufe aufgebracht werden muss. Die Schlitzdüsen 132 sind vorteilhaft leicht austauschbar an der Einheit anzubringen, um auf unterschiedliche Kapazitäten und rPET-Qualitäten reagieren zu können. Vorteilhaft ist es auch, für die Düsen 132 robuste und verschleißarme Materialien wie gehärteten Edelstahl zu verwenden.

15

20

Stufe 3 umfasst die Zugabe über die Aufgabemöglichkeit für ein deopolymerisierendes Agens 20, insbesondere ein Diol (im Beispielsfalle EG) von geringstmöglichen Mengen, kleiner gleich 0,1, bevorzugt kleiner 0,05, besonders bevorzugt kleiner 0,01 kg EG auf 1 kg rPET nachdem die Hydrolyse erfolgt ist und bereits eine niedrigere Viskosität bzw. geringere Polymerisationsgrade vorliegen als ursprünglich beim rPET vorhanden waren. Die Zugabe von EG dient dabei nur nebensächlich der weiteren Reduzierung des Polymerisationsgrades, sondern dient hauptsächlich zur Steuerung der Veresterung der COOH-Endgruppen, damit die nachfolgende Repolymerisation schnell zu hohen Polymerisationsgraden führt und das entstandene Polyester-Depolymerisat bevorzugt in die PP-Stufe einer angeschlossenen PET-Anlage zugegeben werden kann. Die Reaktion des EGs mit dem rPET/ Polyester-Depolymerisat-Gemisch erfolgt bevorzugt bei hohen Prozesstemperaturen durch Veresterungsreaktionen innerhalb von wenigen Minuten. Dabei baut sich mit der Reaktion auch wieder der Druck ab, der durch die Verdampfung des EGs im heißen Polyester-Depolymerisat entstanden ist, bei 270°C max. ca. 6,4 bar absolut. Das benötigte EG kann aus einer geeigneten Abnahmestelle aus einer PET-Anlage

25

30

35

entnommen werden. Vor- und/oder nach der EG-Einmischung kann eine Probeentnahmestelle vorgesehen werden.

Zur besseren Verteilung des EGs in dem rPET/Polyester-Depolymerisat-Gemisch kann nach der Injektion in eine oder bevorzugt mehrere Injektionsstellen noch eine geeignete Mischstrecke (Mischer 70) mit geringer Verweilzeit nachgeschaltet werden, wobei die Mischstrecke aber nicht das noch nicht aufgeschmolzene rPET oder enthaltene Verunreinigungen am Durchgang behindern darf.

Stufe 3 kann vorteilhaft mit Fluss-, Temperatur- und Druckmessungen ausgestattet sein.

Stufe 4 umfasst einen Wärmetauscher 80, mit dem die nötige Aufschmelzenergie für das rPET bereitgestellt werden kann. Der Wärmetauscher 80 kann kostengünstig als Rohrbündelwärmetauscher ausgeführt werden, da die niedrige Viskosität von Polyester-Depolymerisat eine gute Wärmeübertragung zulässt. Die Dimensionierung des Wärmetauschers wird durch die minimal benötigte Verweilzeit und die zugeführte Energiemenge pro Zeiteinheit bestimmt. Die minimal benötigte Verweilzeit ergibt sich aus der Zeit, die benötigt wird, um das rPET/Polyester-Depolymerisat-Gemisch wieder auf ca. 270°C aufzuheizen plus der Aufschmelzzeit, in der das restliche unaufgeschmolzene rPET aufschmilzt. Bei 270°C löst sich rPET bei ausreichender Wärmezufuhr innerhalb von ca. 5 bis 10 min vollständig auf. Vorteilhaft ist dabei eine Vermischung während des Transportvorganges bzw. beim Fließen und/oder die Verwendung kleiner rPET-Partikel. Eine intensive Vermischung beim Fließen kann z.B. durch mit unregelmäßiger Oberfläche (z.B. Dellen) ausgestatteter Rohre, insbesondere bei der Verwendung solcher Rohre im Wärmetauscher erreicht werden. Das Gemisch kann teilweise und kurzfristig aber auch überhitzt werden.

Nach dem Wärmetauscher kann ein Probeentnahmeventil installiert sein. Die benötigte Heizleistung zum Aufschmelzen des rPET wird durch den Wärmetauscher geliefert, der Rest der Einheit ist begleitbeheizt. Die freiwerdende Heizleistung der Veresterungsstufe (durch die Reduzierung von zugegebener

5 PTA und EG um den Anteil an zugegebenen rPET) kann direkt in Form von flüssigen, heißen, organischen Wärmeträgerölen für den Betrieb des Wärmetauschers 80 entnommen werden. Es kann aber auch eine eigene Heizstufe verwendet werden, wenn der Wärmetauscher 80 mit besonders hohen Heizmedium-Temperaturen, z.B. 320°C oder höher betrieben werden soll, um die benötigte Heizfläche so gering wie möglich zu gestalten. Stufe 4 kann vorteilhaft mit Viskositäts-, Temperatur- und Druckmessungen ausgestattet sein.

10 Der Wärmetauscher 80 kann vorteilhaft in mehrere Stufen ausgeführt werden, um den bei unterschiedlichen Kapazitäten unterschiedlich benötigten Wärmeeintrag zu kontrollieren. Dabei kann jede Stufe eine unterschiedliche Geometrie, Heiztemperatur und Heizfläche und aufweisen und somit individuell beheizbar sein. Vorteilhaft hat die erste interne Wärmetauscherstufe nach der Stufe 3 dabei die höchste Heiztemperatur und eventuell die größte Heizfläche und die letzte interne Wärmetauscherstufe vor der Stufe 5 die geringste Heiztemperatur.

20 Sollte in Stufe 2 ein rPET- Polyester-Depolymerisat-Strahlmischer 131 zum Einsatz kommen, so kann nun nach dem Wärmetauscher 80 ein Grob-Filter 140 nachgeschaltet werden. Die Filtrierfeinheit 140 muss dabei feiner sein als die Schlitzbreite der verwendeten Düsen.

25 Stufe 5 umfasst einen Behälter (Polyester-Depolymerisat-Vorlagebehälter 60), in dem das aufgeschmolzene Gemisch aus rPET und Polyester-Depolymerisat aufgeheizt auf ca. 270°C aus dem Wärmetauscher 80 kommend entspannt und mit minimaler Verweilzeit zwischengelagert wird. Aus dem Polyester-Depolymerisat-Vorlagebehälter 60 wird mit einer für diese Zwecke üblichen Förderpumpe 120 Stufe 2 versorgt. Die Fördermenge dieser Pumpe 120 bestimmt bzw. kontrolliert die maximal erlaubte Zufuhrmenge an rPET bezogen auf das minimal erforderliche Mischungsverhältnis laut volumetrisch erforderlichem Verhältnis, Sicherheitsabstand zur Erstarrungstemperatur und Form bzw. Konsistenz des rPET.

Der Polyester-Depolymerisat-Überschuss, entstanden durch das Aufschmel-

zen des rPET und erkennbar am stetigen Standanstieg im Depolymerisat-Vorlagebehälter im kontinuierlichen Betrieb wird über die Weiche 30 und die Abführung 40 abgetrennt und mit einer weiteren Pumpe 120 zu einer ggf. angeschlossenen PET-Anlage gefördert. Dabei können weitere Filtrationsstufen oder Reinigungsstufen 140, z.B. ein Feinfilter in den Prozessablauf eingefügt werden. Diese Pumpe 120 kann vorteilhaft an der tiefsten Stelle der Depolymerisationseinheit aufgestellt werden, damit bei dem Abstellen der Einheit diese Tiefpunkt- und Restentleert werden kann. Die Einspeisung des Polyester-Depolymerisat-Überschusses erfolgt in die dem erreichten Polymerisationsgrad entsprechende Stufe der angeschlossenen PET-Anlage, z.B. direkt in die PP-Stufe.

Durch die Probeentnahmestellen können bei regelmäßiger Probeentnahme frühzeitig für die Produktqualität gefährliche Kontaminationen visuell oder mit optischen Messmethoden erkannt werden. In diesem Fall kann eine Entleermöglichkeit für die gesamte Depolymerisationseinheit vorgesehen werden. Die Entleerung kann beispielsweise in Abfallwagen mit ca. 1 m<sup>3</sup> Inhalt erfolgen, in die vor dem Befüllen ca. 200 L Wasser eingefüllt werden. Entstehende Wasserdämpfe werden abgesaugt und ins Freie geleitet. Das Polyester-Depolymerisat muss dann in den Abfallwagen zur weiteren Verwendung auskühlen. Die niedrigen Verweilzeiten und damit Polyester-Depolymerisat-Volumina der Depolymerisationseinheit begrenzen dabei den anfallenden Abfall auf ein Minimum. Die ggf. angeschlossene PET-Produktionsanlage mit größeren Kapazitäten und längeren Verweilzeiten wird damit weitestgehend von Kontamination verschont. Zusätzlich muss dann noch die fehlerhafte Charge aus dem rPET-Zuführsilo 90 entfernt werden, bevor der reguläre Betrieb wieder aufgenommen werden kann.

Der Polyester-Depolymerisat-Vorlagebehälter 60 kann insbesondere auch zum Anfahren der Anlage verwendet werden. Aus einer gegebenenfalls angeschlossenen PET-Anlage kann heißes, flüssiges Monomer oder Prepolymer entnommen werden, bis die Depolymerisationseinheit gefüllt ist und der Kreisprozess gestartet werden kann. Anschließend wird die rPET-Zugabe gestartet, das Polyester-Depolymerisat erzeugt und der Polyester-Depolymerisat-Überschuss zur PET-Anlage gefahren.

Stufe 5 ist bevorzugt mit der Vakuumstufe der Nachveresterungsstufe der ggf. angeschlossenen PET-Anlage verbunden. Damit kann ein leichter Unterdruck im Monomer-Vorlagenbehälter erzeugt werden und eventuell verbliebene Leichtsieder oder geringe Mengen an frei gesetztem Ethylenglykol abgezogen und aufbereitet werden. Stufe 5 kann vorteilhaft mit Schaugläsern und Mannlöchern, sowie mit Stand-, Temperatur- und Druckmessungen und Stickstoff-Inertisierung ausgestattet sein.

## 10      **Verwendete Analysenmethoden**

### Bestimmung der zahlenmittleren Molmasse $M_n$ :

Mit einer Gel-Permeations-Chromatographie (GPC) können Moleküle gelöster Stoffe aufgrund ihres hydrodynamischen Volumens getrennt werden. Durch den Vergleich der Retentionszeit oder des Elutionsvolumens eines Moleküls mit unbekannter Molmasse lässt sich durch Vergleich mit den Retentionszeiten bzw. Elutionsvolumina von Molekülen bekannter Molmasse die unbekannte Molmasse bzw. Molmassenverteilung bestimmen. Aus der Elutionskurve wird nach geeigneter Kalibrierung die Verteilungskurve der Molmassen erhalten, womit auch die verschiedenen gewichteten mittleren Molmassen berechnet werden können.  $M_n$  stellt dabei die zahlenmittlere Molmasse dar und sagt aus, welche durchschnittliche Molmasse eine polymere Probe hat. Teilt man  $M_n$  durch das Molgewicht der monomeren Grundeinheit des Polymers erhält man die durchschnittliche Anzahl der monomeren Grundeinheiten, auch Polymerisationsgrad genannt ( $P_n$ ).

### GPC-Methode:

Die Ermittlung von Molmassen mittels GPC erfolgt in Anlehnung an DIN 55672-1 (2007) nach Kalibrierung mit Polymethylmethacrylat-Standards (PMMA).

Analysenbedingungen:

Eluent: Hexafluoroisopropanol (HFIP) / 0,05 M Kaliumtrifluoracetat (KTFAC)

Säulen: PSS PFG, 7  $\mu\text{m}$ , 100Å, ID 8,0 mm x 300 mm PSS PFG, 7  $\mu\text{m}$ , 100Å, ID 8,0 mm x 300 mm PSS PFG, 7  $\mu\text{m}$ , 300Å, ID 8,0 mm x 300 mm .

Pumpe geregelt auf einen Durchfluss von 1,0 mL/min; 50 µL Injektionsvolumen mit einer Probenkonzentration 3,0 g/L. Detektion mit einem Differentialrefraktometer (RID), Auswertung mit Software WinGPC.

Die Berechnung der Molmassenmittelwerte und deren Verteilung erfolgt mittels der Streifenmethode rechnergestützt, basierend auf der PMMA-Kalibrierkurve. Dabei handelt es sich bei den ermittelten Molmassen nicht um absolute Molmassen, sondern um PMMA-äquivalente Molmassen.

#### Bestimmung der intrinsischen Viskosität (IV)

10

Die Bestimmung der intrinsischen Viskosität wird auch Bestimmung der relativen Lösungsviskosität genannt und ist eine Standardmethode in der Qualitätskontrolle bei der PET-Herstellung. Die ermittelten intrinsischen Viskositäten korrelieren mit dem Polymerisationsgrad und dem mittleren Molekulargewicht.

15

Die Bestimmung der intrinsischen Viskosität erfolgt entsprechend ASTM 4603-03 (2003) an einer 0,5 Gew.-%-igen Probenlösung in einer Mischung aus 6 Massenanteile Phenol und 4 Massenanteile 1,1,2,2-Tetrachlorethan mittels Ermittlung der Durchlaufzeiten von Lösungsmittelgemisch und Lösung in einem Ubbelohde Kapillarviskosimeter DIN-Typ 1a (Kapillardurchmesser 0,95 mm) bei 30°C.

20

Die relative Viskosität  $\eta_{rel}$  der Probe ergibt sich aus der folgenden Gleichung:

25

$$\eta_{rel} = \frac{t - \Delta t}{t_0 - \Delta t_0}$$

t: Durchlaufzeit der Probe [s]

$\Delta t$  : Hagenbach Korrekturzeit für die Probe [s]

30

$t_0$  : Durchlaufzeit des Lösungsmittelgemisches [s]

$\Delta t_0$ : Hagenbach Korrekturzeit für das Lösungsmittelgemisch [s]

Die intrinsische Viskosität der Probe ergibt sich aus der folgenden Gleichung:

35

$$IV = \frac{0.25 * (\eta_{rel} - 1 + 3 * \ln \eta_{rel})}{c}$$

c: Konzentration der Probe [g/dl]

5      Bestimmung der COOH-Endgruppen

Die Bestimmung der COOH-Endgruppen wird auch Bestimmung der Carboxyl-Endgruppen genannt und ist eine Standardmethode in der Qualitätskontrolle bei der PET-Herstellung.

10      Die Bestimmung der COOH-Endgruppen erfolgt entsprechend ASTM D7409-15 durch Lösen von 0,25 – 0,5 g Polyester bei 80°C in 15 mL o-Kresol sowie anschließend verdünnt mit 60 mL Dichlormethan durch Titration mit einer 0,01 normalen Lösung von KOH in Methanol anhand der Ermittlung des Umschlagspunkts des zugebenen Indikators Tetrabromphenolblau mittels eines automatischen Titrators mit angeschlossenen optischem Sensor.

15      Die Ermittlung des Gehalts an Carboxylgruppen (COOH) ergibt sich nach folgender Gleichung:

$$\text{COOH} = (V_s - V_b) \cdot 1000 \cdot M \cdot f / W \quad [\text{mmol/kg}]$$

20

Vs:      Volumen an KOH-Lösung benötigt für Titration der Probe

Vb:      Volumen an KOH-Lösung benötigt zur Titration des Lösmittelgemischs (Blindwert)

M:      Molarität der Lösung von KOH in Methanol

25

F:      Faktor der Lösung von KOH in Methanol

W:      Masse der eingewogenen Probe

30      Versuchsapparatur für die Beispiele

Als Versuchsapparatur stand ein beheizbarer 5L-Autoklav mit Rührer zur Verfügung. Die Beheizung erfolgt mit einem organischen Wärmeträgeröl (Marlotherm SH) mit 4 kW Heizleistung. Der Autoklav kann mit Stickstoff beaufschlagt werden. Der Rührer ist speziell für nieder- und hochviskose PET-Produkte ausgelegt und kann durch hocheffiziente Oberflächenerneuerung PET-

35

Viskositäten unter geeigneten Vakuum- und Temperatur-Bedingungen bis zu 1500 Pas dynamischer Viskosität erzeugen, was ungefähr einer IV von 0,85 dl/g bei 275°C entspricht. Am Autoklav angeschlossen sind in Reihe geschaltet zwei Kondensatoren. Der erste Kondensator dient dabei als einfache Trennstufe für Stoffgemische, um z.B. Ethylenglykol im Reaktor zu halten und entstehendes Wasser entweichen zu lassen. Der zweite Kondensator kondensiert dann alle abgezogenen Gase gemäß der verwendeten Kühlmedium-Temperatur. Nach den Kondensatoren kann eine Vakuumpumpe angeschlossen werden, um das nötige Vakuum für eine Polykondensation von Monomer zu Polymer zu ermöglichen. Zur Verbesserung der Vakuumleistung der Vakuumpumpe kann noch eine mit tiefkalten, flüssigen Stickstoff betriebene Kühlfalle vor die Pumpe gesetzt werden. In dem Deckel des Autoklaven befindet sich eine M36- Probeentnahmeschraube, die es auch ermöglicht, die Vorgänge im Reaktor visuell zu beobachten.

### Beispiel 1

1000 g handelsübliche rPET-Flakes aus geschredderten Flaschenabfall wurden über Nacht bei 165°C Beheizungstemperatur und Stickstoff-Beaufschlagung im Autoklaven getrocknet. Der Rührer lief mit 20 upm bei einem schwankenden Drehmoment von 2-8 Nm. Um aus den Flakes Depolymerisat herzustellen, wurden 100 g Ethylenglykol in den Autoklaven eingefüllt. Der Druck im Autoklaven wurde mit N<sub>2</sub> auf 4,0 bar (absolut) eingestellt. Der erste Kondensator wurde auf 200°C eingestellt, so dass im Wesentlichen nur Wasser verdampfen kann, Ethylenglykol aber kondensiert und wieder in den Autoklaven zurücktropft. Der zweite Kondensator wurde mit Kühlwasser von ca. 10°C betrieben.

Dann wurde die Beheizung (Autoklavenwandung) von 165 auf 300°C Solltemperatur eingestellt. Bereits 10 min später erfolgte eine massive Drehmomentenänderung von 2-8 Nm auf 9,4- 10,5 Nm, die den Beginn des Aufschmelzens der Flakes anzeigte. Die Beheizungstemperatur betrug nach 10 min 262°C, die Produkttemperatur (Mischung aus geschmolzenen und nicht aufgelösten Flakes) zeigte erst 196°C.

20 min später war die Beheizungstemperatur auf 300°C gestiegen und die Produkttemperatur lag mit 254°C schon oberhalb des typischen Schmelzbereichs von Flakes mit 245-251°C. Das zu diesem Zeitpunkt die Flakes schon weitestgehend aufgeschmolzen waren, indiziert auch das auf 0,2-0,3 Nm stark abgefallene Drehmoment bei 50 upm.

Nach 50 min wurde der Druck bei einer Produkttemperatur von 268°C entspannt und eine Probe aus dem Autoklaven entnommen. Die Labor-Analyse ergab eine Viskosität von 0,142 dl/g.

Dann wurden weitere 500 g Flakes zu den depolymerisierten Flakes innerhalb einer Minute dazugegeben. Dabei änderte sich das Drehmoment nicht. Die Zugabe führte aber 6 min lang zu einer Absenkung der Produkttemperatur auf 257°C und zeitgleich fiel die Beheizungstemperatur von 298 auf 297°C. Die Prozessführung war hierbei isotherm, die Wärmeverluste wurden durch Nachheizen ausgeglichen. Nach 6 min könnten dann alle Flakes aufgeschmolzen sein, weil sowohl die Produkt-, als auch die Beheizungstemperatur wieder zu steigen anfang. 20 min nach der Zugabe der 500 g Flakes wurde eine Probe aus dem Autoklaven entnommen. Die Labor-Analyse ergab eine Viskosität von 0,158 dl/g. Von dieser Probe wurde mittels GPC-Messung die mittlere Molmasse ( $M_n$ ) mit 1290 g/mol ermittelt was einem durchschnittlichen  $P_n$  von ca 7 entspricht.

Anschließend wurde eine Polykondensation des erhaltenen Depolymerisats im Autoklaven bei ca. 270°C und 0,7 mbar durchgeführt. Es wurden keine zusätzlichen Katalysatoren oder sonstige weitere Additive oder Hilfsstoffe zugegeben. Mit steigender Viskosität wurde die Drehzahl des Rührers von 150 auf 50 auf 10 upm abgesenkt. Innerhalb von 1,75 Stunden wurde die Viskosität recht linear von 0,158 auf 0,492 auf 0,626 auf 0,918 dl/g erhöht.

## Beispiel 2

Für Beispiel 2 wurde marktübliches MTR® PET-Kugelgranulat mit einem durchschnittlichen Granulatgewicht von 16 mg und einer Viskosität von 0,84 dl/g verwendet.

Im leeren Autoklaven wurden 1000 g Granulat und 100 g Ethylenglykol eingefüllt. Das Drehmoment des Rührers betrug danach ca. 0,7 Nm bei 100 upm. Der Druck im Autoklaven wurde mit N<sub>2</sub> auf 4,0 bar (absolut) eingestellt. Der erste Kondensator wurde auf 200°C eingestellt, so dass im Wesentlichen nur Wasser verdampfen kann, Ethylenglykol aber kondensiert und wieder in den Autoklaven zurücktropft. Der zweite Kondensator wurde mit Kühlwasser von ca. 10°C betrieben.

Dann wurde die Beheizung von ca. 25 auf 290°C Solltemperatur eingestellt. Es dauerte nur 20 min bis die Beheizungstemperatur 250°C erreicht hatte. In diesem Moment stieg das Drehmoment durch den beginnenden Aufschmelzprozess von ca. 0,7 auf 4 Nm stark an. Nach weiteren 10 min war der Anstieg des Drehmomentes vorbei und erreichte eine geringe stabile Anzeige von 0,3 Nm bei ca. 260°C Produkttemperatur.

Daraufhin wurde der Druck entspannt und der Autoklav für eine Probeentnahme geöffnet. Man konnte sehen, dass das Granulat vollständig aufgeschmolzen war. Die Labor-Analyse des Depolymerisats ergab eine intrinsische Viskosität von 0,082 dl/g und 25 mmol/kg COOH-Endgruppen.

Nun wurde die Beheizung für eine adiabatische Fahrweise gestoppt und durch die geöffnete Probeentnahmeöffnung wurden weitere 500 g Granulat dazugegeben. Nach der Zugabe blieb die Probeentnahmeöffnung geöffnet, so dass der weitere Aufschmelzvorgang visuell beobachtet werden konnte.

Nach der Zugabe des Granulats in das 262°C heiße Depolymerisat schwammen die Granulatkörner gut erkennbar in der klaren Schmelze und wurden in den ersten Minuten auch sichtbar kleiner. Mit Beginn Zugabe des Granulats reduzierte sich die Produkttemperatur kontinuierlich. Nachdem die Produkttemperatur ca. 245°C unterschritten hatte, veränderte sich die Größe der Granulatkörner nicht mehr. 15 min nach der Zugabe war die Produkttemperatur auf ca. 200°C abgesunken und die Mischung aus Monomer und Granulatkörner wurde trübe. 20 min nach der Zugabe waren 183°C erreicht und das Drehmoment, was bis zu diesem Zeitpunkt stabil 0,35 Nm anzeigte, stieg plötzlich

stetig auf 1,2 Nm an. Daraufhin wurde die Beheizung wieder eingeschaltet und der Temperaturabfall 25 min nach der Zugabe bei 176°C gestoppt. 40 min nach der Zugabe hatte die Produkttemperatur wieder 260°C erreicht, die Granulatkörner waren alle aufgelöst und die Schmelze war wieder klar. Es wurde  
5 eine Probe aus dem Autoklaven entnommen. Die Labor-Analyse ergab eine intrinsische Viskosität des Depolymersats von 0,087 dl/g und 25 mmol/kg COOH-Endgruppen.

Anschließend wurde eine Polykondensation des erhaltenen Depolymerisats  
10 im Autoklaven bei ca. 270°C und 0,7 mbar durchgeführt. Es wurden keine zusätzlichen Katalysatoren oder sonstige weitere Additive oder Hilfsstoffe zugegeben. Mit steigender Viskosität wurde die Drehzahl des Rührers von 150 auf 50 auf 10 upm abgesenkt. Innerhalb von 1,5 Stunden wurde die intrinsische Viskosität von 0,087 auf 0,203 auf 0,407 auf 0,570 auf 0,672 auf 0,787 auf  
15 0,886 dl/g erhöht.

**Beispiel 3**

Für Beispiel 3 wurde marktübliches MTR® PET-Kugelgranulat mit einem durchschnittlichen Granulatgewicht von 16 mg und einer Viskosität von 0,84 dl/g verwendet.

Im leeren, aber auf 290°C aufgeheizten Autoklaven wurden 1000 g ungetrocknetes Granulat mit ca. 25°C eingefüllt. Die Zugabeöffnung blieb nach der Granulatzugabe geöffnet, so dass der weitere Aufschmelzvorgang visuell beobachtet werden konnte.

Bereits nach 5 min schmolzen die ersten Granulatkörner deutlich an und führten kurzfristig zu sehr hohen Drehmomenten von bis zu 25 Nm. 10 min nach der Zugabe waren die meisten Granulatkörner bei 247°C Produkttemperatur bereits erheblich angeschmolzen und das Drehmoment auf 2 Nm gesunken. 15 min nach der Zugabe war alles Granulat aufgeschmolzen, die Produkttemperatur bei 261°C und das Drehmoment bei 0,7 Nm.

Es wurde eine Probe aus dem Autoklaven entnommen. Die Labor-Analyse ergab eine intrinsische Viskosität von 0,26 dl/g und 41 mmol/kg COOH-Endgruppen.

Dieser Versuch macht im Unterschied zu den beiden vorherigen Versuchen deutlich, dass die Auflösegeschwindigkeit von rPET in heißem Monomer hauptsächlich von der verwendeten Temperatur abhängt und diese auf jeden Fall oberhalb des Schmelzbereiches des verwendeten rPETs liegen muss. Eine geringe zugegebene Menge an EG kann bei Temperaturen oberhalb des Schmelzpunktes und unter Druck (Dampfdruck des EGs bei der verwendeten Aufschmelztemperatur) innerhalb weniger Minuten in zusätzliche Kettenspaltung des rPET umgewandelt werden mit weiterer Verringerung der Viskosität und Verringerung der COOH-Endgruppen. Zusätzlich verringert die EG-Zugabe die innere Reibung der rPET/Monomer-Mischung beim Aufschmelzen, sichtbar in den Versuchen anhand der niedrigeren auftretenden Drehmomente, wenn das rPET zusammen mit wenig EG unter Druck aufgeschmolzen wird.

**Beispiel 4**

Für Beispiel 4 wurde für die PET-Herstellung marktübliche PTA und marktübliches EG verwendet, um daraus zuerst ca. 1000 g eines niedermolekulare PET, welches einem Depolymerisat entspricht herzustellen und anschließend rPET-Flakes darin bei 290°C zu lösen und dann durch Reduzierung der Beheizung den Erstarrungspunkt dieser Mischung zu ermitteln.

In dem Autoklaven wurden 778 g PTA und 422 g EG bei Raumtemperatur eingefüllt und bei 100 upm zu einer Paste gemischt. Es wurden keine zusätzlichen Katalysatoren oder sonstige weitere Additive oder Hilfsstoffe zugegeben.

Dann wurde der Druck im Reaktor mit N<sub>2</sub> auf 2,6 bar absolut eingestellt und die Beheizung mit 290°C Solltemperatur gestartet. Der erste Kondensator wurde auf 160°C eingestellt, damit bei 2,6 bar entstehendes Wasser ausgetragen, verdampfendes Ethylenglykol aber wieder weitestgehend zurück in den Reaktor kondensieren kann. Der zweite Kondensator wurde mit ca. 10°C kaltem Kühlwasser betrieben.

30 min nach Start der Beheizung betrug die Beheizungstemperatur konstant 290°C und die Produkttemperatur 223°C und aus dem Kondensator 1 tropfte das erste Destillat zurück, was den Beginn der Veresterungsreaktion anzeigt. 110 min später stoppte der Destillatanfall aus Kondensator 2, die Veresterungsreaktion war beendet und die Produkttemperatur lag bei 264°C. Nun wurde die Beheizungstemperatur auf 325°C eingestellt und der Kondensator 1 auf 210°C. 15 min später lag die Beheizungstemperatur bei 325°C, die Produkttemperatur bei 295°C und die Kondensator 2-Temperatur bei 210°C. Dann wurde der Druck im Autoklaven auf atmosphärische Bedingungen entspannt und der Autoklav durch die Probeentnahmeöffnung geöffnet. Es wurde eine Probe aus dem Autoklaven entnommen. Die Labor-Analyse ergab eine intrinsische Viskosität von 0,078 dl/g und 82 mmol/kg COOH-Endgruppen.

Nun erfolgte die Zugabe von 500 g Flakes innerhalb von einer Minute bei atmosphärischen Bedingungen, durch die Probeentnahme konnte der Auf-

schmelzvorgang beobachtet werden. Die entstehenden Wasserdämpfe wurden durch einen leichten Unterdruck abgezogen. Die Flakes lösten sich innerhalb von 5 min vollständig auf, die Produkttemperatur sank dadurch auf 279°C ab um dann innerhalb der nächsten 5 min wieder auf 287°C anzusteigen. Es wurde eine Probe aus dem Autoklaven entnommen. Die Labor-Analyse ergab eine intrinsische Viskosität von 0,103 dl/g und 100 mmol/kg COOH-Endgruppen.

Nun wurde die Beheizungstemperatur auf 200°C Soll eingestellt und sowohl Beheizungs- als Produkttemperatur begannen stetig zu sinken. 40 min später war die Beheizungstemperatur auf 202°C und die Produkttemperatur auf 194°C gesunken. Zu diesem Zeitpunkt wurde die Schmelze trübe und das Drehmoment vom Rührer begann zu steigen, wohingegen es vorher immer konstant 0,4 Nm angezeigt hatte. Weitere 6 min später war bei einer Produkttemperatur von 184°C das Depolymerisat als Ganzes erstarrt und wurde vom Rührer als Klotz im Kreis gefahren. Dies war möglich, da der Rührer eine enorme Leistung aufweist und das erstarrte Depolymerisat leicht zerfällt.

### Beispiel 5

Die Ausführung war wie im Beispiel 4, jedoch wurden 2000 g Flakes innerhalb von 12 min in das erzeugte niedermolekulare PET von ca. 1000 g eingerührt und aufgelöst.

Die Flakes lösten sich innerhalb von 15 min seit Beginn der Zugabe auf, jedoch mit kurzfristigen Anstiegen des Drehmomentes bis auf 2 Nm. Nachdem die Flakes aufgeschmolzen waren, stellte sich wieder ein stabiles Drehmoment von 0,35 Nm ein.

Nun wurde die Beheizungstemperatur auf 200°C Soll eingestellt und sowohl Beheizungs- als Produkttemperatur begannen stetig zu sinken. 32 min später war die Beheizungstemperatur auf 203°C und die Produkttemperatur auf 196°C gesunken und das Depolymerisat erstarrte schlagartig als Ganzes.

Patentansprüche

- 5 1. Vorrichtung zur Herstellung eines Polyester-Depolymerisats, umfassend  
einen Mischbehälter (10) mit einem Einlass (11) für festes Polyester-  
rezyklat, einem Einlass (12) für flüssiges Polyester-Depolymerisat sowie  
einem Auslass (13) für eine Mischung, enthaltend oder bestehend aus  
dem Polyesterrezyklat und dem Polyester-Depolymerisat,  
10 mindestens einer dem Auslass (13) des Mischbehälters (10) nachgeschalteten Aufgabemöglichkeit (20) für ein depolymerisierendes Agens, sowie  
einer der Aufgabemöglichkeit (20) nachgeschalteten Weiche (30) zur  
Aufspaltung des Polyester-Depolymerisat-Stroms in mindestens zwei  
15 Teilströme, wobei ein Teilstrom mit dem Einlass (11) und/oder mit  
dem Einlass (12) für das Polyester-Depolymerisat des Mischbehälters  
(10) in Verbindung steht, und der weitere Teilstrom bzw. die weiteren  
Teilströme der Abführung (40) des Polyester-Depolymerisats aus der  
Vorrichtung dienen,  
20 wobei sämtliche Bestandteile der Vorrichtung mittels einer Rohrleitung (50) in fluidischer Verbindung stehen.
2. Vorrichtung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Weiche (30) ein Vorlagenbehälter (60) zur Zwischenspeicherung des Polyester-Depolymerisats vorgeschaltet ist.
- 25 3. Vorrichtung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der Aufgabemöglichkeit (20) für ein depolymerisierendes Agens ein Mischer (70), insbesondere ein statischer Mischer nachgeschaltet ist.
- 30 4. Vorrichtung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der Aufgabemöglichkeit (20) für ein depolymerisierendes Agens eine Temperiertvorrichtung (80), bevorzugt ein Wärmetauscher, insbesondere ein Rohrbündelwärmetauscher nachgeschaltet

ist, bevorzugt dem Mischer (70) gemäß vorhergehendem Anspruch nachgeschaltet und über die Rohrleitung (50) mit ihm verbunden ist.

- 5  
10  
5. Vorrichtung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass dem Einlass (11) für das Polyesterrezyklat mindestens eine Lagervorrichtung (90) zur Bevorratung des Polyesters, beispielsweise mindestens ein Silo vorgeschaltet ist, das insbesondere über einer Fördervorrichtung (91), wie beispielsweise eine Förderschnecke, Zellradschleuse, Wägeeinrichtung und/oder Zuführschacht mit dem Einlass für das Polyesterrezyklat mit dem Mischbehälter (10) in Verbindung steht.
- 15  
6. Vorrichtung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der Mischbehälter (10) und/oder der Vorlagenbehälter (60) mindestens eine Möglichkeit zur Beaufschlagung mit Vakuum (100) aufweist, insbesondere eine Vakuumvorrichtung, die vorzugsweise über einen Sprühkondensator (101) verfügt.
- 20  
7. Vorrichtung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Vorrichtung über mindestens eine Zufuhr (110) von Inertgas verfügt, die beispielsweise in die Lagervorrichtung (90), der Fördervorrichtung (91) und/oder dem Mischbehälter (10) mündet.
- 25  
8. Vorrichtung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Rohrleitung (50) über mindestens eine Förderpumpe (120) verfügt.
9. Vorrichtung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der Mischbehälter (10) über mindestens eine Vorrichtung (130) zum Mischen von Polyesterrezyklat und Polyester-Rezyklat beispielsweise einem dynamischen Mischer, einer Schneckenpumpe, einem Rührorgan und/oder einen Strahlmischer (131), der insbesondere Flachstrahldüsen (132) aufweist, verfügt.
- 30  
10. Vorrichtung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass innerhalb der Rohrleitung (50) mindestens eine Vorrichtung (140) zur Abtrennung partikulärer und/oder chemischer

Verunreinigungen vorgesehen ist, insbesondere dem Vorlagenbehälter (60) vorgeschaltet.

- 5            11.    Vorrichtung nach vorhergehendem Anspruch, dadurch gekennzeichnet, dass die mindestens eine Vorrichtung (140) zur Abtrennung partikulärer und/oder chemischer Verunreinigungen ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Partikelfiltern, insbesondere zur Abtrennung von Partikeln mit einem Durchmesser  $< 10 \mu\text{m}$ , Aktivkohlefiltern, Ionenauschern, Verdampfern, Kristallisatoren sowie Kombinationen hiervon.
- 10           12.    Vorrichtung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass Mischbehälter (10), Weiche (30), Rohrleitung (50) sowie ggf. Vorlagenbehälter (60), Mischer (70) und Temperiertorrichtung (80) beheizbar und/oder thermisch isoliert ausgebildet sind, beispielsweise mittels eines doppelwandigen Aufbaus, in dem ein flüssiger oder gasförmiger Wärmeüberträger geführt werden kann.
- 15           13.    Vorrichtung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der Mischbehälter (10) und/oder die Fördervorrichtung (91) eine Druckentlastungsvorrichtung, die bei einem vorgegebenen Druck Überdruck aus der Vorrichtung ableitet, beispielsweise ein Überdruckventil und/oder eine Berstscheibe, aufweist.
- 20           14.    Verfahren zur Herstellung eines Polyester-Depolymerisats, bei dem festes Polyesterrezyklat mit einem flüssigen Polyester-Depolymerisat vermischt und in eine Schmelze überführt wird, der Schmelze mindestens einmal ein depolymerisierendes Agens zugegeben und mit der
- 25           Schmelze zur Reaktion gebracht wird, wobei ein Polyester-Depolymerisat erzeugt wird, und anschließend ein Teilstrom des erzeugten Polyester-Depolymerisats zur Vermischung mit dem Polyesterrezyklat verwendet und der Rest des Polyester-Depolymerisats als Produkt anfällt.
- 30           15.    Verfahren nach vorhergehendem Anspruch, dadurch gekennzeichnet, dass

das flüssige Polyester-Depolymerisat beim Vermischen mit dem Polyesterrezyklat mit einer Temperatur von 240 bis 320 °C, bevorzugt 250 bis 300 °C, besonders bevorzugt 260 bis 290 °C und/oder

5 das Polyesterrezyklat beim Vermischen mit dem Polyester-Depolymerisat mit einer Temperatur von -40 °C bis 230 °C, bevorzugt 0 °C bis 100 °C, besonders bevorzugt 10 °C bis 50 °C

aufgegeben wird.

10 16. Verfahren nach einem der beiden vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Vermischen mit einem dynamischen Mischer, einer Schneckenpumpe und/oder einen Strahlmischer erfolgt.

17. Verfahren nach einem der Ansprüche 14 bis 16, dadurch gekennzeichnet, dass das Mischungsverhältnis (Gew./Gew.) von Polyesterrezyklat mit Polyester-Depolymerisat mindestens 1:5, bevorzugt von mindestens 1:2 oder besonders bevorzugt kleiner gleich 1:1,4 beträgt.

15 18. Verfahren nach einem der Ansprüche 14 bis 17, dadurch gekennzeichnet, dass das depolymerisierende Agens, bezogen auf einen Gewichtsanteil Polyesterrezyklat in Gewichtsanteilen kleiner gleich 1 zu 0,25 (depolymerisierendes Agens), bevorzugt kleiner gleich 0,1 (depolymerisierendes Agens), besonders bevorzugt kleiner gleich 0,05 (depolymerisierendes Agens) zugegeben wird.

20

19. Verfahren nach einem der Ansprüche 14 bis 18, dadurch gekennzeichnet, dass

25 eine Verweilzeit des Gemischs ab Vermischen des Polyesterrezyklats mit dem Polyester-Depolymerisat bis zur Zugabe des depolymerisierenden Agens auf 0,5 bis 30 min, bevorzugt 1 bis 10 min, besonders bevorzugt auf 2 bis 5 min und/oder

eine Gesamt-Verweilzeit von  $\leq 1,5$  Stunden, bevorzugt  $\leq 60$  min, besonders bevorzugt  $\leq 30$  min

eingestellt wird.

- 5           20.    Verfahren nach einem der Ansprüche 14 bis 19, dadurch gekennzeichnet, dass die COOH-Endgruppenkonzentration des als Produkt entnommenen Polyester-Depolymerisats kleiner gleich 250 mmol/kg, bevorzugt kleiner gleich 150 mmol/kg, besonders bevorzugt kleiner gleich 50 mmol/kg beträgt.
- 10           21.    Verfahren nach einem der Ansprüche 14 bis 20, dadurch gekennzeichnet, dass die Schmelze der Mischung des Polyesterrezyklats und dem Polyester-Depolymerisat vor Zugabe eines depolymerisierenden Agens auf einen durchschnittlichen Polymerisationsgrad von 3 bis 50, bevorzugt 4 bis 30, besonders bevorzugt 5 bis 15 eingestellt wird.
- 15           22.    Verfahren nach einem der Ansprüche 14 bis 21, dadurch gekennzeichnet, dass die Schmelze nach Zugabe des depolymerisierenden Agens und vor Aufteilung in Teilströme durchmischt wird, beispielsweise mittels eines statischen Mischers und/oder
- 20           temperiert wird, bevorzugt auf Temperaturen von 240 bis 320 °C, bevorzugt 250 bis 300 °C, besonders bevorzugt 260 bis 280°C, insbesondere mittels eines Wärmetauschers, wobei weiter bevorzugt die Verweilzeit der Schmelze während der Temperierung 1 bis 30 min, bevorzugt 2 bis 20 min, besonders bevorzugt 5 bis 10 min beträgt.
- 25           23.    Verfahren nach einem der Ansprüche 14 bis 22, bei dem das depolymerisierende Agens ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Diolen, z.B. Monoethylenglykol, Diethylenglykol, Triethylenglykol, Polyethylenglykol, 1,3-Propandiol, 1,4-Butandiol, Cyclohexandimethanol, insbesondere einem für die Herstellung des ursprünglichen Polyesters verwendeten Diols entsprechenden Diol, einer Mischung verschiedener Diole, Wasser, organischen Säuren, insbesondere Milchsäure, sowie Mischungen hiervon, wobei das depolymerisierende Agens weitere Additive enthalten kann.
- 30           24.    Verfahren nach einem der Ansprüche 14 bis 23, dadurch gekennzeichnet, dass das Vermischen unter reduziertem Druck oder atmosphärischem Druck, bevorzugt unter reduziertem Druck durch Anlegen eines

Vakuums durchgeführt wird, wobei insbesondere durch das Vakuum abgezogene Brüden mittels eines Sprühkondensators ausgewaschen werden.

- 5            25.    Verfahren nach einem der Ansprüche 14 bis 24, dadurch gekennzeichnet, dass das als Produkt entnommene Polyester-Depolymerisat gereinigt wird, bevorzugt filtriert und/oder chemisch gereinigt, destilliert oder kristallisiert wird wobei partikuläre und/oder chemische Verunreinigungen abgetrennt werden.
- 10           26.    Verfahren nach einem der Ansprüche 14 bis 25, dadurch gekennzeichnet, dass das Vermischen, Aufschmelzen und das zur Reaktion bringen in inerter Atmosphäre mit einem Sauerstoffgehalt von < 5 Vol.-%, bevorzugt < 1 Vol.-%, besonders bevorzugt < 0,1 Vol.-%, insbesondere in einer Stickstoffatmosphäre durchgeführt wird.
- 15           27.    Verfahren nach einem der Ansprüche 14 bis 26, dadurch gekennzeichnet, dass das erzeugte Polyester-Depolymerisat vor Auftrennung in Teilströme zwischengelagert bzw. gesammelt wird.
28.    Verfahren nach einem der Ansprüche 14 bis 27, dadurch gekennzeichnet, dass das erzeugte Polyester-Depolymerisat filtriert wird.
- 20           29.    Verfahren nach einem der Ansprüche 14 bis 28, dadurch gekennzeichnet, dass das rPET und das depolymerisierende Agens das Diol Ethylenglykol, rPBT (Polybutylenterephthalatrezyklat) und das depolymerisierende Agens das Diol 1,4-Butylenglykol, rPTT (Polytrimethylen-terephthalatrezyklat) und das depolymerisierende Agens das Diol 1,3-Propandiol, rPBS (Polybutylensuccinatreyklat) und das depolymerisierende Agens das Diol 1,4-Butylenglykol, rPEN (Polyethylen-naphthalatrezyklat) und das depolymerisierende Agens das Diol Ethylenglykol, rPEF (Polyethylenfuranoatrezyklat) und das depolymerisierende Agens das Diol Ethylenglykol oder das Polyesterrezyklat rPLA und das depolymerisierende Agens Wasser und/oder Milchsäure ist.
- 25

30. Verfahren nach einem der Ansprüche 14 bis 29, dadurch gekennzeichnet, dass das Polyesterrezyklat in Form von Granulat und/oder Flakes und/oder zerkleinertes rPET aufgegeben wird.
- 5 31. Verfahren nach einem der Ansprüche 14 bis 30, dadurch gekennzeichnet, dass es kontinuierlich oder chargenweise betrieben wird.
32. Vorrichtung (1) zur Herstellung von Polyestern, umfassend nacheinander geschaltet eine Vorrichtung zur Herstellung eines Polyester-Depolymerisats nach einem der Ansprüche 1 bis 13 sowie mindestens eine Polykondensationsstufe zur Erzeugung eines Polyesters.
- 10 33. Vorrichtung nach vorhergehendem Anspruch, dadurch gekennzeichnet, dass die mindestens eine Polykondensationsstufe
- einen oder mehrere Fallfilmreaktoren oder Vorpolymerisatoren,
- einen oder mehrere Scheibenreaktoren oder Endpolymerisatoren sowie
- 15 optional eine oder mehrere Vorrichtungen zur Durchführung einer Festphasennachkondensation
- umfasst.
- 20 34. Verfahren zur Herstellung von Polyestern, bei dem mittels eines Verfahrens nach einem der Ansprüche 14 bis 31 ein Polyester-Depolymerisat hergestellt wird und dieses nachfolgend zum Polyester polymerisiert wird.

1/5

Fig. 1

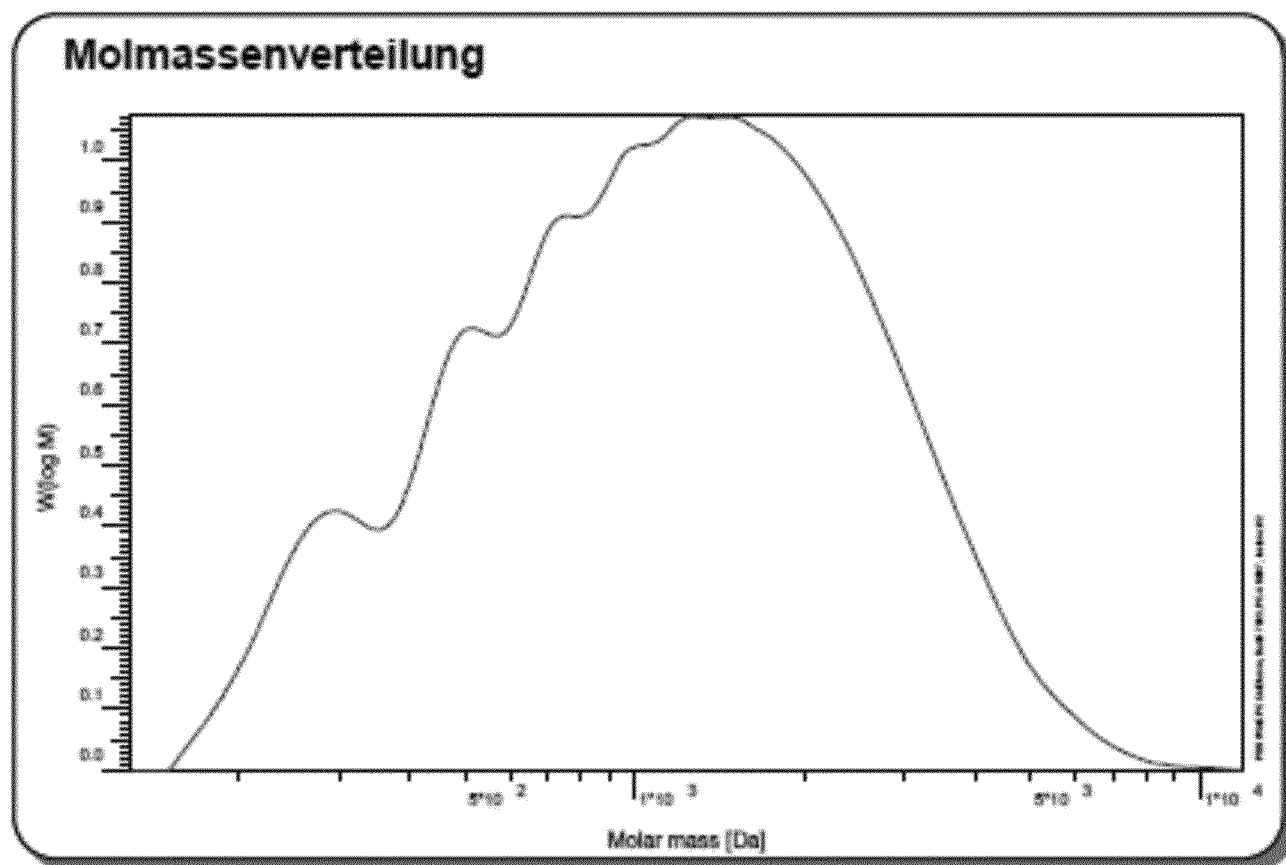


Fig. 2

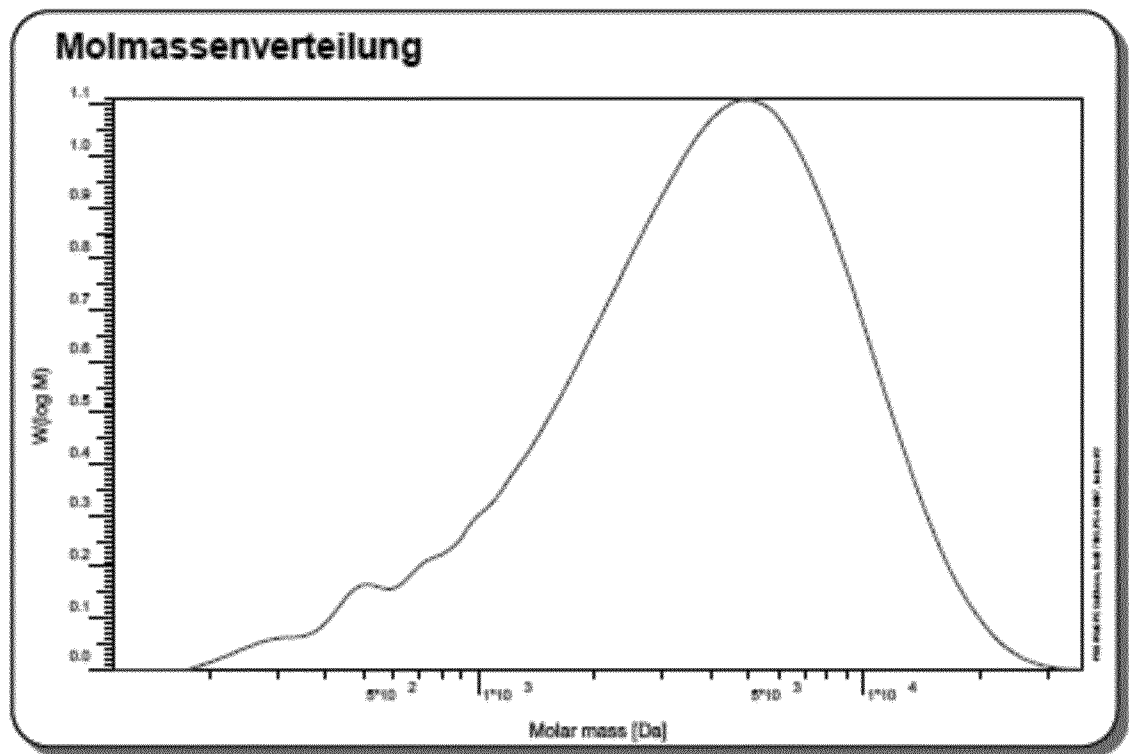


Fig. 3

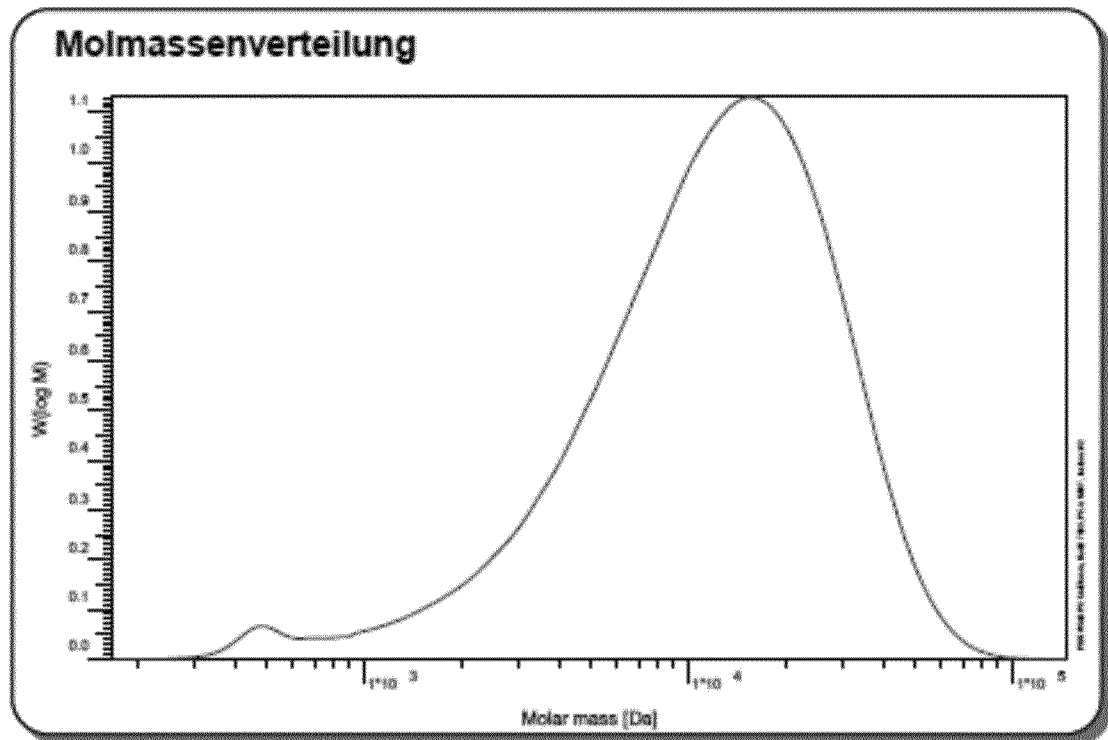


Fig. 4

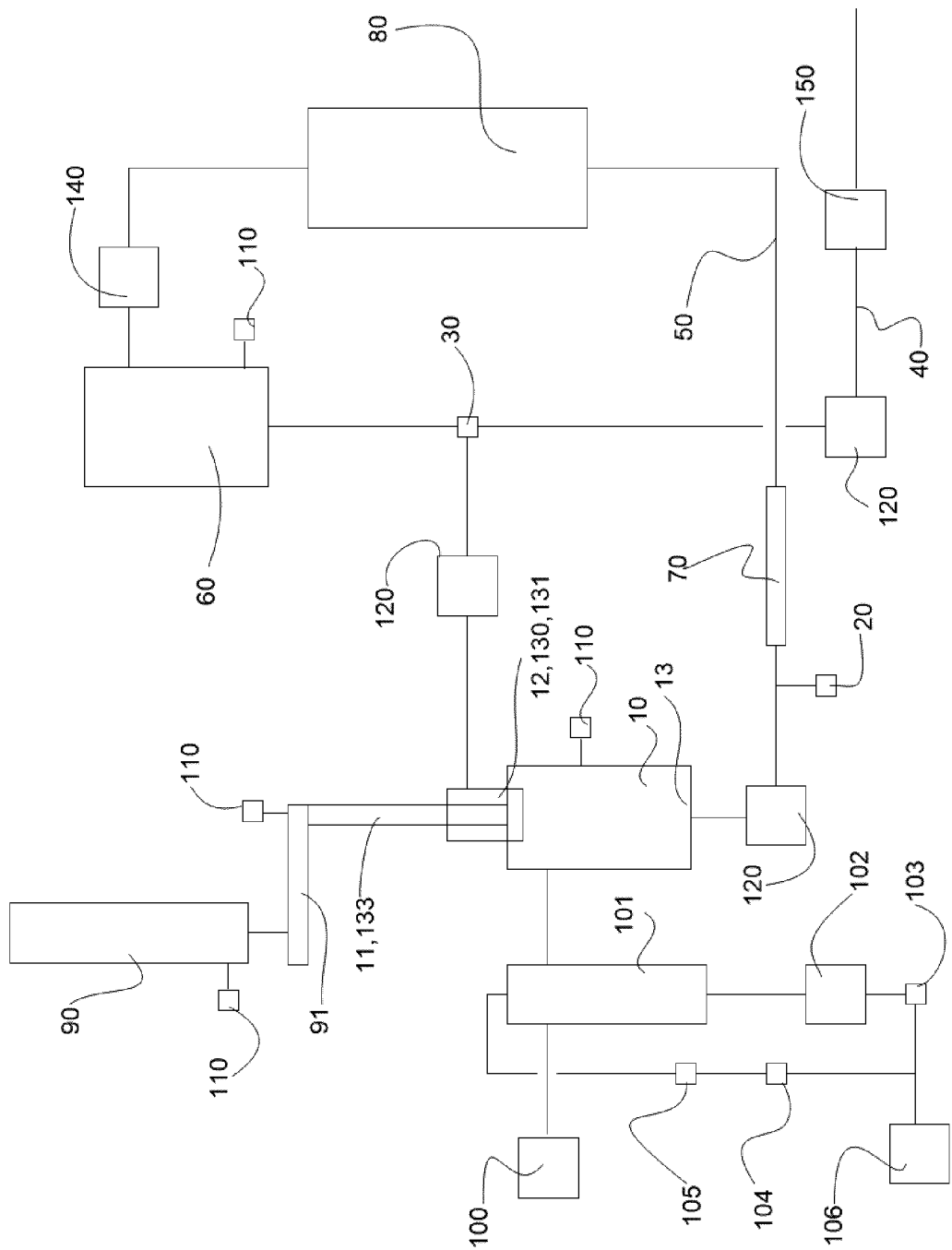


Fig. 5

