



H&S Anlagentechnik GmbH

**Reaktor zur Umwandlung von Weichschaum-Abfällen in ein  
Polyol zum Wiedereinsatz in der Blockweichschaumherstellung  
– 700 l Technikumsreaktor -**

Abschlussbericht über ein Entwicklungsprojekt,  
gefördert unter 29395-21/2 von der  
Deutschen Bundesstiftung Umwelt

von

Dr. Stanislav Fulev, Dipl.-Ing. Thorsten Menkens

**August 2012**

## Inhaltsverzeichnis

	Seite
0. Verzeichnis von Abbildungen, Tabellen	3
0. Verzeichnis von Abkürzungen	4
1. Zusammenfassung	5
2. Einleitung	6
2.1. Aktuelles Umweltproblem	7
2.1. Zielsetzung	7
2.3. Aufgabenstellung	8
2.4. Stand der Technik	8
3. Ergebnisbericht	10
3.1. Bisherige Arbeiten	10
3.2. Versuchsreihe mit Erhöhung des Anteils an PS	13
3.3. Versuchsreihe mit Erhöhung des Anteils an WSP	14
3.4. Herstellung von Becherschäumen	16
3.5. Reproduzierbarkeit des Verfahrens	18
3.6. Re-Recycling von PUR-WS	19
3.7. Entwicklung und Konstruktion des Technikumsreaktors	21
3.7.1. Förderung der PUR-BWS-Flocken in dem Reaktor	23
3.7.2. Reaktor	23
3.8. Diskussion der Ergebnisse	24
3.9. Ökologische, technische und ökonomische Bewertung	26
3.10. Verbreitung der Vorhabensergebnisse	26
4. Fazit	27
5. Literaturverzeichnis	28

## Anhänge

Anhang 1: Zeichnung des Silos für PUR-Flocken und der Förderschnecke	29
Anhang 2: Zeichnung des 700l- Reaktors	30

**Projektkennblatt**  
der  
**Deutschen Bundesstiftung Umwelt**



Az	<b>29395</b>	Referat	<b>21/2</b>	Fördersumme	<b>124.000,- €</b>
----	--------------	---------	-------------	-------------	--------------------

**Antragstitel**      **Reaktor zur Umwandlung von Weichschaum-Abfällen in ein Polyol zum Wiedereinsatz in der Blockweichschaumherstellung – 700 I Technikumsreaktor**

**Stichworte**      Recycling, chemisches Verfahren, Blockweichschaum

Laufzeit	Projektbeginn	Projektende	Projektphase(n)
<b>15 Monate</b>	<b>Juni 2011</b>	<b>August 2012</b>	

Zwischenberichte      Vom 24.01.2012

<b>Bewilligungsempfänger</b>	H&S Anlagentechnik	Tel	04271 / 1011
	Sandstr. 19	Fax	04271 / 2576
	27232 Sulingen	Projektleitung	
	info@hs-anlagentechnik.de	T. Menkens	
		Bearbeiter	
		T. Menkens und Dr. Dipl.-Ing. Stanislav Fulev	

**Kooperationspartner**

### ***Zielsetzung und Anlaß des Vorhabens***

Dieses Vorhaben zielt auf ein neues Verfahren zur Herstellung von Recyclingpolyolen aus Polyurethan-Standardblockschaumstoffen (PUR-BWS), die wieder zur Herstellung von PUR-BWS eingesetzt werden können, ohne dass dabei die Eigenschaften der Produkte nachteilig verändert werden. Das Vorhaben betrifft demzufolge die Übertragung der im Kolbenmaßstab und in der Laboranlage (90 l) gewonnenen Ergebnisse eines neuartigen Verfahrens auf eine für den Prozess geeignete Technikumsanlage (700l), die zur Durchführung des Verfahrens gebaut werden musste.

Bei der Herstellung von Polyurethan-Weichschaum fällt eine Abfallmenge von ca. 15% an. Nur bezogen auf Deutschland, ca. 200.000 t/a beträgt diese ca. 30.000 t/a. Der Einsatz des Recyclatpolyoles zur Herstellung des gleichen Produktes, ohne Qualitätsverlust, ist bis zu 20% möglich. Damit ergibt sich eine Einsparung von originären Polyolen in einer Menge von ca. 10.000 t/a. Zusätzlich sind keine „Luftransporte“ von Weichschaumabfall mehr nötig.

### ***Darstellung der Arbeitsschritte und der angewandten Methoden***

Der Recyclingprozess wurde durch die Verwendung von Dicarbonsäuren oder deren Derivate realisiert. Um die Umsetzung des Recyclatpolyol zu beweisen wurden folgende Entwicklungsschritte durchgeführt:

- Durchführung von Untersuchungen an Laborreaktoren (90l) unterschiedlicher Größe zur Ermittlung von Verfahrensparametern zur optimalen Durchführung der Reaktion,
- Untersuchungen (im Laborreaktor) zur Festlegung geeigneter Konstruktionsmerkmale und der erforderlichen Einbauten zur Erzielung kurzer Reaktionszeiten,
- Entwicklung eines Technikumsreaktors (700l) auf der Grundlage der Ergebnisse im Laborreaktor (90l),
- Entwicklung der Verfahrenstechnik für die Umsetzungen in größeren Anlagen, insbesondere die Dosiertechnik, Aufbereitung und Konfektionierung,
- Durchführung einer Versuchskleinserie mit ausgewählten Formulierungen zur Feststellung der Reproduzierbarkeit des Verfahrens und der Produkte.

## **Ergebnisse und Diskussion**

Es wurde systematisch der Anteil an Dicarbonsäuren und an Katalysator (Wasserstoffperoxid) untersucht. Um die Reproduzierbarkeit des Verfahrens zu testen, wurden auch 5 Versuche in der 380 l Technikumsanlage durchgeführt. Es wurde ermittelt, dass die chemischen und physikalischen Parameter des Polyols wie OH-Zahl und Viskosität innerhalb des Toleranzbereichs bleiben.

Im Verlauf des Projekts wurde die Frage nach dem Re-Recycling des PUR-BWS gestellt. Diese einfache Frage wurde bisher in der Literatur oder Patentschriften nicht diskutiert. Für die Hersteller von PUR-BWS ist nicht nur der erste Recyclingdurchgang von entscheidender Bedeutung, sondern der erhaltene Schaumstoff muss noch mehrere Male ohne Qualitätsverlust umgewandelt werden können. Diesbezüglich wurden Re-Recyclingtests im Labor sowie in der Produktion (je 400 kg) durchgeführt. Es wurde ermittelt, dass die chemischen und physikalischen Parameter des Polyols wie OH-Zahl und Viskosität innerhalb des Toleranzbereichs bleiben.

Es wurde erfolgreich ein chemisches Verfahren optimiert, eine Verfahrenstechnologie und eine Anlage zur Herstellung von Recyclatpolyolen aus PUR-BWS auf der Basis von Polyether entwickelt. Damit wurde ein Verfahrens- und Anlagenkonzept für eine Industrieanlage einschließlich der Förderung der PUR-BWS-Flocken erfolgreich entwickelt. Innerhalb des Gesamtkonzepts mussten einige Verfahrensbestandteile völlig neu erarbeitet werden. Es ergaben sich überraschende Lösungen, die bei Beginn des Vorhabens nicht erkennbar waren. Hierbei handelt es sich insbesondere um:

- die Chemie des Verfahrens: Die Entwicklung wurde in der vorgegebenen Richtung begonnen und erfolgreich ein Recyclatpolyol mit einer stabilen Dispersion von Polyurethan- und Oligoharnstoffteilchen durch Umsetzung der PUR-BWS mit Säure entwickelt. Die Entwicklung auf dem Markt stellte jedoch neue Forderungen an die Polyole, so dass ein völlig neues Verfahren entwickelt wurde.
- das Verfahren selbst: Es zeigte sich überraschend, dass eine relativ niedrige Reaktionstemperatur von 240°C erforderlich ist und dass zwar speziell entwickelte, jedoch den Standardrühraggregaten nahe kommende Rührvorrichtungen besser geeignet sind.
- Die Anlage: An der Anlage sind die Dosier- und Rührsysteme für diese Verfahrensweise speziell entwickelt und erprobt worden.

Bei dem Gesamtverfahren mit den beschriebenen neuartigen Lösungen auf dem Stand eines 700l-Reaktors ist eine Übertragung auf einen Industriereaktor (7 m<sup>3</sup>-Reaktor) ohne weitere Veränderungen möglich, da die Übertragung vom 90l-Laborreaktor auf den 700l-Reaktor ebenso möglich war, ohne dass gravierende neue Probleme auftraten.

Die Ökonomie des Verfahrens gestaltet sich ausgesprochen positiv, da die Herstellungskosten für die Polyolphase bei einem 7 m<sup>3</sup>-Reaktor (d. h. einer Jahresproduktion im 3-Schicht-Betrieb von ca. 2.500 t) auf ca. 1.100 €/t berechnet wurden. PUR-Weichschaumstoff-Polyether kosten nach Angaben von PUR-Herstellern derzeit im Durchschnitt 1.800 €/t.

Durch die Möglichkeit, die Umsetzung in relativ kurzer Zeit bei relativ niedriger Temperatur durchführen zu können – so dauert ein Ansatz im 700l-Reaktor vom Beginn der Dosierung über die Aufheiz- und Kühlphase insgesamt ca. 7 Stunden – weist dieses Verfahren eine hohe Energieeffizienz auf. Damit wurde auch ein unter ökologischen Gesichtspunkten vorteilhaftes Verfahren entwickelt.

## **Öffentlichkeitsarbeit und Präsentation**

Nach Abschluss der Prüfung der Ergebnisse des Vorhabens auf Schutzrechtsfähigkeit wird zunächst überlegt, ein Schutzrecht oder ein Bündel von Schutzrechten anzumelden. Vor der Anmeldung der Schutzrechte ist keine weitere Verbreitung der Ergebnisse vorgesehen, um die Anmeldetätigkeit und die Neuheit nicht zu gefährden. Danach werden Ergebnisse auch in nationalen und internationalen Publikationen veröffentlicht. Veröffentlichungen sind erst für 2013 vorgesehen.

## **Fazit**

Es war möglich, PUR-BWS wieder in Produkte zu überführen, die für die ursprüngliche Anwendung geeignet sind. Hierbei wurde ein völlig neuer Ansatz verfolgt, der zur Entwicklung einer neuen Prozesstechnologie führte. Die Technologie ist auf Standard PUR-BWS ausgelegt. Standard PUR-BWS sind ca. 60 % aller weltweit hergestellten PUR-BWS. Die Umwandlung von hochelastischen PUR-BWS (PUR-HRWS) ist nach dieser Technologie nicht möglich.

Um hochelastische PUR-BWS (PUR-HRWS) umzuwandeln, braucht man ein neues Konzept und muss ein neues Verfahren entwickeln.

## Verzeichnis der Abbildungen, Tabellen, Abkürzungen

<u>Abbildungen:</u>	Seite
<i>Abbildung 1: Laborreaktor 90 l.</i>	12
<i>Abbildung 2: Untersuchung des Einflusses des PS-Anteils (10 bis 20 Gew.-%) auf Stabilität und Viskosität des Recyclatpolyols.</i>	13
<i>Abbildung 3: Untersuchung des Einflusses des WSP-Anteils (1,0 bis 3,0 Gew.-%) auf Stabilität und Viskosität.</i>	14
<i>Abbildung 4: Untersuchung des Einflusses des WSP-Anteils (1,0 bis 3,0 Gew.-%) bei 11% PSA auf Stabilität und Viskosität.</i>	15
<i>Abbildung 5: Recycling-Polyol in der A-Komponente</i>	17
<i>Abbildung 6: Technikumsreaktor 380 l</i>	18
<i>Abbildung 7: Re-Recycling von PUR-BWS</i>	19
<i>Abbildung 8: Physikalische und mechanische Eigenschaften von 20-fach re- recyceltem PU-Weichschaumstoff.</i>	20
<i>Abbildung 9: Aus PU-Schaumstoff mit 20 % recyceltem Polyol hergestellte Matratze.</i>	20
<i>Abbildung 10: Fördereinheit</i>	21
<i>Abbildung 11: Reaktor 700 l</i>	22
<u>Tabellen:</u>	
<i>Tabelle 1: Formulierung der PUR-Becherschäume</i>	17
<i>Tabelle 2: Typische Eigenschaften des Schaums (RG 23)</i>	18
<i>Tabelle 3: Versuche im 700l-Reaktor mit Formulierung WSA181</i>	24

## Verzeichnis von Abkürzungen

BWS	Blockweichschaumstoff
DEG	Diethylenglykol
DPG	Dipropylenglykol
DVR	Druckverformungsrest
MDA	Methyldiamin
MDI	Methylendiphenyldiisocyanat
OH-Nr.	Hydroxylzahl
PEG	Polyethylenglykol
PPG	Polypropylenglykol
PS	Phthalsäure
PUR	Polyurethan
PUR-BWS	Polyurethan-Blockweichschaumstoff
PUR-HRWS	“high resilience“ Polyurethan-Blockweichschaumstoff
RG	Raumgewicht
SAN	Styren-Acrylnitril-Copolymer
TASi	Technische Anleitung Siedlungsabfall
TDA	Toluoldiamin
TDI	Toluol-2,4-diisocyanat
VOC	Test auf leichtflüchtige Verbindungen
WSA	Formulierungsbezeichnung
WSP	Wasserstoffperoxid

## 1. Zusammenfassung

Es wurde erfolgreich eine Verfahrenstechnologie und eine Technikumsanlage zur Herstellung von Recyclatpolyolen aus PUR-Standard-Blockweichschaumstoffen entwickelt. Dieses Gesamtverfahren besteht aus folgenden drei Komponenten:

- Umsetzungschemie: Verwendung einer speziellen Säure in Kombination mit einem Katalysator zur Herstellung eines Polyols einschließlich der Additive der A-Komponente. Das Polyol hat keine leicht flüchtigen Bestandteile;
- Verfahrenstechnik: der Prozess wird in Rührreaktoren mit einer speziellen Konstruktion der Röhreinrichtungen und der Dosierung (Förderschnecke) so durchgeführt, dass die Dispersion stabil bleibt;
- Reaktor: Ein modifizierter Rührreaktor mit einer angepassten Dosiervorrichtung für Feststoffe und Flüssigkeiten, einer speziellen Rührwerkskonstruktion und einer Ablassvorrichtung zur optimalen Durchführung des Verfahrens

Damit wurde ein Verfahrens- und Anlagenkonzept für eine Gesamtanlage einschließlich der Vorbehandlung der PUR-BWS-Flocken entwickelt. Dank der neu entwickelten Technikumsanlage und der Verfahrenstechnologie wurde weltweit zum ersten Mal ein Re-Recycling von PUR-BWS erfolgreich durchgeführt.

Die Ökonomie des Verfahrens gestaltet sich ausgesprochen positiv, da die Herstellungskosten für die Herstellung des Recyclatpolyols in einem 7m<sup>3</sup>-Reaktor (d. h. eine Jahresproduktion im 3-Schicht-Betrieb von ca. 2.500 t) ca. 1,10 €/t betragen. PUR-Weichschaumstoff-Polyether kosten nach Angaben der PUR-Hersteller derzeit im Durchschnitt 1.80 €/t. Der Preisunterschied stellt eine Ersparnis von ca. 40 % dar.

Die Ökologie der entwickelten Verfahren gestaltet sich insgesamt positiv, da

- kein Weichschaumabfall durch Wiedereinsatz des Recyclates in das gleiche Produkt entsteht, somit wird die Abfallmenge in einer Größenordnung von ca. 30.000 t/a allein in Deutschland reduziert.
- der Wiedereinsatz des Recyclatpolyols zur Herstellung des gleichen Produktes, ohne Qualitätsverlust, ist bis zu 20% möglich ist. Damit ergibt sich eine Einsparung von originären Polyolen in einer Menge von ca. 10.000 t/a (Deutschland).
- keine Abfallprodukte entstehen, außer aus Verunreinigungen der Schaumstoffe (Feuchtigkeit),
- die aus Recyclatpolyol hergestellten PUR-BWS im VOC-Test unauffällig sind.
- durch die schnelle Umsetzung bei relativ niedriger Temperatur weniger Energie als zur Herstellung der primären Polyetheralkohole oder der A-Komponenten aufgewendet werden muss.

Dank der in Kooperation mit einem PUR-Verarbeiter durchgeführten Untersuchungen wurde zum ersten Mal weltweit ein Industrieverfahren zum Recycling von PUR-BWS entwickelt, ebenso wurde weltweit die erste Industrieanlage (7 m<sup>3</sup>) für die

Umwandlung von Weichschaum-Abfällen in ein Polyol zum Wiedereinsatz in der Blockweichschaumherstellung konzipiert.

## 1. Einleitung

Gegenwärtig werden weltweit ca. 10 Mio. t Polyurethane (PUR) hergestellt, davon entfallen weltweit ca. 53 % auf Weichschaumstoffe. Etwa 3,6 Mio. t werden in Form von Blockweichschaumstoffen (BWS) produziert. Die klassische Herstellung von PUR-WS im Block ist ein kontinuierliches Verfahren mit hoher Produktivität. Die erzeugten Blöcke sind bis zu 220 cm breit, bis 180 cm hoch und beliebig lang. Das reaktionsfähige Gemisch wird aus Polyol, Wasser, Additiven, Treibmittel und TDI (oder MDI) als Isocyanat erst im Mischkopf hergestellt und dann auf einem mit Papierbahnen ausgelegtem Band verteilt. Der aufschäumende Block wird durch einen Tunnel befördert. Moderne Blockschaumstoffanlagen haben Austragsmengen von bis zu 500 kg/min. Das sind bei einer Rohdichte von  $30 \text{ kg/m}^3$  immerhin  $> 15 \text{ m}^3/\text{min}$  Schaumstoff! Rezepturwechsel dauern automatisiert nur Sekunden. Die Rezepturwechsel betreffen den Isocyanatindex (Härte, elastisches Verhalten), die Rohdichte, evtl. Farben und die Zellstruktur.

Die Blöcke werden auf das gewünschte Maß abgelängt und durch mechanisches Bearbeiten (sägen, stanzen, fräsen, schälen) konfektioniert. Dabei entstehen bedeutende Mengen Abfall (ca. 15 % Verschnitt !!!). Bei einer Produktion von z.B. 100.000 t/a muß man also mit ca. 15.000 t/a PUR-WS Abfällen rechnen. Bisherige Verwendungsmöglichkeiten, z. B. das sog. Rebounding (Zusammenkleben von Flocken mittels Präpolymeren) oder als Teppichrückenbeschichtung (carpetbacking) in den USA, sind durch Veränderungen im Konsumentenverhalten bzw. durch neue gesetzliche Regelungen im ursprünglichen Maße nicht mehr möglich.

Es wird folglich durch einen Prozess, bei dem ein sehr hochwertiges Produkt mit einer hohen Wertschöpfungsrate produziert wird, eine große Menge an Abfall erzeugt, dessen Verwertung durch diese Veränderungen und neuen Regelungen drastisch eingeschränkt ist. In Deutschland werden ca. 200.000 t/a, in Europa ca. 700.000 t/a und in den USA ca. 650.000 t/a hergestellt. Dadurch fällt bei den Herstellern allein in Deutschland eine Menge von ca. 30.000 t/a Standard BWS-Abfall an. Das Problem für die Umwelt besteht in der Belastung mit einem Abfallstoff, der ein Gefährdungspotential darstellt und der nicht deponiert werden kann. Als Entsorgungsmöglichkeit verbleibt nur die Verbrennung. Von den Abfallproduzenten muss dann jedoch der BWS zu den Verbrennungsanlagen transportiert werden, was bei der extrem niedrigen Dichte trotz Verpressen zu einer niedrigen Auslastung der Tonnage beim Transport führt.

Um diese Abfälle wieder zu nutzen, versuchen fast alle Hersteller und viele Wissenschaftler seit Jahren einen geeigneten Recyclingprozess zu entwickeln, bis jetzt allerdings ohne technischen oder wirtschaftlichen Erfolg.

## 1.1. Aktuelles Umweltproblem

Das Problem für die Umwelt besteht in der Belastung mit einem Abfallstoff, der ein Gefährdungspotential darstellt und der nicht deponiert werden kann. Als Entsorgungsmöglichkeit verbleibt nur die Verbrennung. Von den Abfallproduzenten muss der BWS außerdem zu den Verbrennungsanlagen transportiert werden. Bei der o. g. Abfallmenge von ca. 30.000 t/a und unter der Annahme, daß das Raumgewicht der Fracht ca. 100 kg/m<sup>3</sup> beträgt ergibt sich ein Bedarf von ca. 3.000 LKW-Transporten pro Jahr.

## 1.2. Zielsetzung

Es soll ein Verfahren zur Herstellung von stabilen isocyanatreaktiven Polyoldispersionen durch chemischen Abbau von Polyurethanabfällen entwickelt werden, bei dem insbesondere Recyclatpolyole entstehen sollen, die nur eine sehr geringe Menge an freien aromatischen Aminen und nicht umgesetzten Glykolen enthalten, so daß die Recyclatpolyole sehr viel niedrigere Hydroxylzahlen aufweisen als bislang herstellbare Recyclat-Polyole.

Als Lösung des Problems wird vorgeschlagen, ein Verfahren zur Herstellung eines neuen, stabilen Vorprodukts durch Solvolyse der PUR-BWS-Abfälle sowie eine Anlage zur Durchführung des Verfahrens zu entwickeln und gemeinsam mit den BWS-Herstellern die erzeugten neuen Solvolyseprodukte so zu standardisieren, dass aus unterschiedlichen Formulierungsvarianten immer ein gleichartiges Solvolysat gewonnen wird. Ziel ist dabei, das BWS-Solvolysat derart herzustellen, dass ein direkter Produktkreislauf in der Produktion der PUR-BWS möglich wird. Damit sollen einerseits entstehende Abfälle im Sinne des produktionsintegrierten Umweltschutzes am Entstehungsort verwertet und direkt wieder in die Produktion eingeführt werden und andererseits die Kosten für Entsorgung sowie für neue Rohstoffe reduziert werden.

Das angestrebte Verfahren soll darin bestehen

- die entstehenden Abfälle am Produktionsort chemisch mit einem speziellen Polyolgemisch und ggf. einem oder mehreren Säuren umzusetzen,
- durch diese Solvolyse ein standardisierungsfähiges Solvolysat zu erhalten,
- eine Anlage zu entwickeln, mit der das Verfahren unter Berücksichtigung der Mengenströme im jeweiligen Produktionszyklus durchgeführt werden kann und
- Formulierungen für BWS zu entwickeln, in denen bis zu 20 Gew.-% des Solvolysats ohne Verschlechterung der Eigenschaften eingesetzt werden können.

### 1.3. Aufgabenstellung

Die vorgesehene Entwicklung beinhaltet insbesondere anwendungsbezogene Untersuchungen der Laborprodukte und -verfahren mit dem Ziel einer Maßstabsvergrößerung sowie die Untersuchung der Möglichkeiten der Entwicklung und des Baus einer geeigneten Technikumsanlage (700 l) zur direkten Rückführung der PUR-Blockweichschaumstoffe beim jeweiligen Produzenten der Reststoffe. Diese Aufgaben können folgendermaßen charakterisiert werden:

- Durchführung von Untersuchungen an den Laborreaktoren unterschiedlicher Größe (90 und 380 l) zur Ermittlung von Verfahrensparametern zur optimalen Durchführung der Reaktion,
- Untersuchungen im Laborreaktor zur Festlegung geeigneter Konstruktionsmerkmale und der erforderlichen Einbauten zur Erzielung kurzer Reaktionszeiten,
- Entwicklung eines Technikumsreaktors (700 l) auf der Grundlage der Ergebnisse in den Laborreaktoren (90 und 380 l),
- Entwicklung der Verfahrenstechnik für die Umsetzungen in größeren Anlagen, insbesondere die Dosiertechnik, Aufbereitung und Konfektionierung,
- Durchführung einer Versuchskleinserie mit drei ausgewählten Formulierungen zur Feststellung der Reproduzierbarkeit des Verfahrens und der Produkte.

Zur Erreichung des Ziels wurden die Eigenschaften der Solvolysate folgendermaßen festgelegt:

Hydroxylzahl	40 bis 50 mg KOH/g
Aminzahl	unter 10 mg KOH/g
Viskosität	unter 8.000 mPas (25°C)
Säurezahl	unter 2 mg KOH/g

### 1.4. Stand der Technik

Polyurethane können durch Solvolyse gespalten und damit in eine lösliche Form gebracht werden. Nahezu alle chemischen Recyclingverfahren für Polyurethane (PUR) nutzen solche Reaktionen, z. B. Glykolyse, Hydrolyse, Acidolyse oder Aminolyse, wobei eine Vielzahl von Verfahrensvarianten entwickelt wurden.

Als Solvolyse-Verfahren [1] sind z. B. bekannt geworden:

- Die Solvolyse in Gegenwart von H-aktiven Verbindungen ist die allgemeinere Form der Glykolyse und wird in den Literaturnachweisen [2] und [3] bei Temperaturen oberhalb von 250°C beschrieben.
- Die Lösung von Polyurethanabfällen in Diolen, Fällung der Amine durch halogenierte Ester der Phosphorsäure, Abtrennung der Aminsalze und Umsetzung mit Isocyanaten wird in [4] gelehrt.
- Die Glykolyse mit anschließender Umsetzung der Amine mittels Glycidethern wird von Neiss, Möckel und Weissflog beschrieben [5]. Dieses Verfahren nutzt die Reaktion der Amine mit Oxiranen zur Herstellung von Hydroxylaminen nach Abschluss der Glykolyse-Reaktion.
- Als wirksame Katalysatoren bei der Glykolyse wurden die typischen Umesterungskatalysatoren, z. B. Aminoalkohole, Metallcarboxylate, -hydroxide- und -alkoxide sowie Lewis-Säuren gefunden [6].

Bei allen Glykolyseverfahren, die entweder nur Polyurethane oder deren Gemische mit Polyamiden und/oder Polyester als Rohstoff verwenden, werden niedermolekulare Glykole verwendet, in der Regel Diethylenglykol oder Dipropylenglykol. Diese Stoffe führen bei der Herstellung von Polyurethanen mit Polyisocyanaten zur Bildung einer ausgeprägten Hartsegmentphase, die bei hohem Anteil an Glykolen, z. B. über 40 Gew.-% im Gemisch, nur noch zu hartem PUR führen kann. Damit ist eine erneute Herstellung von weichelastischen PUR *nicht* mehr möglich.

Alle bekannten Glykolyseverfahren sind darin nachteilig, dass alle bekannten Recyclatpolyole eine Hydroxylzahl über 100 mgKOH/g aufweisen, die zur Herstellung von PUR-Weichschaumstoffen nicht geeignet ist.

Bei der Aminolyse von Polyurethanen läuft eine schnelle Reaktion bei vergleichsweise niedriger Temperatur ab und im Ergebnis dieser Umsetzung entstehen zwei Phasen im Reaktionsgemisch – die niedrigviskose Polyolphase und die harte Oligoharnstoffphase. Die Polyolphase kann mit einem Di- und/oder Polyisocyanat direkt wieder zu einem dem ursprünglichen Polyurethan sehr ähnlichen Produkt umgesetzt werden. Wird z. B. bei der Spaltung ein Polyurethan-Kaltformweichschaumstoff und Dipropylentriamin eingesetzt, so kann durch einfache Umsetzung die erhaltene Polyolphase mit Wasser und einem Polyarylpolyisocyanat wieder ein Kaltformweichschaumstoff hergestellt werden. Die untere Phase (ca. 40 %) ist unbrauchbar.

Bei der Acidolyse von Polyurethanen werden Dicarbonsäuren oder deren Derivate benutzt. Als Abbaumittel für PUR sind cyclische Dicarbonsäureanhydride und/oder Dicarbonsäuren und/oder deren Derivate geeignet.

Bei dem Zerfall des PUR bilden sich die dem verwendeten aromatischen Isocyanat zugrundeliegenden aromatischen Amine. Es wurde untersucht [7], ob diese aromatischen Amine durch gleiche Dicarbonsäureanhydride angreifbar sind. Dicarbonsäureanhydride reagieren selektiv mit den aromatischen Aminen, wie Toluoldiamin (TDA) und Methyldiamin (MDA) und sind in der Lage, diese primären aromatischen Amine chemisch zu binden.

Die Herstellung von Weichschaum Recyclatpolyolen durch Acidolyse von Polyurethan-abfällen ist möglich [8]. Das Verfahren wird mit cyclischen Dicarbonsäureanhydriden aus der Gruppe Bernsteinsäureanhydride, Glutarsäureanhydride, Äpfelsäureanhydride, Phthalsäureanhydride, dihalogenierte Phthalsäureanhydride, tetrahalogenierte Phthalsäureanhydride und Diels-Alder-Addukte von Maleinsäureanhydrid und/oder den diesen Anhydriden zugrundeliegenden Dicarbonsäuren und/oder deren Derivaten in Gegenwart von Polyetherolen mit einer Molmasse von 500 bis 6.000 g/Mol und einer Hydroxylfunktionalität von 2 bis 5 bei einer Temperatur von 140 bis 250°C durchgeführt, wobei die Polyetherole vor oder während der Abbaureaktion mit kohlenstoffungesättigten, carbonylgruppenhaltigen Monomeren einer radikalischen Pfropfungsreaktion unterzogen werden.

Die dort beschriebenen Beispiele führen zu einer isocyanatreaktiven Polyoldispersion. Sie weisen eine relativ niedrige Hydroxylzahl und eine Säurezahl von > 5 mgKOH/g auf. Eine Säurezahl über ca. 2 mgKOH/g führt zur Blockierung der für die Polyurethanherstellung benötigten Amin-Blaskatalysatoren. Außerdem sind die dort beschriebenen Recyclatpolyole wegen der sehr niedrigen Hydroxylzahlen kaum reaktionsfähig.

Der Erreicher entwickelt einen Prozess, der als eine kombinierte Polyolyse/Acydolyse beschrieben werden kann. Die entstehenden Recyclatpolyole enthalten ca. 42 % PUR-Abfall. Sie sind mittelbraun gefärbt und haben keinen Geruch.

Um ein besseres Verhältnis zwischen Hydroxylzahl und Viskosität zu erreichen und eine größere Menge von Polyurethan-Weichschaumstoff in der Umsetzung zu verwenden, ist es nötig, dass weitere Untersuchungen mit verschiedenen Polyolen und Dicarbonsäuren durchgeführt werden.

## **2. Ergebnisbericht**

### **2.1. Bisherige Arbeiten**

PUR-Standardblockweichschäume stellen über 60% der gesamten PUR-WS Produktion (Deutschland und weltweit) dar. Es ist damit zu rechnen, dass die größte

Menge der Abfälle bei PUR-Standardblockweichschäumen entstehen. Man kann aus chemischen Gründen erwarten, dass diese Abfälle im Vergleich zu PUR-HRWS einfacher zu recyceln sind. Deswegen wurden die grundlegenden Untersuchungen des Polyurethanweichschaumrecyclings mit dieser Art des PUR begonnen.

Aus der allgemeinen Zielstellung wurden zunächst folgende Untersuchungen durchgeführt:

- Untersuchungen zur Durchführung der Umsetzung von PUR-Standardblockweichschaumstoffen im Glaskolben mit verschiedenen Gemischen aus Dikarbonsäuren (Bernsteinsäure, Glutarsäure, Maleinsäure, Phthalsäure u. a.) sowie deren Anhydriden und verschiedenen hochmolekularen Polyetheralkoholen.
- Untersuchungen zur Erprobung verschiedener Löse- und Reaktionstemperaturen.
- Untersuchungen zur Durchführung der Umsetzung von PUR-Standardblockweichschaumstoffen im Glaskolben mit verschiedenen radikalbildenden Katalysatoren.
- Bestimmung der charakteristischen Parameter der Recyclingpolyole durch chemische und physikalische Analyse.
- Durchführung von Probeversäumungen mit den Recyclingpolyolen im Hand-schäumversuch unter Nutzung des FOAMAT mittels Freiversäumungstechnik in Bechern von 500 ml.
- Physiko-mechanische Untersuchungen des PUR-Weichschaums (Elastizität, Druckverformungsrest, Härte usw.)
- Untersuchung des Blockweichschaums auf leicht flüchtige Bestandteile.

Die Reaktion wird in Gegenwart von Polyetherolen (im weiteren kurz Polyol genannt) mit einer Molmasse von 3.000 g/Mol und einer Hydroxylfunktionalität von 3 durchgeführt. Solche Polyetherole werden üblicherweise bei der Herstellung von Polyurethan-Weichschaumstoffen eingesetzt.

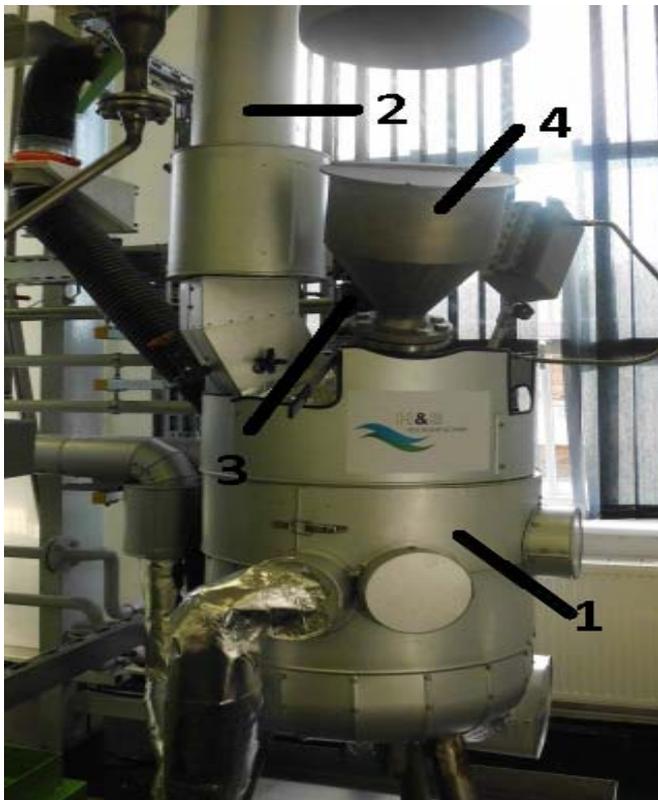
Die Spaltung der Urethangruppe wurde durch Phthalsäure durchgeführt. Um die Depolymerisation zu starten bzw. zu beschleunigen, wurde Wasserstoffperoxid (30% Lösung in Wasser) verwendet. Grundsätzlich wurde 1 Gew.-% des Gesamtansatzes an WSP zugefügt, so dass dieser wie folgt zusammengesetzt war:

Polyol	42 Gew.-%
PS	13 Gew.-%
WSP	1 Gew.-%
PUR-BWS	44 Gew.-%

Das Produkt wurde in Zusammenarbeit mit einem großen PUR-WS Hersteller getestet. Um die Eigenschaften des Recyclat-Polyols zu beweisen wurden außerdem folgende Entwicklungsschritte durchgeführt:

- Untersuchungen der Umsetzung mit ausgewählten Lösemittelgemischen in einer Laboranlage (90 l – *Abbildung 1*) zur Bestimmung der wesentlichen Verfahrensparameter zur Maßstabsvergrößerung,
- Untersuchungen zur Umsetzung der PUR-Standardblockweichschaumstoffe in mehreren Stufen im Laborreaktor (90 l) mit unterschiedlichen Reaktorkonfigurationen zur Ermittlung optimaler Lösebedingungen,
- Bestimmung der charakteristischen Parameter der Recyclingpolyole durch chemische und physikalische Analyse,
- Durchführung von Probeverschäumungen mit den Recyclingpolyolen unter Nutzung des FOAMAT mittels Freiverschäumungstechnik in Formen von 5 dm<sup>3</sup>.
- Physiko-mechanische Analyse,
- Um die Reproduzierbarkeit des Verfahrens zu erproben und die minimale Menge des Recyclatpolyols für einen Industrierverschäumungstest (500 kg) zu produzieren, wurden 10 Produktionsversuche in dem Laborreaktor (90 l) durchgeführt. Es wurden ca. 550 kg Recyclat-Polyol hergestellt. Mit dem Polyol (im Verhältnis Basispolyol/Recyclatpolyol = 80/20) wurden zwei Industrierverschäumungstests (PUR-Standardblockweichschäume mit einem Raumgewicht von 23 kg/m<sup>3</sup> und von 40 kg/m<sup>3</sup>) durchgeführt.

Es wurden PUR-Blockweichschäume hergestellt, ohne dass dabei die Eigenschaften der originalen Produkte nachteilig verändert werden.



*Abbildung 1. Laborreaktor 90 l*  
 1-Reaktorbehälter  
 2- Kolonne  
 3-Rührer  
 4-Zugabetrichter

Bei diesen Ansätzen wurde ein Optimum an Stabilität der dispergierten Polyolphase bei einem Verhältnis von PUR : PS wie 3,385 : 1 festgestellt. Das Produkt hat folgendes Eigenschaftsbild:

Hydroxylzahl	45 mg KOH/g
Aminzahl	6,0 mg KOH/g
Viskosität	10.000 mPa*s (25°C)
Säurezahl	< 1,5 mg KOH/g

Das Produkt weist also sehr gute chemische Eigenschaften auf.

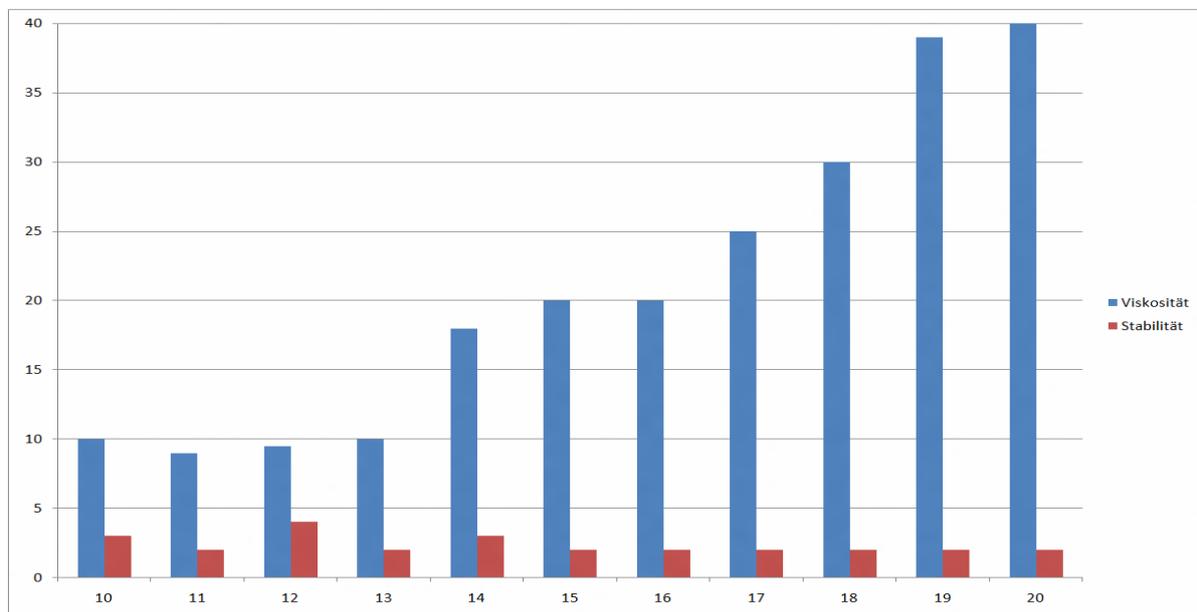
Die Temperatur der Solvolyse wurde für verschiedene Rezepturvarianten untersucht und auf 240°C festgelegt.

Um eine niedrige Viskosität zu erreichen, erfolgte die weitere Optimierung im 90 l Laborreaktor in zwei Richtungen:

- Erhöhung des Anteils an PS bis auf 20 Gew.-%
- Erhöhung des Anteils an WSP bis auf 3,0 Gew.-%

## 2.2. Versuchsreihe mit Erhöhung des Anteils an PS

Der Anteil an PS wurde systematisch zwischen 10 und 20 Gew.-% PUR-BWS variiert. Die Ergebnisse sind in *Abbildung 2* dargestellt.



*Abbildung 2: Untersuchung des Einflusses des PS-Anteils (10 bis 20 Gew.-%) auf Stabilität und Viskosität des Recyclatpolyols. Stabilität visuell bestimmt nach 60 Tagen. Angaben der Stabilität als Schulnoten (1 = homogen klar, 2 = homogen dispergiert, 5 = inhomogen)*

Wie die *Abbildung 2* zeigt, ist ein Viskositätsminimum bei 11 Gew.-% PS zu erkennen. Das Stabilitätsminimum wurde bei dieser Untersuchung bei 13 Gew.-% PS

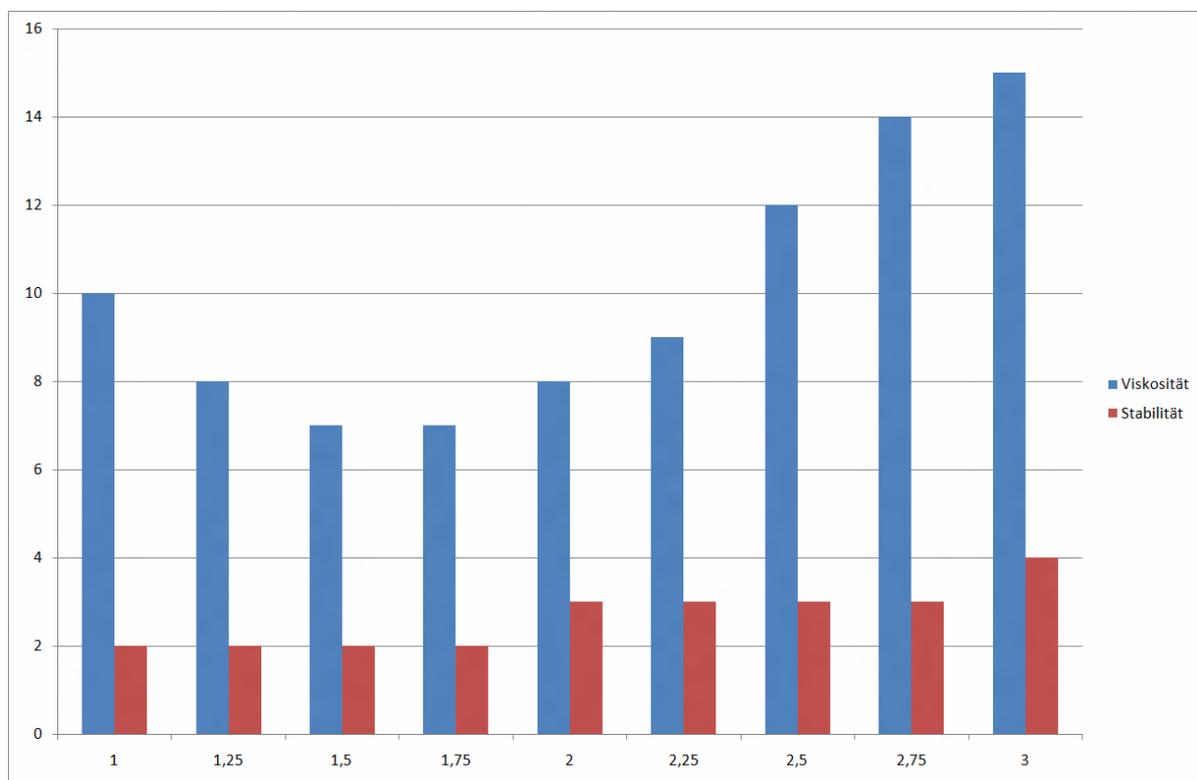
gefunden. Es war eine genauere Untersuchung dieses Bereiches bei unterschiedlichen Anteilen des Katalysators nötig.

Das schließlich optimierte Reaktionsprodukt (bei 11 Gew.-% WSA162) hatte eine Viskosität von 9.000 mPa\*s. Damit sind die Zielparameter nicht erreicht worden.

Um eine technisch geeignete Viskosität einzustellen, wurden weitere Versuche mit verschiedenen Mengen an WSP durchgeführt.

### 2.3. Versuchsreihe mit Erhöhung des Anteils an WSP

Zunächst wurde in der oben genannten Rezeptur (13 % PS) der Anteil von WSP von 1,0 auf 3,0 Gew.-% erhöht. Die Ergebnisse sind in *Abbildung 3* dargestellt.



*Abbildung 3: Untersuchung des Einflusses des WSP-Anteils (1,0 bis 3,0 Gew.-%) auf Stabilität und Viskosität. Stabilität visuell bestimmt nach 60 Tagen, Angaben der Stabilität als Schulnoten (1 = homogen klar, 2 = homogen dispergiert, 5 = inhomogen)*

In dieser Reihe wird das Optimum bei 1,5 bis 1,75 Gew.-% WSP gefunden: die Viskosität ist noch in einem vertretbaren Rahmen (7.000 mPa\*s), die Stabilität des Polyols ebenfalls (über mindestens 60 Tage). Daraus kann geschlossen werden, dass der Äquivalenzpunkt für dieses PUR-BWS-Material zwischen 1,5 und 1,75 Gew.-% WSP liegt.

Eine zweite Versuchsreihe wurde mit steigender Menge an WSP bei 11 Gew.-% PS durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Abbildung 4 dargestellt.

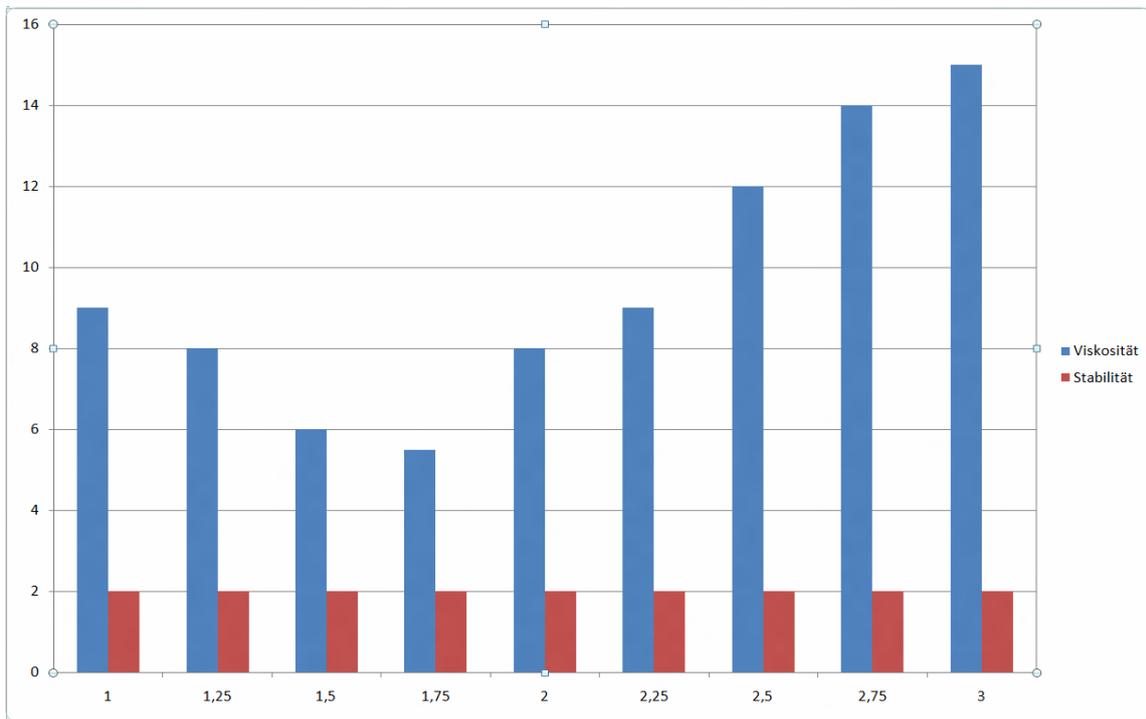


Abbildung 4: Untersuchung des Einflusses des WSP-Anteils (1,0 bis 3,0 Gew.-%) bei 11% PSA auf Stabilität und Viskosität. Stabilität visuell bestimmt nach 60 Tagen, Angaben der Stabilität als Schulnoten (1 = homogen klar, 2 = homogen dispergiert, 5 = inhomogen)

Die Ergebnisse dieser Untersuchungen zeigen, dass das Optimum der Stabilität und der Viskosität des Recyclatpolyols bei einem Gehalt von 1,75 Gew.-% WST (WSA 180) erreicht wird. Es wurde eine Viskosität von 5.500 mPa\*s erreicht.

Damit sind die Zielp Parameter erreicht.

Im Verlaufe der Untersuchungen (im Januar des Jahres 2012) wurde durch große Hersteller von PUR-BWS darauf hingewiesen, dass eine Viskosität im Bereich von 6.000 mPa\*s und darüber technisch nicht erwünscht ist. Eine Viskosität unter 6.000 mPa\*s trägt auch zu einer besseren Vermischung mit dem TDI bei der Herstellung des Blockweichschaums und somit zu einer effektiven Verschäumung bei. Deshalb wurden Versuche zur Senkung der Viskosität durchgeführt.

Von dem optimalen Versuch (WSA180) wurden zusätzlich zwei Varianten untersucht: bei der ersten Variante wurde der Polyether zu Beginn zugegeben (Variante 1), bei der zweiten Variante (Variante 2 – WSA181) wurde der Polyether in zwei Teile geteilt: 50% wurden zu Beginn zugesetzt und 50 % nach beendeter Reaktion bei ca. 150°C in das Reaktionsgemisch gegeben.

Zusätzlich wurde auch der Einfluss der Rührergeschwindigkeit untersucht.

Die Ergebnisse der beiden Varianten unterschieden sich nicht wesentlich, jedoch zeigte sich eine deutlichere Abnahme der Viskosität bei der Variante 2 (bis 4.500 mPa\*s).

Die Formulierung ist folgende:

Polyol	43,25 Gew.-%	
PS	11,00 Gew.-%	
WSP	1,75 Gew.-%	
PUR-BWS	44,00 Gew.-%	
	Variante 1	Variante 2
Hydroxylzahl	45 mg KOH/g	44 mg KOH/g
Aminzahl	6,0 mg KOH/g	5,5 mg KOH/g
Viskosität	5.500 mPa*s (25°C)	4.500 mPa*s
Säurezahl	< 1,5 mg KOH/g	< 1,5 mg KOH/g

Polyole mit diesen Parametern sind zur Herstellung von Polyurethan-Weichschaumstoffen sehr gut geeignet.

#### 2.4. Herstellung von Becherschäumen

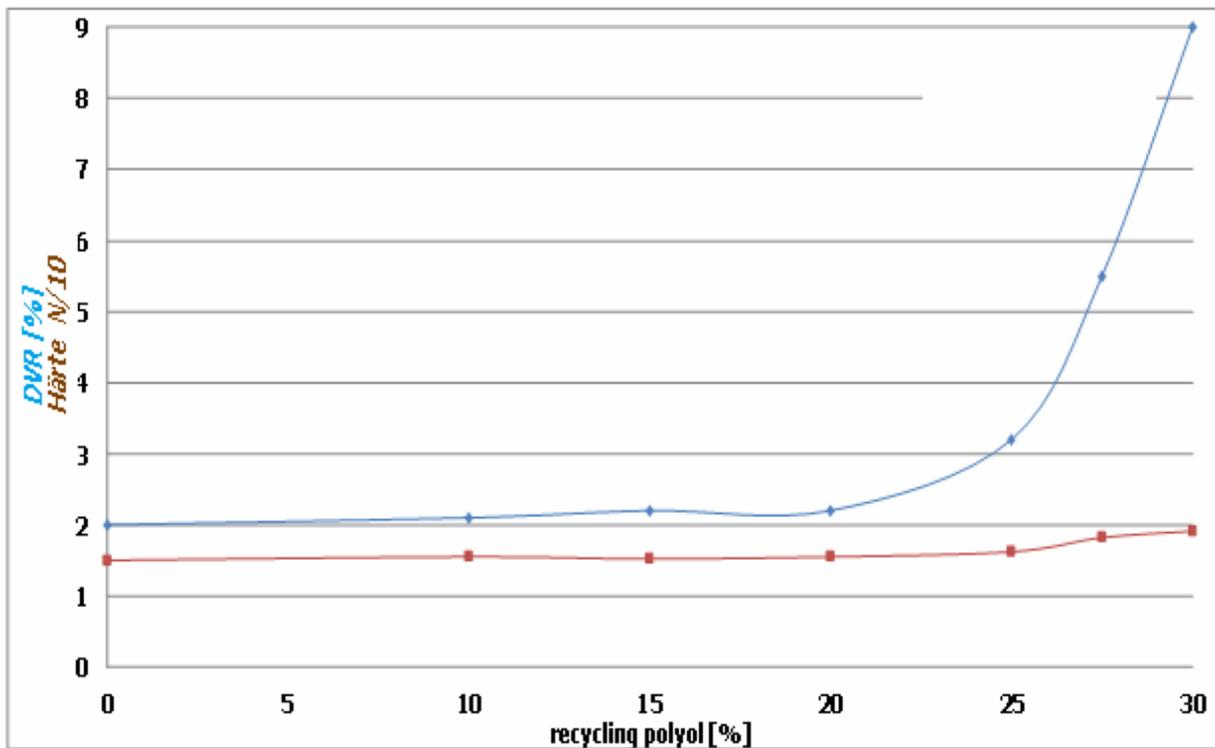
Das aus der Solvolyse erhaltene Polyol wurde zu einer Laborrezeptur formuliert. Dazu wurde das Recyclatpolyol (WSA181) mit verschiedenen Zusätzen wieder zu Weichschaumstoffen umgewandelt. Die Probeversäumungen wurden unter Nutzung des FOAMAT in Freiversäumungstechnik in 500 ml Bechern zur Bestimmung der Steig-Zeit-Kurven durchgeführt. Dank der hohen Qualität und ordnungsgemäßen Reaktivität des Polyols (WSA181) können diese bis zu 25 Teile herkömmlichen Polyols ersetzen (Abbildung 5), ohne dass sich dies auf die physischen und mechanischen Eigenschaften des PU-Schaumstoffs auswirkt.

Es wurden zwei Schaumrezepturen für RG 23 und RG 40 entwickelt. Die sind in folgender Tabelle dargestellt:

	<i>Dichte 23 kg/m<sup>3</sup></i>	<i>Dichte 40kg/m<sup>3</sup></i>
<b>Angaben in Gew.-Teilen</b>		
<i>Polyether</i>	75	75
<i>Recyclatpolyol</i>	25	25
<i>Tegostab 8035</i>	1,2	1
<i>H2O</i>	4,15	2,2
<i>Katalysator EVONIK 33LV</i>	0,15	0,20
<i>Katalysator EVONIK EA1</i>	-	0,03
<i>Katalysator EVONIK SO</i>	0,1	0,1
<i>TDI</i>	51,37	30,75
<i>Iso Index</i>	106	104

*Tabelle 1. Formulierung der PUR-Becherschäume*

Die physikalischen und mechanischen Eigenschaften der Schäume wurden unter Nutzung der Universalprüfmaschine untersucht.



*Abbildung 5. Recycling-Polyol in der A-Komponente*

Es ist zu beobachten, dass es bei bis zu 25 % Recyclat-Polyol in der A-Komponente keine Verschlechterung des Druckverformungsrests (DVR) und der Härte gibt. Danach steigen die beiden Werte schnell an. Die verwendeten Stoffe führen danach zur Bildung einer ausgeprägten Hartsegmentphase, die eine Verschlechterung der Elastizität des Schaums verursacht.

## 2.5. Reproduzierbarkeit des Verfahrens

Um die Reproduzierbarkeit des Verfahrens zu testen, wurden 5 Versuche in der 380 l Technikumsanlage (Abbildung 6) durchgeführt.

Alle chemischen und physikalischen Parameter des Recyclat-Polyols sind im zulässigen Bereich geblieben. Das Recyclat-Polyol wurde nach üblicher Arbeitsweise auf der Produktionslinie eines großen PUR-Herstellers verschäumt.



Abbildung 6.  
Technikumsreaktor 380 l

Mit den bereits entwickelten Rezepturen wurde PUR-BWS kontinuierlich auf einer Produktionslinie mit einer Länge von 100 m hergestellt.

Die nach dieser Formulierung hergestellten Schaumstoffe wurden auf ihre physikalischen und mechanischen Eigenschaften geprüft. Es wurden alle üblichen Parameter gemessen. Die typischen Eigenschaften des Schaums sind in folgender Tabelle dargestellt:

<i>Nr</i>	<i>Parameter</i>	<i>Norm</i>	<i>Resultat</i>	<i>Einheit</i>	<i>Normbereich</i>
1.	<b>Dichte</b>	EN ISO845	22,37	[kg/m <sup>3</sup> ]	JA
2.	<b>Widerstandsfähigkeit</b>	EN ISO8307	38,2	[%]	JA
3.	<b>Härte</b>	ISO 2439 Methode B(40%)	130,06	[N]	JA
4.	<b>Support factor</b>	ISO 2439	2,48	[-]	JA
5.	<b>Druckverformungsrest</b>	EN ISO1856	2,99	[%]	JA
6.	<b>Zugfestigkeit</b>	EN ISO1798	148	[kPa]	JA
7.	<b>Bruchdehnung</b>	EN ISO1798	344	[%]	JA

Tabelle 2. Typische Eigenschaften des Schaums (RG 23)

Die Eigenschaften des mit Recyclatpolyol hergestellten PUR-BWS sind mit denen des originalen PUR-BWS vergleichbar. Es wurde keine Verminderung der Qualität des Schaums beobachtet.

Die im Laborreaktor (90 l) erzielten Ergebnisse konnten im Wesentlichen im Technikumsreaktor (700 l) bestätigt werden. Geringfügige Abweichungen in den Parametern sind zu vernachlässigen.

## 2.6. Re-Recycling von PUR-WS

In Verlauf des Projekts wurde die Frage nach dem Re-Recycling des PUR-BWS gestellt. Diese einfache Frage wurde bisher in der Literatur oder Patentschriften nicht diskutiert.

Für die Hersteller von PUR-BWS ist nicht nur der erste Recyclingdurchgang von entscheidender Bedeutung, sondern der erhaltene Schaumstoff muss noch mehrere Male ohne Qualitätsverlust umgewandelt werden können. Diesbezüglich wurden Re-Recyclingtests im Labor sowie in der Produktion (je 400 kg) durchgeführt. Es wurde ermittelt, dass die chemischen und physikalischen Parameter des Polyols wie OH-Zahl und Viskosität innerhalb des Toleranzbereichs blieben (*Abbildung 7*).

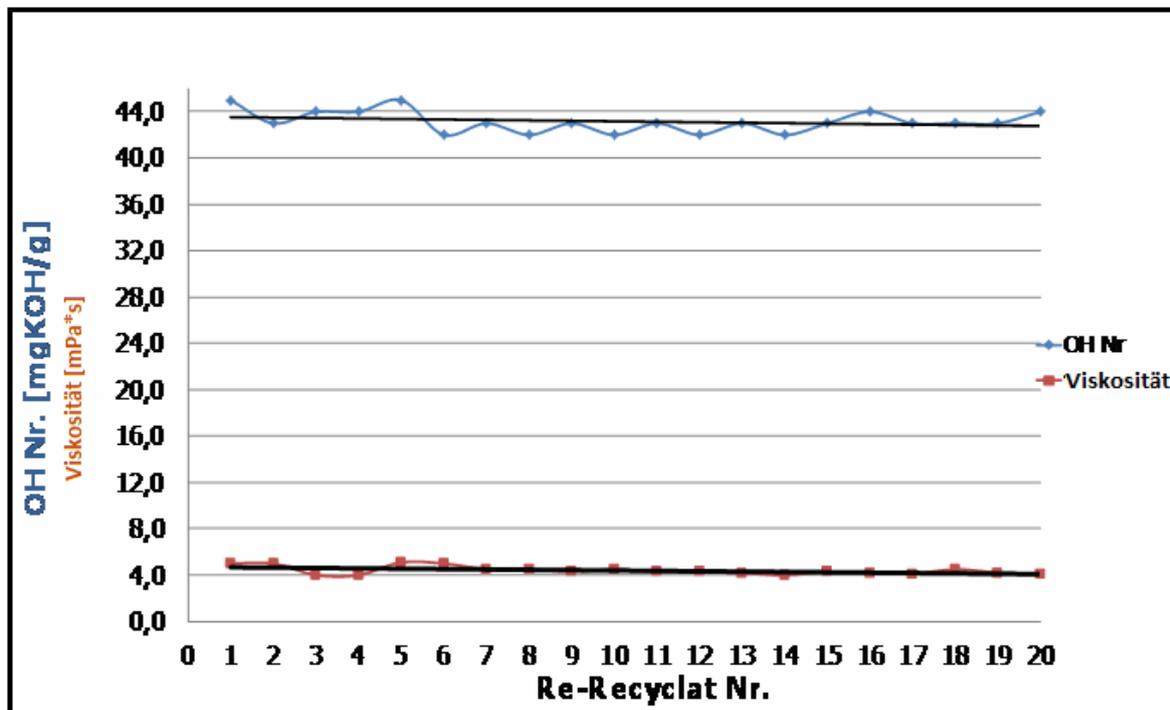


Abbildung 7. Re-Recycling von PUR-WS.

Die wichtigsten Parameter (Hydroxylzahl und Viskosität) bleiben unverändert, ähnlich wie bei einer reinen Reproduzierungsversuchsreihe. Um den Einfluss des Rerecyclat-Polyols auf den Schaum zu beobachten, erfolgte die Verschäumung auf der Produktionslinie.

Es ist zu beobachten (Abbildung 8), dass die physikalischen und mechanischen Eigenschaften des entstandenen PU-Schaumstoffs nicht wesentlich von den ursprünglichen Eigenschaften des Originalschaums (Punkt 1) abweichen.

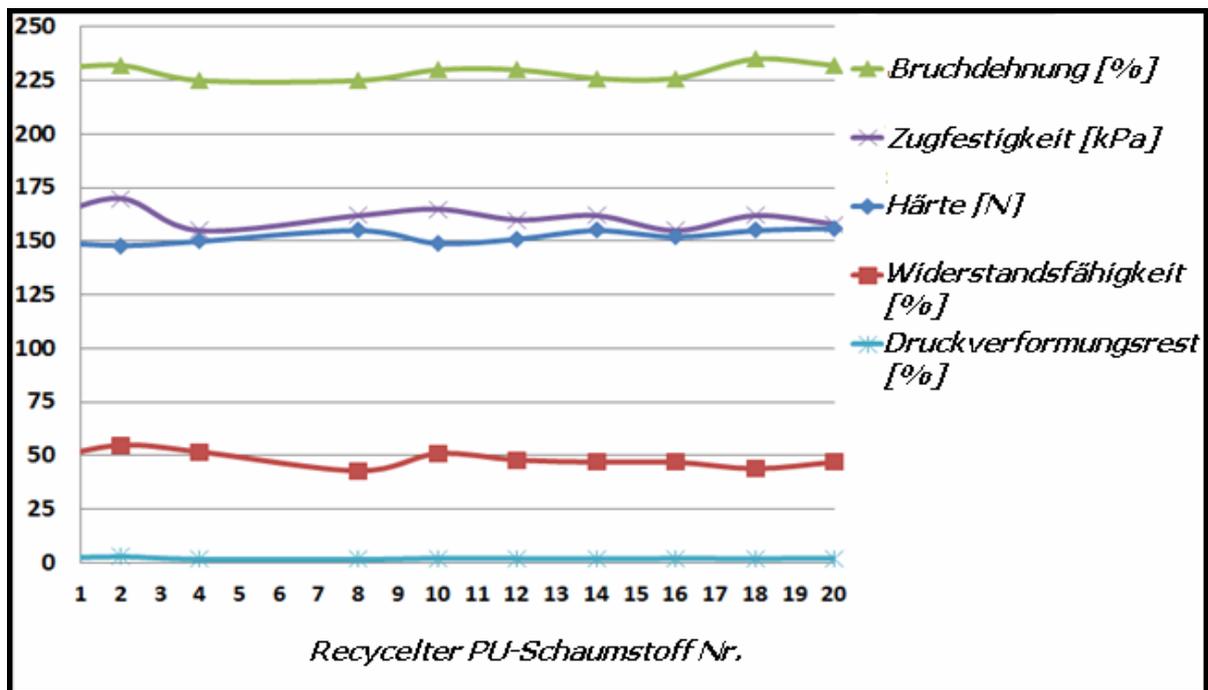


Abbildung 8. Physikalische und mechanische Eigenschaften von 20-fach rerecycltem PU-Weichschaumstoff.

Die Bruchdehnung bleibt immer zwischen 230-225 %, die Zugfestigkeit zwischen 173-155 kPa, die Widerstandsfähigkeit (Elastizität) zwischen 48-52 %, der DVR zwischen 2,0-2,5 % bei einer Härte von 150-160 N. Man kann die Schlussfolgerung ziehen, dass alle physikalischen Werte des Schaums innerhalb des Toleranzbereichs des Originalschaums liegen. So wird bei der Herstellung des Recyclat-Polyols nach dem H&S Prozess keine Änderung der Prozessführung benötigt. Dies wurde durch eine angemessene Reihe von Produktionszyklen auf einer kontinuierlichen Blockschaumstofflinie nachgewiesen. Bei dem hergestellten PU-Schaumstoff handelte es sich um herkömmlichen Schaumstoff mit einer Dichte zwischen 23 und 40 kg/m<sup>3</sup> (Abbildung 9).



Abbildung 9.

Aus PU-Schaumstoff mit 20 % recyceltem Polyol hergestellte Matratze.

Zudem enthielt der Schaumstoff keine außergewöhnlichen flüchtigen organischen Verbindungen (VOC).

## 2.7. Entwicklung und Konstruktion des Technikumsreaktors

Um dauerhafte Verschäumungstests durchzuführen, braucht ein Hersteller ca. 2.000-3.000 kg Recyclat-Polyol. Um die benötigten Mustermengen effektiv herzustellen und um ein scale-up in Richtung eines Industrieverfahrens zu erhalten, ist die Entwicklung eines 700 l-Technikumreaktors nötig. In diesem lassen sich Ansätze von 500 kg Produkt effektiv herstellen. Desweiteren sind hier Erfahrungen im Hinblick auf eine Industrienlage zu sammeln (z.B. Fördertechnik, Rührwerk usw).

Die Entwicklung und Konstruktion des Technikumsreaktors wurde begonnen, nachdem die wesentlichen Ergebnisse aus dem Recyclingprozess gemäß der schließlich optimierten Zusammensetzung wie in Formulierung WSA181 vorlagen. Unter diesen Bedingungen wurde, aufbauend auf den 90 l und 380 l-Reaktor-Versuchen, ein 700 l-Rührreaktor geplant.

Um den 700 Liter Technikumsreaktor in Betrieb zu nehmen, mussten neben dem eigentlichen Reaktorbehälter noch weitere Komponenten installiert werden.

Der Feststoff wird mit Hilfe einer Förderschnecke (Abbildung 10) in den Reaktorbehälter gefördert. Vor dem Einfüllen wird der Feststoff verwogen, so dass die für den Prozess benötigte Menge genau in den Reaktor dosiert werden kann.

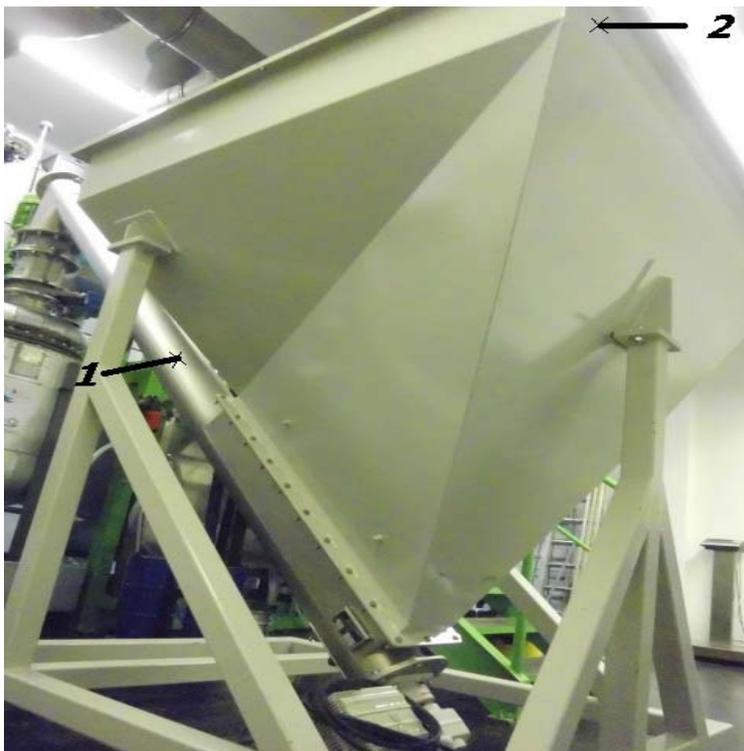


Abbildung 10. Fördereinheit  
1-Förderschnecke  
2-Silo

Über eine mobile Waage wird die benötigte Flüssigkeit (Polyetherpolyol) in den Reaktor dosiert. Als Eintragshilfe wird eine Fassungspumpe eingesetzt, welche die gewünschte Menge durch eine Rohrleitung in den Reaktor fördert.

Mittels eines Temperiergeräts wird der Reaktor erwärmt oder abgekühlt. Das Temperiergerät wird mittels Freikühler, falls erforderlich, gekühlt.

Für die Homogenisierung des Inhaltes wurde ein Rührer mit drei Rührebenen eingebaut. Zwei Rührebenen können in der Höhe eingestellt werden. Die dritte Rührebene ist fest am Ende der Rührerwelle montiert.

Auf dem Reaktor (Abbildung 11) ist eine Kolonne (3) zur Abtrennung des Kondensats installiert. Während des Prozesses entstehen Wasserdämpfe aus der Wasseraufnahme des Schaums, die abgeführt werden.



Abbildung 11. Reaktor 700 l  
1-Förderschnecke für PUR-  
WS  
2-Rührkessel  
3-Wärmetauscher  
4-Pumpstation  
5-Flachschieber (Dosierung  
von PUR-WS)

Nach der Kolonne ist ein Kondensator angeordnet, in dem die Dämpfe kondensieren. Sie werden in einem Behälter aufgefangen.

Neben diesen Hauptkomponenten wurden noch Temperatursensoren, Druckanzeige, Kugelhähne, Flachschieber (5) und Sichtgläser mit und ohne Beleuchtung eingebaut.

Um sicher zu gehen, dass sich kein Druck innerhalb des Reaktors aufbaut, ist der Reaktor mit einem Überdrucksicherheitsventil abgesichert.

Für das Abpumpen des fertigen Produkts ist eine Pumpstation (4) gebaut worden. Zur Reinigung des Produkts ist ein Siebkorbfilter vorhanden und kann falls notwendig zwischen Reaktor und Pumpe eingebaut werden.

### *2.7.1. Förderung der PUR-BWS-Flocken in den Reaktor*

Die Dosierung der Schaumstoffflocken erfolgte mittels Förderschnecke aus einem Silo direkt über einen Stutzen in den Reaktor (*Abbildung 10*). Die Konstruktion der Schnecke wird in Anlage 1 dargestellt.

Es wurden mehrere Fördertests mit dieser Förderschnecke durchgeführt. Die Schaumstoffzuführung erfolgte aus dem Silo (2) in den Reaktor. In den Silo wurde die berechnete Menge Schaumstoff plus die in der Schnecke (1) zurückbleibende Menge gegeben. Die Schaumstoffflocken werden zunächst bis auf die obere Ebene des Förderrohrs transportiert und fallen danach gravimetrisch in den Reaktor. Zu Vermeidung des Austritts von Dämpfen wird Stickstoff von oben eingeblasen.

### *2.7.2. Reaktor*

Zur Durchführung der Depolymerisation wurden verschiedene Lösungsvorschläge erarbeitet und zunächst im Labormaßstab auf ihre Funktionsweise untersucht. Dabei wurden die Ergebnisse der verfahrenstechnischen und reaktionstechnischen Untersuchungen zur Verweilzeit, zur Reaktionstemperatur und zur Homogenisierung durch die Rührerart und -form sowie der Umdrehungsgeschwindigkeit beachtet und in die Überlegungen einbezogen. In der ersten Auslegung wurde das 700l-Reaktor (*Abbildung 11*) mit austauschbarem Rührer eingesetzt, um die ermittelte Rührgeschwindigkeit unter den in den 90l- und 380 l -Reaktoren gefundenen Reaktionsbedingungen zu verifizieren oder festzustellen, ob eine andere Einstellung erforderlich ist. Der Rührer wurde zu diesem Zweck mit einem Getriebemotor über einen Frequenzumrichter gekoppelt. Dadurch wurden Rührergeschwindigkeiten zwischen 25 und 750  $\text{min}^{-1}$  ermöglicht. Für eine bessere Homogenisierung des Inhaltes wurde der Rührer mit drei Rührebenen eingebaut. Es können zwei Rührebenen in der Höhe eingestellt werden. Der dritte Rührer ist fest am Ende der Rührerwelle montiert.

Dieser als Erprobungsreaktor verwendete beheizbare Rührkessel (2) war zunächst mit einem Kugelventil in der Zuführung der Feststoffe und im Boden ausgerüstet.

Dadurch wurde eine manuelle Zuführung der Stoffe in der gewünschten Weise und ein Ablassen je nach Produktqualität und –art möglich.

Der Ablass wurde ebenfalls mit einem Kugelventil versehen. Der Ablass ist mit einer Pumpe ausgerüstet, die den Produktstrom über einen Kantenspaltenfilter leitet. Mit diesem Reaktor konnten mit der Formulierung WSA181 Ergebnisse erzielt werden, die in der Qualität denen der im 90l-Laborreaktor hergestellten entsprachen. In der folgenden Tabelle sind zwei Ansätze unter den genannten Bedingungen zusammengestellt.

<b>Parameter</b>	<b>WSA181</b>	<b>DBU1</b>	<b>DBU2</b>
<b>Viskosität (mPas, 25 °C)</b>	4.500	5.000	4.900
<b>OH-Zahl (mg KOH/g)</b>	45	44	44
<b>Säurezahl (mg KOH/g)</b>	1,1	1,0	0,9
<b>Stabilität der Polyolphase</b>	2	2	2
<b>Reaktionstemperatur (°C)</b>	240	240	240
<b>Reaktionsdauer (min)</b>	120	120	120
<b>Rührgeschwindigkeit (min<sup>-1</sup>)</b>	120-350	120-350	120-350

*Tabelle 3: Versuche im 700l-Reaktor mit Formulierung WSA181*

Es zeigte sich, dass die Reproduzierung mit diesen Reaktionsgemischen unter Nutzung der Ergebnisse mit der Formulierung WSA181 möglich ist.

Mit der Entwicklung dieser Apparatur unter Verwendung der ermittelten Verfahrensparameter wurde die Grundlage der Maßstabsvergrößerung geschaffen.

Damit ist das Anlagenkonzept für die Gesamtanlage einschließlich der Förderungen der PUR-BWS-Flocken gegeben.

## **2.8. Diskussion der Ergebnisse**

Wie oben dargestellt, wurde erfolgreich ein chemisches Verfahren optimiert, eine Verfahrenstechnologie und eine Anlage zur Herstellung von Recyclatpolyolen aus PUR-Blockweichschäumen auf der Basis von Polyether entwickelt. Dieses Gesamtverfahren besteht demzufolge aus den drei Komponenten:

- Chemie der Umsetzung: Verwendung einer speziellen Säure in Kombination mit einem Katalysator zur Herstellung von einem Polyol einschließlich der Additive der A-Komponente;

- Verfahrenstechnik: der Prozess kann in Rührreaktoren mit einer speziellen Konstruktion der Röhreinrichtungen und der Dosierung (Förderschnecke) so durchgeführt werden, dass die Dispersion stabil bleibt;
- Reaktor: Ein modifizierter Rührreaktor mit einer angepassten Dosiervorrichtung für Feststoffe und Flüssigkeiten, einer speziellen Rührwerkskonstruktion und einer Ablassvorrichtung wurde zur optimalen Durchführung des Verfahrens entwickelt.

Damit wurde ein Verfahrens- und Anlagenkonzept für eine Industrienlage einschließlich der Förderung der PUR-BWS-Flocken erfolgreich entwickelt. Innerhalb des Gesamtkonzepts mussten einige Verfahrensbestandteile völlig neu entwickelt werden und es ergaben sich überraschende Lösungen, die bei Beginn des Vorhabens nicht erkennbar waren. Hierbei handelt es sich insbesondere um:

- die Chemie des Verfahrens: Die Entwicklung wurde in der vorgegebenen Richtung begonnen und erfolgreich ein Recyclatpolyol mit einer stabilen Dispersion von Polyurethan- und Oligoharnstoffteilchen durch Umsetzung der PUR-BWS mit Säure entwickelt. Die Entwicklung auf dem Markt stellte jedoch neue Forderungen an die Polyole, so dass ein völlig neues Verfahren entwickelt wurde.
- das Verfahren selbst: Es zeigte sich überraschend, dass eine relativ niedrige Reaktionstemperatur von 240°C erforderlich ist und dass zwar speziell entwickelte, jedoch den Standardrühraggregaten nahekommende Rührvorrichtungen besser geeignet sind.
- Die Anlage: An der Anlage sind die Dosier- und Rührsysteme für diese Verfahrensweise speziell entwickelt und erprobt worden.

Bei dem Gesamtverfahren mit den beschriebenen neuartigen Lösungen auf dem Stand eines 700l-Reaktors ist eine Übertragung auf einen Industriereaktor (7 m<sup>3</sup>-Reaktor), ohne weitere Veränderungen möglich, da die Übertragung von dem 90l-Laborreaktor auf den 700l-Reaktor ebenso möglich war, ohne dass gravierende neue Probleme auftraten.

Die Ökonomie des Verfahrens gestaltet sich ausgesprochen positiv, da die Herstellungskosten für die Polyolphase bei einem 7 m<sup>3</sup>-Reaktor (d. h. einer Jahresproduktion im 3-Schicht-Betrieb von ca. 2.500 t) auf ca. 1,10 €/t berechnet wurden. PUR-Weichschaumstoff-Polyether kosten nach Angaben von PUR-Herstellern derzeit im Durchschnitt 1.800 €/t.

Durch die Möglichkeit, die Umsetzung in relativ kurzer Zeit bei relativ niedriger Temperatur durchführen zu können – so dauert ein Ansatz im 700l-Reaktor vom Beginn der Dosierung über die Aufheiz- und Kühlphase insgesamt ca. 7 Stunden – weist dieses Verfahren eine hohe Energieeffizienz auf. Damit wurde auch ein unter ökologischen Gesichtspunkten vorteilhaftes Verfahren entwickelt.

Dank der Unterstützung durch einen PUR-Hersteller durch

- Kostenlose Bereitstellung von Weichschaum

- Kostenlose Nutzung der Produktionsanlage
- Kostenlose Bestimmung der Parameter des Schaums

wurde zum ersten Mal weltweit ein Industrieverfahren zum Recycling von PUR-BWS entwickelt.

## 2.9. Ökologische, technische und ökonomische Bewertung

Der Bau des 700 l- Technikumreaktors ist ein Schritt in Richtung der Entwicklung eines Industrieverfahrens zur Herstellung von Weichschaum-Recyclat.

Die Ökonomie des Verfahrens gestaltet sich ausgesprochen positiv, da die Herstellungskosten für das Recyclatpolyol bei einem 7m<sup>3</sup>-Reaktor (d. h. einer Jahresproduktion im 3-Schicht-Betrieb von ca. 2.500 t) auf ca. 1,10 €/t berechnet wurden. PUR-Weichschaumstoff-Polyether kosten nach Angaben der PUR-Hersteller derzeit im Durchschnitt 1800 €/t. Der Preisunterschied erlaubt eine Ersparung von ca. 40 %.

Der Vorteile für die Umwelt sind:

- Bei der Herstellung von Polyurethan-Weichschaum fällt eine Abfallmenge von ca. 15% an bei ca. 200.000 t/a beträgt diese, nur bezogen auf Deutschland, ca. 30.000 t/a .
- Der Wiedereinsatz des Recyclatpolyoles zur Herstellung des gleichen Produktes, ohne Qualitätsverlust, ist bis zu 20% möglich. Damit ergibt sich eine Einsparung von originären Polyolen in einer Menge von ca. 10.000 t/a
- Kein downcycling!!
- kein Weichschaumabfall durch Wiedereinsatz des Recyclates in das gleiche Produkt, Reduzierung der Abfallmenge in einer Größenordnung von ca. 30.000 t/a allein in Deutschland
- keine „Lufttransporte“ von Weichschaumabfall mehr nötig. Bei der o. g. Abfallmenge von ca. 30.000 t/a und unter der Annahme, dass das Raumgewicht der Fracht ca. 100 kg/m<sup>3</sup> beträgt, ergibt sich eine Einsparung von ca. 3.000 LKW-Transporten pro Jahr.

Mit der hier beschriebenen neuen technischen Lösung wird damit ein ökologisch, technisch und ökonomisch vorteilhaftes Verfahren zur Verfügung gestellt. Die Anmeldung eines Schutzrechtes für das Gesamtverfahren wird derzeit geprüft.

## 2.10. Verbreitung der Vorhabensergebnisse

Nach Abschluss der Prüfung der Ergebnisse des Vorhabens auf Schutzrechtsfähigkeit wird zunächst überlegt, ein Schutzrecht oder ein Bündel von Schutzrechten

anzumelden. Vor der Anmeldung der Schutzrechte ist keine weitere Verbreitung der Ergebnisse vorgesehen, um die Anmeldetätigkeit und die Neuheit nicht zu gefährden. Danach werden Ergebnisse auch in nationalen und internationalen Publikationen veröffentlicht. Veröffentlichungen sind erst für 2013 vorgesehen.

### **3. Fazit**

Es war möglich, PUR-BWS wieder in Produkte zu überführen, die für die ursprüngliche Anwendung geeignet sind. Hierbei wurde ein völlig neuer Ansatz verfolgt, der zur Entwicklung einer neuen Prozesstechnologie führte. Die Technologie ist auf Standard PUR-BWS ausgelegt. Standard PUR-BWS sind ca. 60 % aller weltweit hergestellten PUR-BWS. Die Umwandlung von hochelastische PUR-BWS (PUR-HRWS) ist nach dieser Technologie nicht möglich.

Um hochelastische PUR-BWS umzuwandeln, braucht man ein neues Konzept und muss ein neues Verfahren entwickeln.

## Literaturverzeichnis

- [1] Raßhofer, Das Recycling von Polyurethanen, Carl-Hanser-Verlag, München, 1995, S. 379-384).
- [2] PEABODY D., BROECK TH., GOODYEAR; Method for reclaiming cured cellular polyurethanes USP 2.937.151 (1960)
- [3] Mcelroy W.; MOBAY CHEMICAL CORP, Method of dissolving polyurethanes, USP 3.117.940 (1964)
- [4] HASEGAWA H. ; HASHIMOTO T. ; KONDO O. ; BRIDGESTONE TIRE CO LTD, USP 4.044.046 (1977)
- [5] V. Neiss, P. Möckel, W. Weissflog: Verfahren zur Herstellung von Recyclatpolyolen und deren Verwendung die der Herstellung von Polyurethanen, EP 0592 952 (1993)
- [6] Kollmeier H.; Lidy W.; Rossmly G.; GOLDSCHMIDT AG : Verfahren zur schönenden Aufarbeitung von Abfällen aus Umsetzungsprodukten von Isocyanatgruppen enthaltenden organischen Verbindungen mit Alkoholen und/oder Wasser, DE 2834431 (1980)
- [7] Bauer, G. : Verfahren zur Herstellung polyolhaltiger Flüssigkeiten mit verringerten Gehalt an aromatischen Aminen und deren Verbindung, DE 41 16 700 (1991).
- [8] G. Bauer: Verfahren zur Herstellung von Polyoldispersionen und deren Verwendung, DE000019512778 (1995)



Anhang 2: Zeichnung des 700l- Reaktors

