

**PolyU GmbH
Otto-Roelen-Straße 1
D-46147 Oberhausen**

**CO₂-haltige Polyole in der breit gestreuten Anwendung von
Polyurethanen**

**Abschlussbericht
Gefördert durch die Deutsche Bundesstiftung Umwelt
Akz.: 34984/01**

**Verfasser: Dr. Klaus Langerbeins
Dr. Michael Senzlober**

Oberhausen, den 21.06.2022

Projektkennblatt
der
Deutschen Bundesstiftung Umwelt



| | | | | | |
|----|-----------------|---------|-------------|-------------|------------------|
| AZ | 34984/01 | Referat | 21/2 | Fördersumme | 120.000 € |
|----|-----------------|---------|-------------|-------------|------------------|

Antragstitel CO₂-haltige Polyole in der breit gestreuten Anwendung von Polyurethanen

Stichworte

| Laufzeit | Projektbeginn | Projektende | Projektphase(n) |
|------------------|-------------------|-------------------|-----------------|
| 24 Monate | 17.06.2019 | 29.04.2022 | |

Zwischenberichte: alle 6 Monate Kurzbericht

Bewilligungsempfänger

PolyU GmbH
Otto-Roelen-Str. 1
46147 Oberhausen

Tel **02083876490**

Fax **020838764999**

Projektleitung
Dr. Langerbeins

Bearbeiter
Dr. Senzlober

Kooperationspartner

PCC Rokita SA

Zielsetzung und Anlass des Vorhabens

Aus der Notwendigkeit, den CO₂-Ausstoß zu verringern leiten sich für die chemische Industrie zwei besonders umweltrelevante Aufgabenstellungen ab:

- 1: Chemische Fixierung des klimaschädlichen CO₂,
- 2: Nutzung des CO₂ als C1 Rohstoffquelle, so dass fossile Materialien eingespart werden können.

Ziel des Projektes war deshalb die Herstellung CO₂-haltiger Polyole durch ein neuartiges Niederdruckverfahren, das eine chemische CO₂-Fixierung ermöglicht sowie CO₂ als Kohlenstoffquelle nutzt. Hierzu sollte die prinzipielle Eignung neuer Katalysatoren, die eine Synthese der CO₂-Polyole unter besonders energieeffizienten, ressourcenschonenden und damit umweltschonenden Niederdruckbedingungen (< 10 bar CO₂-Überdruck) ermöglichen, untersucht werden. Die auf diese Weise im Labormaßstab gewonnenen CO₂-Polyole sollten aufskaliert und in Projekten mit verschiedenen Industriepartnern auf ihre Verwendbarkeit in Polyurethan-Basisrezepturen überprüft werden.

Darstellung der Arbeitsschritte und der angewandten Methoden

Das Projekt gliedert sich in die nachfolgenden Arbeitsschritte:

- 1: Literaturrecherche und Beschaffung von verfügbaren CO₂-Referenzprodukten.
- 2: Entwicklung und Aufbau einer Analysenmethode für die Bestimmung des CO₂-Gehaltes in Polyolen.
- 3: Laborexperimente; Optimierung der Prozessparameter (Temperatur, Druck), Katalysatorscreening.
- 4: Scale-up Versuche, Übertragung der Laborexperimente auf eine 500 l Pilotanlage.
- 5: Aushärteexperimente unter Verwendung von CO₂-Polyolen in Polyurethan-Standardrezepturen.
- 6: Auswertung und Zusammenfassung der Versuche und Erstellung des Abschlussberichtes.

Ergebnisse und Diskussion

Im ersten Schritt konnte mit der ATR-Spektroskopie eine einfache Analyseverfahren entwickelt werden, die die experimentelle Überprüfung des prozentual eingebauten CO₂ in das Polymergerüst ermöglicht. Hierfür wurde auf Basis kommerziell erhältlicher CO₂-Polyole mit bekannter Struktur und CO₂-Gehalt eine Kalibriergerade erstellt.

Es konnte im Labor ein 7 l-Autoklav mit Zudosierungsmöglichkeiten von EO, PO und CO₂ aufgebaut und genutzt werden, der prinzipiell die Synthese von CO₂-Polyolen bei variablem Druck und Temperatur ermöglicht. Dadurch war es möglich, den Einbau von CO₂ bei verschiedenen Druck- und Temperaturverhältnissen zu untersuchen, wobei insgesamt sechs verschiedene Katalysatorsysteme auf ihre Eignung hinsichtlich Effektivität für den CO₂-Einbau überprüft werden konnten. Dabei stellte sich heraus, dass die für den Einbau von CO₂ in die Polymerkette im Niederdruckbereich (< 10 bar) getesteten Katalysatorsysteme Zinkglutarat und DMC/Metallkomplex nicht geeignet sind, da der sich einstellende Systemdruck deutlich höher ist (15 – 30 bar), als der im Projektfokus liegende Niederdruckbereich (< 10 bar). Diese Beobachtung ist ein Indikator für den schlechten Einbau der Reaktanden PO und CO₂ bei Verwendung dieser Katalysatorsysteme.

Durch den Einsatz von modifizierten DMC-Katalysatorsystemen war es allerdings möglich, den Einbau von CO₂ in die Polymerkette im Laborautoklav-Experiment zu begünstigen. Es konnte bei Drücken von 5 bzw. 10 bar gearbeitet werden, der Carbonanteil der erhaltenen Polyole betrug 5 %, es wurde allerdings zusätzlich festgestellt, dass der Einbau mit der Bildung des cyclischen Nebenproduktes Propylencarbonat (cPC) einhergeht. Aus dem Katalysatorscreening konnte ein modifiziertes DMC-Katalysatorsystem gefunden werden, das sich für den CO₂-Einbau im Niederdruckbereich besonders eignete. Es konnte auf diese Weise ein Polycarbonatpolyol mit ca. 6 % Carbonatgehalt, bei nur 3 % Nebenproduktanteil cPC erhalten werden. Die an diesen Proben mittels GPC untersuchten Polydispersitäten unterstreichen die prinzipielle Eignung des Katalysators für die Copolymerisation.

Die im Labroautoklav gewonnenen Ergebnisse für die Synthese der CO₂-Polyole wurden im Rahmen von Aufskalierungsversuchen in eine 500 l-Reaktoranlage der PCC Rokita SA transferiert. Eine Überführung des im Laborautoklaven optimierten Niederdruckverfahrens in diesen größeren Maßstab war allerdings noch nicht 1:1 möglich. Die Drucke aller durchgeführten Versuche waren trotz weiterer Optimierung (u.a. Zuflussrate und Reduktion der Reaktionstemperatur) über 10 bar und zählen somit nicht mehr zu Niederdruckverfahren. Darüber hinaus ist festgestellt worden, dass der Anteil des unerwünschten Nebenproduktes cPC deutlich erhöht und unter den gegebenen Reaktorbedingungen noch begünstigt wurde. Weitere Versuche wären notwendig.

Im Rahmen dieser Projektarbeit wurde regelmäßig der Stand der Technik und die aktuelle Patenlage überprüft. Hierbei stellten wir überraschender Weise fest, dass die Patenschrift EP3878885A1 die Herstellung von Polyethercarbonatpolyolen durch Alkoxylierungsreaktionen beansprucht, bevorzugt mit PO bzw. EO, bei einem Reaktionsdruck von 2,5 bis 100 bar, s. Anspruch 5 „Verfahren (...), dadurch gekennzeichnet, dass (...) Kohlendioxid mit einem Druck von 2,5 bis 100 bar, besonders bevorzugt 4 bis 50 bar, insbesondere 8 bis 30 bar, eingesetzt wird.

Das in diesem Projekt definierte Ziel („Einbau von CO₂ (in Polyethercarbonatpolyolen) mittels Niederdruckverfahren) und die angestrebten Anwendungen („Elastische Weichschäume (...), Synthese von CO₂-Polyolen für die Herstellung von Polyurethan-Weich- und Integralschäumen) fallen somit vollumfänglich unter die Ansprüche des oben angegebenen Patents EP3878885A1. Das Patent hat die Priorität 10.03.2020, ist aber erst am 15.09.2021 (18 Monatsfrist) veröffentlicht worden. Aufgrund dessen wurde das Projekt in Abstimmung mit der DBU mit Wirkung zum 29.04.2022 beendet.

Öffentlichkeitsarbeit und Präsentation

Keine

Fazit

Die im Rahmen dieser Arbeit untersuchte Synthese von CO₂-Polyolen im Niederdruckverfahren hat gezeigt, dass die Herstellung grundsätzlich möglich ist. Die Auswahl und Optimierung geeigneter Katalysatorsysteme hat zu Produkten mit techn. Eigenschaften geführt, die entsprechende kommerziell erhältliche Referenzpolyole aufweisen. Dies lässt deren Nutzung insbesondere in der Polyurethanindustrie in entsprechenden Formulierungen für Kleb-, Dicht- und Schaustoffrezepturen aussichtsreich erscheinen. Die bei der Aufskalierung festgestellte Bildung von Nebenprodukten, deren Reduzierung unabdingbar für den kommerziellen Einsatz der CO₂-Polyole ist, sollte Gegenstand weiterer Untersuchungen sein. Leider ist dies aufgrund der vorher genannten patentrechtlichen Probleme nicht mehr möglich. Eine Weiterführung des Projekts ist ausgeschlossen, da Covestro das Niederdruckverfahren zur Herstellung von Polyethercarbonatpolyolen bereits beansprucht.

Inhalt

| | | |
|-------|--|----|
| 1 | Zusammenfassung..... | 10 |
| 2 | Einleitung | 12 |
| 2.1 | Einbau von CO ₂ durch Alkoxylierungsreaktionen..... | 13 |
| 2.2 | Stand der Technik – Projektstart | 14 |
| 2.2.1 | Katalysatorsysteme | 16 |
| 2.3 | Projektidee | 18 |
| 2.3.1 | Innovativer Charakter des Projektes..... | 19 |
| 2.3.2 | Umweltrelevanz..... | 21 |
| 3 | Hauptteil..... | 23 |
| 3.1 | Status Quo und Entwicklung einer Analysenmethode zur Bestimmung des CO ₂ -Anteils in CO ₂ -Polyolen..... | 23 |
| 3.2 | Laborexperimente zur Darstellung von CO ₂ -Polyolen..... | 27 |
| 3.2.1 | Analytik | 34 |
| 3.2.2 | Cyclisches Propylencarbonat (cPC) als Nebenprodukt..... | 36 |
| 3.3 | Scale-up Versuche | 37 |
| 3.4 | Ergebnisse Anwendungstechnik und Formulierungen | 40 |
| 3.4.1 | Aushärteexperimente unter Verwendung von CO ₂ -Polyolen | 41 |
| 3.5 | Anwendungsversuche | 44 |
| 3.6 | Stand der Technik – Update während Projektlaufzeit | 44 |
| 4 | Fazit | 46 |
| 5 | Literaturverzeichnis | 47 |

Abbildungsverzeichnis

| | |
|--|----|
| Abbildung 2-1: Graphischer Verlauf des CO ₂ -Austauschs während der letzten Jahrzehnte.. | 12 |
| Abbildung 2-2: Struktur Kohlenstoffdioxid | 13 |
| Abbildung 2-3: Exemplarische Propoxylierungs- Reaktion von Propylenoxid und CO ₂ in Gegenwart eines speziellen Katalysators unter geringem Druck. Das Starter-Molekül für den Aufbau des Polyols ist im gezeigten Beispiel linear und difunktionell, kann aber für den Aufbau verzweigter CO ₂ -Polyole durchaus höherfunktional sein..... | 14 |
| Abbildung 2-4: Schematische Darstellung der Reaktion von Alkoxiden und CO ₂ bei verschiedenen Katalysatorsystemen. | 16 |
| Abbildung 2-5: Generelle Struktur von Doppelmetall-cyanid-Komplexen | 17 |
| Abbildung 2-6: Einkristallstruktur von Zinkglutarat (blau: Zink, rot: Sauerstoff, grau: Kohlenstoff)..... | 17 |
| Abbildung 2-7: links: Strukturformel von Glycerin, rechts: Strukturformel von 1,1,1-Trimethylolpropan..... | 21 |
| Abbildung 3-1: 1H-NMR Daten von Referenz 1 (extern gemessen)..... | 24 |
| Abbildung 3-2: IR-Spektrum von Referenz 1 mittels ATR Methode (extern gemessen) | 25 |
| Abbildung 3-3: Thermo Scientific™ Nicolet™ iS5 Spektralphotometer mit iD7 ATR-Zubehör | 26 |
| Abbildung 3-4: Kalibriergerade basierend auf den technischen Daten der Marktprodukte zur Ermittlung des Carbonatanteils eigener CO ₂ -Polyole..... | 27 |
| Abbildung 3-5: Schematische Darstellung des Druckreaktors zur Herstellung von Polyethercarbonatpolyolen bei PCC Rokita SA | 28 |
| Abbildung 3-6: allgemeine Strukturformel von Polypropylencarbonat. Bei dem Starter handelt es sich um einen kurzkettigen, linearen Polyether (450 g/mol). | 28 |
| Abbildung 3-7: Graphische Darstellung des gebildeten Carbonat-Anteils und des entstandenen Nebenprodukts cPC für die Polyole 1 bis 5; Gelb: Zinkglutarat als Katalysator, grün: DMC-Me-Komplex als Katalysator | 31 |
| Abbildung 3-8: Graphische Darstellung des gebildeten Carbonat-Anteils und des entstandenen Nebenprodukts cPC für die Polyole 8 bis 15; Dunkelgrau: DMC A, dunkelblau: DMC B, grau: DMC C (hergestellt aus DMC A) hellblau: DMC D (hergestellt aus DMC D) | 32 |
| Abbildung 3-9: GPC Daten beispielhaft dargestellt von Polyol 12 (links schwarz), Polyol 13 (links rot), Polyol 14 (rechts schwarz) und Polyol 15 (rechts rot) (extern gemessen). | 33 |
| Abbildung 3-10: Graphische Darstellung des gebildeten Carbonat-Anteils und des entstandenen Nebenprodukts cPC für die Polyole 6, 7 und 16 bis 23; Grau: DMC A, blau: DMC B | 34 |
| Abbildung 3-11: IR-Spektrum von Polyol 23 mittels ATR Methode (intern gemessen)..... | 35 |

| | |
|---|----|
| Abbildung 3-12: GPC-Daten von Polyol 21 und 23 als Referenz wurde PPG (2000g/mol) gemessen..... | 35 |
| Abbildung 3-13: Strukturformel cyclisches Propylencarbonat | 36 |
| Abbildung 3-14: Graphische Darstellung des entstandenen Nebenprodukts cPC für die Polyole 1 bis 23. | 37 |
| Abbildung 3-15: Technische Zeichnung eines 500L-Druckreaktors. | 38 |
| Abbildung 3-16: Graphische Darstellung des gebildeten Carbonat-Anteils und des entstandenen Nebenprodukts cPC für die Polyole 23 bis 29; Blau: optimierter Laborversuch, lila: Scale-up Versuche..... | 39 |
| Abbildung 3-17: SpeedMixer Hauschild DAC 400 VAC | 41 |
| Abbildung 3-18: Bildungsreaktion der Polyurethane aus einem Polyol (hier CO ₂ -Polyol) und einem Diisocyanat, dass ein zweikomponentiges System darstellt..... | 41 |

Tabellenverzeichnis

| | |
|--|----|
| Tabelle 3-1: Technische Daten verschiedener Marktprodukte | 23 |
| Tabelle 3-2: Signale im ¹ H-NMR und deren Zuordnung zum Polyol (verwendet von EP3526270B1)..... | 24 |
| Tabelle 3-3: Banden im IR und deren Zuordnung zum Polyol..... | 25 |
| Tabelle 3-4: Daten zu den Laborversuchen zur Herstellung von PPC; es wurden sechs verschiedene Katalysatorsysteme verwendet; die Daten zu Drücken und Temperaturen wurden experimentell ermittelt..... | 30 |
| Tabelle 3-5: Daten zu den Scale-up Versuchen zur Herstellung von PPC; es wurde der Katalysator DMC B verwendet; die Daten zu Drücken und Temperaturen wurden experimentell ermittelt | 39 |
| Tabelle 3-6: Vergleich von kommerziellen Referenz CO ₂ -Polyolen mit CO ₂ -Polyolen aus dieser Untersuchung..... | 42 |
| Tabelle 3-7: Techn. Parameter der Elastomerprodukte, die aus der Reaktion der CO ₂ -Polyole mit polymerem MDI erhalten wurden | 43 |
| Tabelle 3-8: Techn. Werte der Polyole 13, 14, 15..... | 44 |

Abkürzungen

| | |
|------|-------------------------------------|
| ATR | Abgeschwächte Totalreflexion |
| BO | Butylenoxid |
| cPC | cyclisches Propylencarbonat |
| DMC | Doppelmetallcyanid |
| EO | Ethylenoxid |
| GPC | Gelpermeationschromatographie |
| IR | Infrarotspektroskopie |
| NMR | Nuclear Magnetic Resonance |
| OHZ | Hydroxylzahl |
| PCP | Polyethercarbonatpolyole |
| PO | Propylenoxid |
| PPC | Polypropylencarbonat |
| PPG | Polypropylenglycol |
| PMDI | Polymeres Diphenylmethandiisocyanat |

1 Zusammenfassung

Ziel des Projektes ist die umweltschonende sowie energie- und kosteneffiziente Herstellung von CO₂-Polyolen im Niederdruckverfahren (CO₂-Überdruck, $p < 10$ bar), sowie deren breite Verwendung in Polyurethan-Rezepturen für verschiedenste Anwendungsbereiche.

In einem ersten Schritt konnte mit der ATR-Spektroskopie eine einfache Analysemethode entwickelt werden, die die experimentelle Überprüfung des prozentual eingebauten CO₂ in das Polymergerüst ermöglicht. Hierfür wurde auf Basis kommerziell erhältlicher CO₂-Polyole mit bekannter Struktur und CO₂-Gehalt eine Kalibriergerade erstellt.

Es konnte im Labor ein 7L-Autoklav mit Zudosierungsmöglichkeiten von EO, PO und CO₂ aufgebaut und genutzt werden, der prinzipiell die Synthese von CO₂-Polyen bei variablem Druck und Temperatur ermöglicht. Dadurch war es möglich, den Einbau von CO₂ bei verschiedenen Druck- und Temperaturverhältnissen zu untersuchen, wobei insgesamt sechs verschiedene Katalysatorsysteme auf Ihre Eignung hinsichtlich Effektivität für den CO₂-Einbau überprüft werden konnten. Dabei stellte sich heraus, dass die für den Einbau von CO₂ in die Polymerkette im Niederdruckbereich (<10 bar) getesteten Katalysatorsysteme Zinkglutarat und DMC/Metallkomplex nicht geeignet sind, da der sich einstellende Systemdruck deutlich höher ist (15–30 bar), als der im Projektfokus liegende Niederdruckbereich (<10 bar). Diese Beobachtung ist ein Indikator für den schlechten Einbau der Reaktanden PO und CO₂ bei Verwendung dieser Katalysatorsysteme.

Durch den Einsatz von modifizierten DMC-Katalysatorsystemen war es allerdings möglich, den Einbau von CO₂ in die Polymerkette im Laborautoklav-Experiment zu begünstigen. Es konnte bei Drücken von 5 bzw. 10 bar gearbeitet werden, der Carbonatanteil der erhaltenen Polyole betrug 5%, es wurde allerdings zusätzlich festgestellt, dass der Einbau mit der Bildung des cyclischen Nebenproduktes Propylencarbonat cPC einhergeht. Aus dem Katalysatorscreening konnte ein modifiziertes DMC Katalysatorsystem gefunden werden, das sich für den CO₂-Einbau im Niederdruckbereich besonders eignete. Es konnte auf diese Weise ein Polycarbonatpolyol mit ca. 6% Carbonatgehalt, bei nur 3% Nebenproduktanteil cPC erhalten werden. Die an diesen Proben mittels GPC untersuchten Polydispersitäten unterstreichen die prinzipielle Eignung des Katalysators für die Copolymerisation.

Die im Laborautoklav gewonnen Ergebnisse für die Synthese der CO₂-Polyole wurden im Rahmen von Aufskalierungsversuchen in eine 500L-Reaktoranlage der PCC Rokita SA transferiert. Eine Überführung des im Laborautoklaven optimierten Niederdruckverfahrens in diesen größeren Maßstab war allerdings noch nicht 1:1 möglich. Die Drücke aller durchgeführten Versuche waren trotz weiterer Optimierung (u.a. Zuflussrate und Reduktion der Reaktionstemperatur) über 10 bar und zählen somit nicht mehr zu Niederdruckverfahren.

Darüber hinaus ist festgestellt worden, dass der Anteil des unerwünschten Nebenproduktes cPC deutlich erhöht und unter den gegebenen Reaktorbedingungen noch begünstigt wurde. Weiter versuche wären notwendig.

Im Rahmen dieser Projektarbeit wurde regelmäßig der Stand der Technik und die aktuelle Patentlage überprüft. Die Patentschrift EP3878885A1 beansprucht die Herstellung von Polyethercarbonatpolyolen durch Alkoxylierungsreaktionen, bevorzugt mit PO bzw. EO, bei einem Reaktionsdruck von 2,5 bis 100 bar (s. Anspruch 5 „Verfahren [...], dadurch gekennzeichnet, dass [...] Kohlendioxid mit einem Druck von 2,5 bis 100 bar, besonders bevorzugt 4 bis 50 bar, insbesondere 8 bis 30 bar, eingesetzt wird.“¹

Das in dieser Projektarbeit definierte Ziel (s. Kapitel 2.3, „Einbau von CO₂ [in Polyethercarbonatpolyolen] mittels Niederdruckverfahren“) und die angestrebten Anwendungen (s. Kapitel 2.3.1, „Elastische Weichschäume [...], Synthese von CO₂-Polyolen für die Herstellung von Polyurethan-Weich- und Integralschäumen“) fallen somit vollumfänglich unter die Ansprüche des oben angegebenen Patents EP3878885A1.

Das Patent hat die Priorität 10.03.2020, ist aber erst am 15.09.2021 (18 Monatsfrist) veröffentlicht worden.

Aufgrund dessen wurde das Projekt in Abstimmung mit der DBU mit Wirkung zum 29.04.2022 beendet.

2 Einleitung

National und international leisten unterschiedliche Akteure ihren Beitrag zur Erforschung des Klimas, von Klimaveränderungen und der Einflussnahme auf das Klima. Hierbei kommt dem Kohlendioxid (CO₂) eine zentrale Rolle zu. Der sogenannte „Treibhauseffekt“ wird maßgeblich durch CO₂ verursacht. Neben dem vorkommenden CO₂ hinterlässt der Mensch durch die Verbrennung von Kohle, Erdöl, Erdgas in der Industrie oder beim Heizen einen großen CO₂-Fußabdruck. Seit dem Beginn der Industrialisierung wird weltweit immer mehr Kohlendioxid freigesetzt. Allein seit Mitte des 20. Jahrhunderts hat sich der globale Kohlendioxid Anstieg mehr als verdreifacht.²

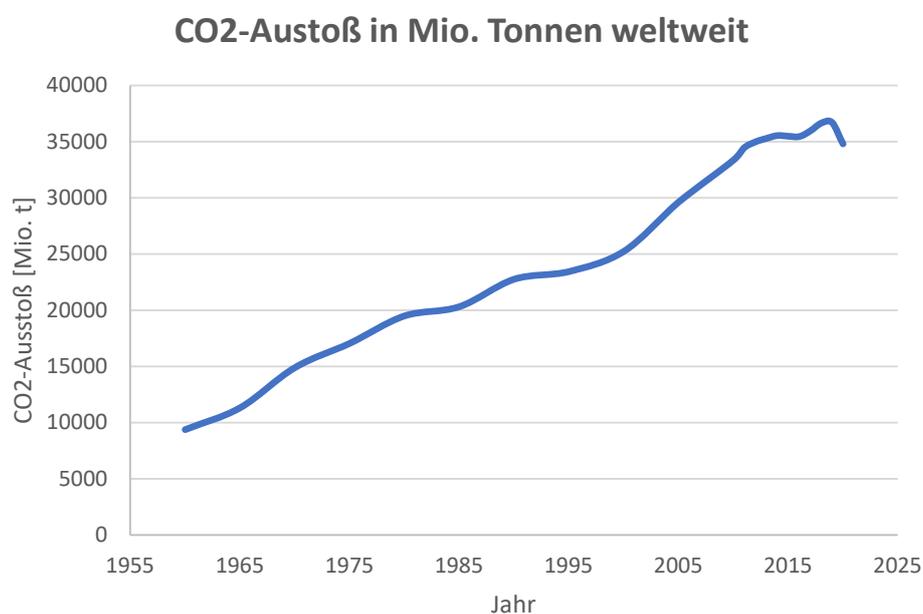


Abbildung 2-1: Graphischer Verlauf des CO₂-Austauschs während der letzten Jahrzehnte³

Von daher sind alle Maßnahmen, die dazu führen, den CO₂ -Ausstoß zu verringern bzw. das CO₂, welches allerorten entsteht, zu verbrauchen, von großem Interesse. Hierbei sind insbesondere die Projekte in der chemischen Industrie von Interesse, bei denen der Einsatz von CO₂ gleichzeitig dazu führt, dass CO₂ als Kohlenstoffquelle in der Synthese verwendet und dadurch der Verbrauch der fossilen Rohstoffe reduziert wird.

Das hierfür erforderliche CO₂ entsteht bei diversen technischen Prozessen, wie z. B. der Synthesegaskonvertierung, Verbrennungsreaktionen usw. in großen Mengen und wird zurzeit in die Atmosphäre entlassen.

Hiermit werden zwei umweltrelevante Aufgabenstellungen gleichzeitig berührt:

- 1) Das klimaschädliche CO₂ wird chemisch gebunden.

- 2) Das klimaschädliche CO₂ dient als C1 Rohstoffquelle, so dass fossile Materialien letztendlich eingespart werden.

2.1 Einbau von CO₂ durch Alkoxylierungsreaktionen

Die Nutzung des Kohlenstoffdioxids als nachhaltige C1 Quelle ist heute die Grundlage zahlreicher chemischer Prozesse, Produktionen und Forschungsprojekten. CO₂ ist jedoch thermodynamisch relativ stabil, da die einmalige Struktur keine typischen Kohlenstoff-Sauerstoff-Doppelbindungen ausbildet. Dadurch ist es sehr reaktionsträge und bildet im allgemeinen Gleichgewichte. Die Nutzung von CO₂ als C1 Rohstoffquelle ist dementsprechend mit Aufwand verbunden, entweder bei der Reaktionsführung (T, p) oder bei einer Produktabtrennung (Umsatz).

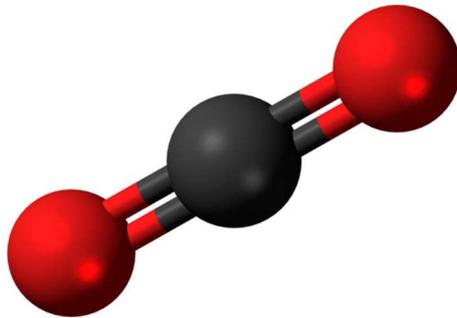


Abbildung 2-2: Struktur Kohlenstoffdioxid

Eine großtechnische Möglichkeit CO₂ einzubauen, ist die Reaktion zwischen Propylenoxid (PO) und CO₂. Diese Reaktion stellt eine Ausnahme im oben genannten thermodynamischen Gleichgewicht dar. Dies liegt an der begünstigten Enthalpie bei der Ringöffnung von PO von etwa $95 \pm 5 \text{ kJ mol}^{-1}$.⁴

Alternativ reagieren Alkoxide (bevorzugt PO) und CO₂ in Polymerisationsreaktionen, d.h. die Copolymerisation zwischen Alkoxiden, der sog. Alkoxylierung. Gebildet werden Polyethercarbonatpolyole (PCP), im Besonderen Polypropylencarbonatpolyole (PPC).

Die Alkoxylierung ist eine chemische Reaktion, bei der ein Alkylenoxid durch einen geeigneten Katalysator ringgeöffnet und durch Polyaddition an eine andere Verbindung gebunden wird (s. Schema 3-5). 1863 berichtete Wurtz über die erste Polymerisation von Ethylenoxid (EO). Die diesem Prozess zugrunde liegende Reaktion ist die Polymerisation eines Alkylenoxids (Alkoxylierung) an ein Polyol-Starter Molekül (H-funktionelle Startersubstanz), das z.B. als mono-, di- oder mehrfachfunktioneller Alkohol vorliegen kann. Je nach Art des Alkylenoxids spricht man dabei von Propoxylierungen (Propylenoxid PO), Ethoxylierungen (Ethylenoxid EO), Butoxylierung (Butylenoxid BO) oder deren Mischungen.

Wichtige Anwendungsgebiete für Alkoxylierungen sind Massenproduktionen von Poly(ethylenglycol), Poly(propylenglycol) und Ethylenoxid/Propylenoxid-Copolymeren. Sie werden für chemische Zwischenprodukte, Schmierstoffe, industrielle Tenside sowie Kosmetik- und Körperpflegeprodukte verwendet.⁵

Wie bereits oben beschrieben, stellt die der Einbau von CO₂ auch bei der Alkoxylierung eine Herausforderung dar. Eine typische Reaktionsgleichung ist im Folgenden dargestellt. Der Einbau von CO₂ ist maßgeblich durch die Reaktionsbedingungen beeinflusst, meist wird es zu einem kleineren Teil eingebaut.

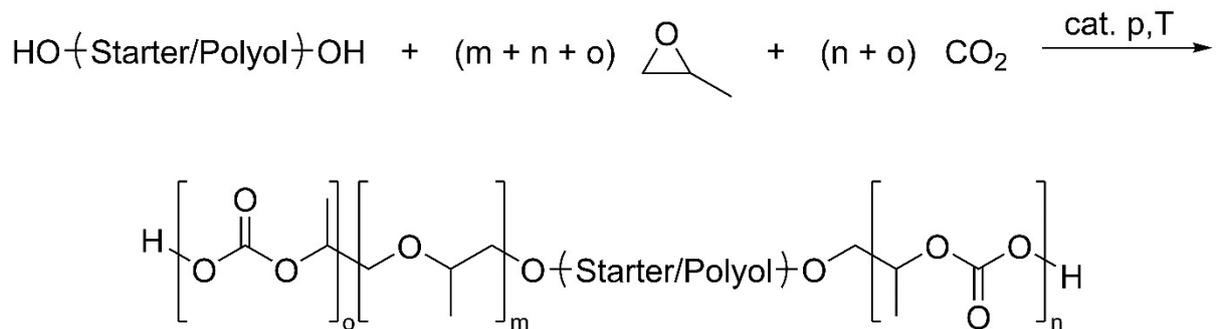


Abbildung 2-3: Exemplarische Propoxylierungs- Reaktion von Propylenoxid und CO₂ in Gegenwart eines speziellen Katalysators unter geringem Druck. Das Starter-Molekül für den Aufbau des Polyols ist im gezeigten Beispiel linear und difunktionell, kann aber für den Aufbau verzweigter CO₂-Polyole durchaus höherfunktional sein.

Aufgrund der chemischen Besonderheit ist ein mögliches Nebenprodukt das zyklische Propylencarbonat cPC. Eine industrielle Synthese von cPC, ausgehend von PO und CO₂, wird industriell in kontinuierlichen Anlagen durchgeführt, wobei meist ein Bromid-Ion (z. B. ZnBr₂) als Katalysator verwendet wird. cPC ist eine klare, farblose, fast geruchlose Flüssigkeit, die als Lösungsmittel oder Weichmacher Anwendung findet. Durch die zyklische Struktur besitzt es eine geringe Ringspannung und ist chemisch/thermisch sehr stabil. Der Siedepunkt liegt bei 242°C.

2.2 Stand der Technik – Projektstart

Die Herstellung von Polyethercarbonatpolyolen ist bereits seit mehr als 40 Jahren bekannt.⁶ Vor allem PPC ist besonders von Interesse. PPC ist ein biologisch abbaubarer Thermoplast mit einer Glasübergangstemperatur zwischen 30 und 45°C je nach Zusammensetzung und Molekulargewicht. Es ist in vielen organischen Lösungsmitteln löslich und mit einigen anderen Polymeren mischbar. PPC wurde erstmals 1969 von Inoue et al. durch Umsetzen von CO₂, Propylenoxid und Diethylzink/Wasser als Katalysator hergestellt.

Heutzutage stellen Unternehmen wie Covestro oder Aramco Polyethercarbonatpolyole im großen Maßstab her. Im Speziellen hat Covestro das sogenannte Dream Production Verfahren für die chemische CO₂-Fixierung entwickelt.⁷

Dabei sind vor allem die verwendeten Reaktoren, die Prozessparameter (wie Reaktionsdruck, Volumenanteil CO₂, Reaktionstemperatur) und das eingesetzte Katalysatorsystem entscheidend für die Produktqualität und den Carbonatanteil. Ein Überblick der verschiedenen Herstellungsverfahren wird im Folgenden dargestellt.

Typische Patentschriften, wie EP3752548B1, EP3060596B1 oder WO2014/033071A1 beschreiben Verfahren zur Herstellung von PCP mit unterschiedlichen Katalysatorsystemen, Reaktorsystemen oder Reaktanten. Die Patentschrift EP3060596B1 beschreibt ein Verfahren, in dem PCP durch die Anlagerung von Alkylenoxiden und Kohlendioxid an H-funktionelle Startersubstanzen in Gegenwart eines Metallkatalysators (z.B. Doppelmetallcyanid-Komplex) in einem kontinuierlichen Verfahren.

WO2014/033071A1 beschreibt ein Verfahren zur Herstellung von PCP, bei dem im Reaktor ein Suspensionsmittel eingesetzt wird. Dadurch kann der Einbau von CO₂ begünstigt werden und es wird eine verbesserte Selektivität (Verhältnis cPC/PCP) erzielt.

Alle derzeit bekannten und patentierten Verfahren zur Herstellung von PCP/PPC verwenden Hochdruckverfahren, d.h. der Reaktionsdruck während der Copolymerisation beträgt mehr als 10 bar, i.d.R. um die 35 bar. Dadurch kann das chemische Gleichgewicht Richtung Produkt gedrückt werden und die Reaktionsträgheit des CO₂ überwunden werden. Der Unterschied in der Reaktivität PO/CO₂ wird verringert. Diese hohen Reaktionsdrücke bedürfen besonderer Planung der Reaktorsysteme. Eine großtechnische Umsetzung wird dadurch kostenintensiver und sicherheitstechnisch problematischer. Zudem wird auch die Bildung des Nebenprodukts cPC begünstigt, wodurch aufwendige Aufreinigungsverfahren angeschlossen werden müssen.

Zusätzlich werden bei dem beschriebenen Stand der Technik werden PCP mit typischen Carbonatanteilen von bis zu 50% erzeugt. Dadurch können die Eigenschaften des Produkts stark beeinflusst bzw. variiert werden. Manche der resultierenden Materialien weisen Eigenschaften wie biologische Abbaubarkeit und Biokompatibilität auf, haben eine merkliche Gasbarriere Eigenschaften und können durch den Einsatz von CO₂ relativ günstig sein. Dadurch sind diese Copolymere besonders für kurzfristige Anwendungen, wie z.B. Lebensmittelverpackungen, geeignet. Ein kostengünstiger und umweltschonender Austausch von bestehenden Homopolymeren ist jedoch nicht möglich.

2.2.1 Katalysatorsysteme

Das verwendete Katalysatorsystem hat großen Einfluss auf das Produktdesign, wie die folgende Abbildung 2-4 schematisch darstellt.

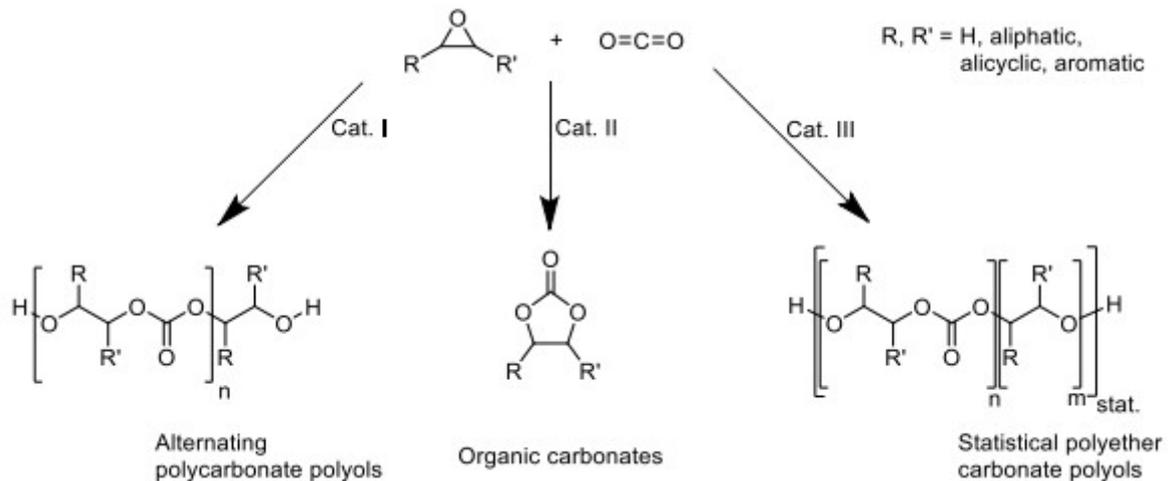


Abbildung 2-4: Schematische Darstellung der Reaktion von Alkoxiden und CO_2 bei verschiedenen Katalysatorsystemen.⁸

Bekannte Katalysatoren umfassen Metall-Komplexe (Co, Cr, Zn) mit makrocyclischem Porphyrin, Salen oder β -Diiminat-Liganden oder heterogenen Verbindungen, wie ternäres Seltenerdmetall/Zink-dialkyl-Mischungen. Die am häufigsten verwendeten Katalysatorsysteme für Copolymerisationen von Alkoxiden und CO_2 sind DMC, Zinkglutarate und weitere Metallkomplexe.

Doppelmetall-Cyanid-Komplex (DMC) stellen den gängigsten Katalysator für die Alkoxylierung dar. Zunächst wurde der Katalysator für Homopolymerisationen eingesetzt, gewann aber schnell an Bedeutung auch für Copolymerisationen. DMC-Katalysatoren wurden 1963 entwickelt, gewannen aber in den 1980er Jahren an Bedeutung. Der Katalysator enthält Metallkomplexe von Zink (oder anderen zweiwertigen Metallen) und Kobalt, die aus Lösungen von Metallhalogeniden und Hexacyanometallaten in Gegenwart von koordinierten Organoligandensystemen ausgefällt werden. Die Wahl der Liganden (z.B. Alkohole) und Komplexbildner (z.B. kurzkettenige Polyether, GLYME) charakterisieren die Aktivität des DMC. Der DMC ist in der Lage, Propylenoxid zu linearen Oligomeren und Polymeren zu homo- und copolymerisieren. Verglichen mit konventionellen Katalysatoren, wie (Erdalkali)metallalkoxiden oder (Erdalkali)metallhydroxiden (z. B. CaOH_2 , KOH), besitzen DMC-katalysierte Polyether geringere Ungesättigtheiten, engere Molekulargewichtsverteilungen (geringe Polydispersität) und niedrigere Viskositäten. Für die DMC-katalysierte Alkoxylierung ist jedoch immer ein Startermolekül notwendig.⁹

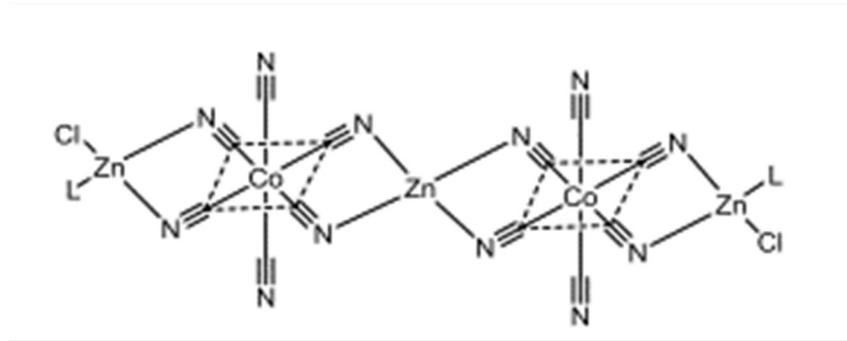


Abbildung 2-5: Generelle Struktur von Doppelmetall-cyanid-Komplexen

Zinkglutarate,¹⁰ z.B. Zinkdicarboxylate sind sehr geeignet, um das Verhältnis von Alkoxid/CO₂ während der Copolymerisation zu steuern. Sie finden bereits seit Jahrzehnten Anwendung. Zinkcarboxylate sind im Gegensatz zu DMC einfach zu synthetisieren und zu handhaben, Sie besitzen eine moderate Aktivität und können eine hohe Produktivität haben.

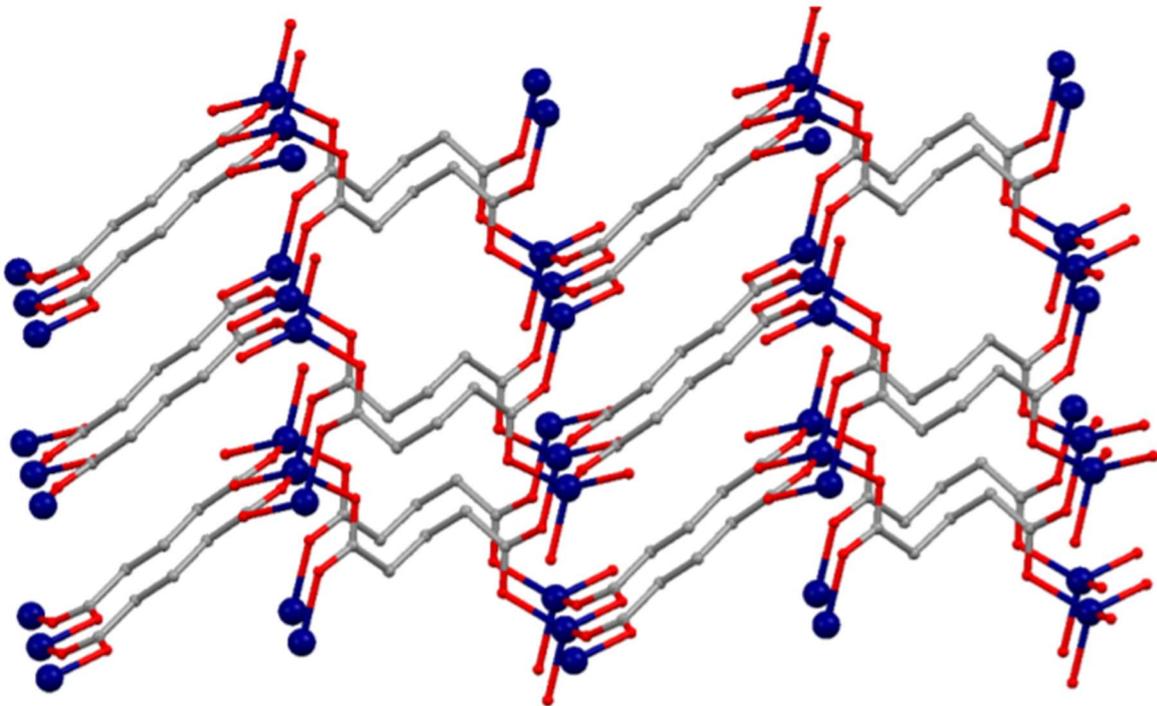


Abbildung 2-6: Einkristallstruktur von Zinkglutarat (blau: Zink, rot: Sauerstoff, grau: Kohlenstoff)¹¹

Heutzutage gibt es mittlerweile auch viele Ansätze, in denen Mischungen verschiedener Katalysatorsysteme angewandt werden, um ein optimales Verhältnis zwischen CO₂-Einbau und Reaktionsparameter zu erhalten. Durch die Kombination können höher molekulare Polyethercarbonatpolyole hergestellt werden, ohne, dass ein Startermolekül notwendig ist.

2.3 Projektidee

Der Einbau von Kohlenstoff stellt – wie oben beschrieben – einen entscheidenden Beitrag zur Reduktion der Treibhausgase dar.

Die Projektidee basiert auf dem Einbau von CO₂ mittels Niederdruckverfahren. Unter Verwendung eines speziellen Katalysatorsystems, der die Reaktionsführung unter geringen Druckverhältnissen ermöglicht, können gezielt Carbonatanteil im Polyol erzeugt werden. Dabei können die oben genannten Probleme des Hochdruckverfahrens, wie erhöhter Anteil an Nebenprodukt cPC, die dadurch verbundenen Reaktormodifikationen, sowie Kosten- und Sicherheitstechnische Probleme überwunden werden.

Der Begriff Niederdruckverfahren wurde erstmals von Ziegler und Natta bei der Herstellung von Polyethylen definiert. Bei diesem Verfahren wird Ethen ohne erhöhten Druck in Gegenwart von sogenannten Koordinationskatalysatoren polymerisiert.¹² In diesem Projekt beschreibt das Niederdruckverfahren die Copolymerisation von Alkoxiden (bevorzugt PO, EO oder Butylenoxid BO) und Kohlenstoffdioxid bei Drücken unter 10 bar. Der niedrige Druck hat den Vorteil, den oben genannten Problemen des Hochdruckverfahrens entgegenzuwirken.

Da die Muttergesellschaft (PCC SE) der PolyU GmbH bzw. deren Tochtergesellschaften und Beteiligungen über diverse Anlagen zur großtechnischen Herstellung von Polyether- und Polyester-Polyolen verfügen, ist das Interesse an dem CO₂-Einbau hin zu Polycarbonat-Polyolen naheliegend. Hierdurch wird zum einen CO₂ verbraucht und zum anderen die entsprechende Menge der normalerweise verwendeten Kohlenstoffquelle (z.B. Erdgas) bei der Fertigung direkt oder indirekt eingespart. Der weitere Beitrag der PolyU GmbH besteht zudem darin, durch Entwicklung von Rezepturen auf der Basis der CO₂-haltigen Polyole eben diesen Produkten eine breite Anwendbarkeit zu ermöglichen.

Hierfür ist es erforderlich, möglichst viele Kunden in Hinblick auf die modifizierten Produkte zu erreichen.

Da der deutsche Markt kundenseitig der technologisch anspruchsvollste ist, ist die PolyU GmbH aufgrund ihrer hervorragenden Marktkenntnisse prädestiniert, diese Arbeit zu leisten. Nur durch gute Abstimmung der Rezeptierungen mit den Kunden wird es gelingen, die Kunden mit dieser sehr umweltrelevanten Innovation vertraut zu machen. Die Rückmeldungen von den Kunden werden dann bei PolyU GmbH in neue Rezeptierungen umgesetzt und so lange zirkuliert, bis einwandfreie technische Lösungen vorliegen. Dabei kann es auch erforderlich sein, an den Polyolen selbst Anpassungen vorzunehmen, die von der PolyU GmbH gesteuert werden. Die neuen CO₂ haltigen Polyole bzw. die daraus hergestellten 2-komponentigen PU-Systeme werden dann durch die PolyU GmbH vertrieben.

2.3.1 Innovativer Charakter des Projektes

Für die chemische CO₂-Fixierung ist von Covestro das sogenannte Dream Production Verfahren entwickelt worden, das den Zugang zu unterschiedlich aufgebauten CO₂-Polyolen ermöglicht und kommerziell verfügbar macht. Die Herstellung der CO₂-Polyole, die einen speziellen Katalysator erfordern, findet dabei unter drastischen Reaktionsbedingungen statt, da die Reaktion bei hohem CO₂-Überdruck (bis zu 100 bar) sowie hohen Temperaturen (bis zu 130°C) durchgeführt werden muss. Die kommerzielle Verwendung der so erhaltenen CO₂-Polyole reduziert sich unseres Wissens auf die Produktion von Matratzenschäumen, wobei weitere Anwendungsfelder gesucht werden.

Die von uns geplante Differenzierung gegenüber dem Covestro Herstellverfahren und Anwendungsbereichen der Polyole basiert auf den nachfolgenden Ansätzen:

1. Im Unterschied zu dem Covestro Verfahren wird von PCC Rokita SA / PolyU GmbH angestrebt, den Aufbau von CO₂-Polyolen unter Niederdruckbedingungen zu erreichen. Dies hat den Vorteil von wesentlich geringeren Investitionskosten im Vergleich zu einem Hochdruckverfahren und bedeutet somit auch eine energie- und kosteneffizientere Reaktionsführung. Hierzu arbeitet PCC Rokita SA mit einem externen Partner aus dem Hochschulbereich zusammen, der verschiedene aussichtsreiche Katalysatoren zur Verfügung stellt. Durch Variation der Reaktionsbedingungen sollen Polyole entwickelt werden, die einen CO₂-Gehalt von bis zu 10 % besitzen.
2. Darüber hinaus wird von Projektstart an eine möglichst breite Anwendungsausrichtung der neu hergestellten CO₂-Polyole angestrebt, die sich an den vorhandenen Produktgruppen orientieren.
 - Klebstoffe und Elastomer-Dichtungen (Verklebung von Oberflächen)
Synthese von CO₂-Polyolen für die Herstellung von PU-Klebstoffen für die Verklebung von Holz, Styropor-, Mineralwolle oder Gummigranulaten.
Die für diese Produktgruppe hauptsächlich eingesetzten Polyole sind gekennzeichnet durch einen linearen Aufbau der Molekülkette und hohe Molekulargewichte (MW > 2000 g/mol), um die für Herstellung der Verklebungen und Dichtungen erforderliche Flexibilität und Elastizität aufzubauen. Als Polyol-Starter für die in Abb. 1 aufgezeigte Reaktion kommen dementsprechend für die Untersuchung insbesondere lineare-difunktionelle Moleküle mit geringer Molekülmasse infrage. Die technischen Eigenschaften der Kleber- und Dichtungssysteme werden durch ihr

Haftungsvermögen, Härte, Zugfestigkeit, Bruchdehnung, Verhalten bei hohen und tiefen Temperaturen sowie unter Witterungseinfluss charakterisiert, die als Maßstab für die mit CO₂-Polyolen aufgebauten Rezepturen gelten.

Es wird ein Marktpotential von ~5000 Tonnen jährlich prognostiziert.

- Spritzschaumanwendungen (für die Außen- und Innenisolation von Häusern)

Synthese von CO₂-Polyolen für die Herstellung Dämmmaterialien zur Reduzierung des Energieverbrauchs

Hauptrohstoffe für die Rezeptierung von Polyolmischungen für diese Anwendungen sind Polyole mit OH-Funktionalitäten von $f \geq 4$ und relative geringe Molekulargewichte ($MW < 1000 \text{ g/mol}$), um die Ausbildung harter und steifer Polyurethanschaumstrukturen zu ermöglichen. Als Startermoleküle für die Umsetzung nach Abb. 1 und Aufbau entsprechender CO₂-Polyole kommen höherfunktionale Alkohole wie Pentaerythrit, Sorbit etc. in Frage.

Die technischen Anforderungen, die auf Basis der mit CO₂-Polyolen modifizierten Rezepturen erzielt werden sollen, ergeben sich aus dem Eigenschaftsspektrum aktueller Hartschaumrezepturen, die durch folgende Eigenschaften gekennzeichnet sind: Wärmeleitfähigkeit, Reaktionszeiten, Rohdichten, Brandklassen, Druckfestigkeiten und Geschlossenenzelligkeit.

Es wird von einem Marktpotential von ~ 10000 Tonnen jährlich ausgegangen.

- Elastische Weichschäume (Automotive Teile, wie Sitze, Dachhimmel, Lenkräder)
Synthese von CO₂-Polyolen für die Herstellung von Polyurethan-Weich- und Integralschäumen.

Als Basispolyole für die Rezeptierung entsprechender Systeme dienen Polyole mit OH-Funktionalitäten von 3 und Molekulargewichten von ca. 5000 g/mol. Als Polyol-Starter dienen trifunktionelle Alkohole wie Glycerin oder 1,1,1-Trimethylolpropan (s. **Fehler! Verweisquelle konnte nicht gefunden werden.**)

Die technischen Anforderungen an die mit CO₂-Polyolen modifizierten Systeme werden im Wesentlichen bestimmt durch Parameter wie Stauchhärte, Rohdichte, Zugfestigkeit, Bruchdehnung und Kompressionsverhalten, die für die bestehenden Systeme als Maßstab gelten.

Das mengenmäßige Marktpotential ist ~10000 Tonnen jährlich.

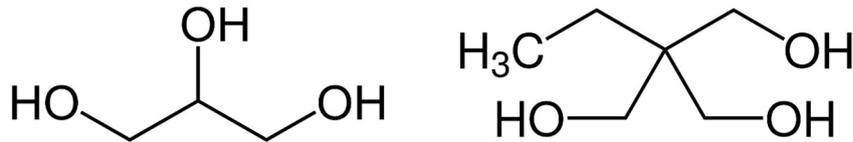
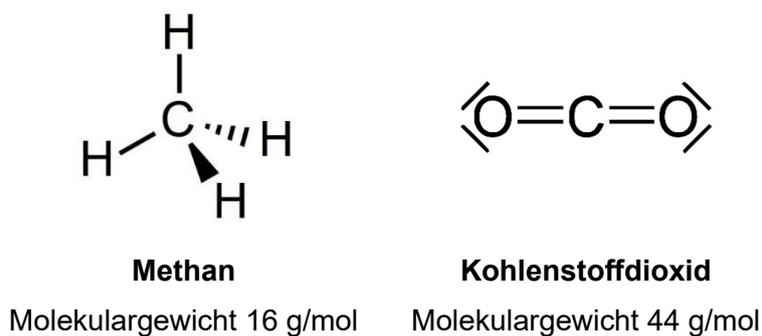


Abbildung 2-7: links: Strukturformel von Glycerin, rechts: Strukturformel von 1,1,1-Trimethylolpropan

Für alle hier aufgezeigten Produktsysteme stellt sich aus Entwicklungssicht zunächst die Frage, ob die Herstellung der CO₂-Polyole prinzipiell möglich ist und welche technischen Eigenschaften die neuen Produkte (z.B. Viskosität) besitzen. Im nächsten Schritt ist dann zu überprüfen, bis zu welchen Anteilen die neu entwickelten CO₂-Polyole in die jeweiligen bestehenden Rezepturen zugegeben bzw. ausgetauscht werden können. Hierbei stehen vor allem die Verarbeitungs- und Produktspezifikationen bestehender oder neuer Produkte bzw. Kundenanforderungen im Vordergrund.

2.3.2 Umweltrelevanz

Finales Ziel sollte schließlich sein, einen essenziellen Teil der verkauften Polyole durch CO₂-haltige Polyole zu ersetzen. Bei einer Gesamtproduktion bei PCC Rokita SA in Höhe von über 120.000 Tonnen könnten dies bis zu 50.000 Tonnen werden, die als CO₂-haltige Polyole hergestellt werden. Wir gehen dabei von einer Substitution von auf fossilen Rohstoffen basierenden Kohlenstoffquellen in Höhe von durchschnittlich über alle Produkte von 10 % aus. Wenn wir bei der Substitution von auf fossilen Rohstoffen basierenden Kohlenstoffquellen beispielhaft von Methan (CH₄) ausgehen, ergibt sich dabei folgende Berechnung:



Daraus folgt vom Kohlenstoffgehalt, dass 1 Tonne CH₄ ca. 2,75 Tonnen CO₂ entspricht. D. h., bei dem geplanten Ersatz von 10 % der Kohlenstoffquelle durch CO₂ bei 50.000 Tonnen Polyole bedeutet dies:

13.750 Tonnen CO₂ ersetzen 5.000 Tonnen CH₄.

Dieses angestrebte Ziel soll technologisch gesehen in zwei Schritten umgesetzt werden. Für den ersten Schritt wird eine Laboranlage aufgebaut, mit der prinzipielle Untersuchungen über das Verfahren, den geeigneten Katalysator und die optimalen Prozessparameter entwickelt werden. In dem dann folgenden zweiten Entwicklungsschritt werden die gemachten Erfahrungen auf eine dann den Ergebnissen der Laboranlage folgende Pilotanlage umgesetzt. Die hier zu sammelnden Erkenntnisse dienen zum Auslegen der eigentlichen Produktionsanlage. Aufgrund des hohen technologischen Anspruchs dieser katalytischen Synthese ist die Pilotanlage ausgesprochen wichtig.

3 Hauptteil

Im folgenden Teil dieses Abschlussberichtes wird die praktische Arbeit beschrieben. Hierzu werden zunächst verschieden Marktprodukte charakterisiert und eine geeignete Analysenmethode entwickelt.

Im Folgenden werden auf Basis verschiedener Katalysatorsysteme und Reaktionsbedingungen erste Versuche im Labormaßstab durchgeführt. Mit Hilfe der Erkenntnis können im Folgenden Aufskalierungsversuche gemacht werden.

Im Anschluss erfolgt eine Bewertung der Produktqualität in Bezug auf die Reaktionsbedingungen und die Kundenresonanz.

3.1 Status Quo und Entwicklung einer Analysenmethode zur Bestimmung des CO₂-Anteils in CO₂-Polyolen

Zum Projektbeginn wurden auf dem Markt erhältliche Produkte (CO₂-Polyole) erworben und charakterisiert. Dabei wurden physikalische Produkteigenschaften, wie das Aussehen, der Aggregatzustand oder die Viskosität gegen die Eigenschaften wie Carbonatanteil (= eingebautes CO₂), Molmasse, OHZ oder Funktionalität verglichen. Die Daten sind in Tabelle 3-1 dargestellt. Hierbei fällt auf, dass vor allem die Viskosität und der Aggregatzustand nicht von der Molmasse, jedoch stark vom Carbonatanteil beeinflusst wird. Je höher der Carbonatanteil im Produkt, desto höher ist die Viskosität des Produktes und umso stärker fällt eine Gelbfärbung auf. Diese Beeinflussung der Produkteigenschaften zeigen deutlich, dass ein Polyolaustausch in Formulierung besonders bevorzugt bei niedrigen Carbonatanteilen ist.

Tabelle 3-1: Technische Daten verschiedener Marktprodukte

| | Carbonat [%] laut TDS | Aussehen | Viskosität [mPas] | Funkt. | MW [g/mol] | OHZ [mg KOH/g] | Carbonat [%] via NMR | Carbonat [%] via IR |
|------------|--------------------------|--------------------|-------------------|--------|------------|----------------|-------------------------|------------------------|
| Referenz 1 | 14 | Farblos flüssig | 900 | 2 | 1000 | 112 | 13 | 14 |
| Referenz 2 | 20 | Farblos flüssig | 60000 | 2 | 2000 | 56 | 26 | 20 |
| Referenz 3 | 20 | gelb flüssig | 30000 | 3 | 3000 | 59 | 20 | 20 |
| Referenz 4 | 40 | gelb flüssig | n/d | 2 | 1000 | 112 | n/d | 40 |

Auf Basis der Referenzmaterialien wurden Analysenmethoden zur Ermittlung des Carbonatanteils untersucht. Zu Beginn wurden externe NMR- und IR-Analysen durchgeführt. Beispielhaft sind die Analysendaten von Referenz 1 in Abbildung 3-1 und Abbildung 3-2 dargestellt. Zudem enthält Tabelle 3-2 die Signalzuordnung des NMR-Spektrums. Über die

Verhältnisse der Signale kann man den Carbonat-Anteil der einzelnen Proben ermitteln. Die Daten für alle Referenzen sind ebenfalls in Tabelle 3-1 dargestellt.

Tabelle 3-2: Signale im $^1\text{H-NMR}$ und deren Zuordnung zum Polyol (verwendet von EP3526270B1)

| | Verschiebung in ppm | Bezeichnung | Fläche entspricht Anzahl H-Atome |
|----------|------------------------|--|-------------------------------------|
| A | 1,10 - 1,17 | CH_3 -Gruppe der Polyether-Einheiten | 3 |
| B | 1,25 - 1,34 | CH_3 -Gruppe der Polycarbonat-Einheiten | 3 |
| C | 1,45 - 1,48 | CH_3 -Gruppe des cyclischen Carbonats | 3 |
| D | 2,95 - 3,00 | CH-Gruppe des freien, nicht abreagierten PO | 1 |

Das NMR-Spektrum von Referenz 1 zeigt die Signale A und B, die für die CH_3 -Gruppen der Polyether-Einheit bzw. der Polycarbonat-Einheit stehen. Aus dem Verhältnis derer Integrale kann man einen Carbonat-Anteil von 13% berechnen. Ein Signal C (zyklisches Nebenprodukt cPC) ist nicht erkennbar.

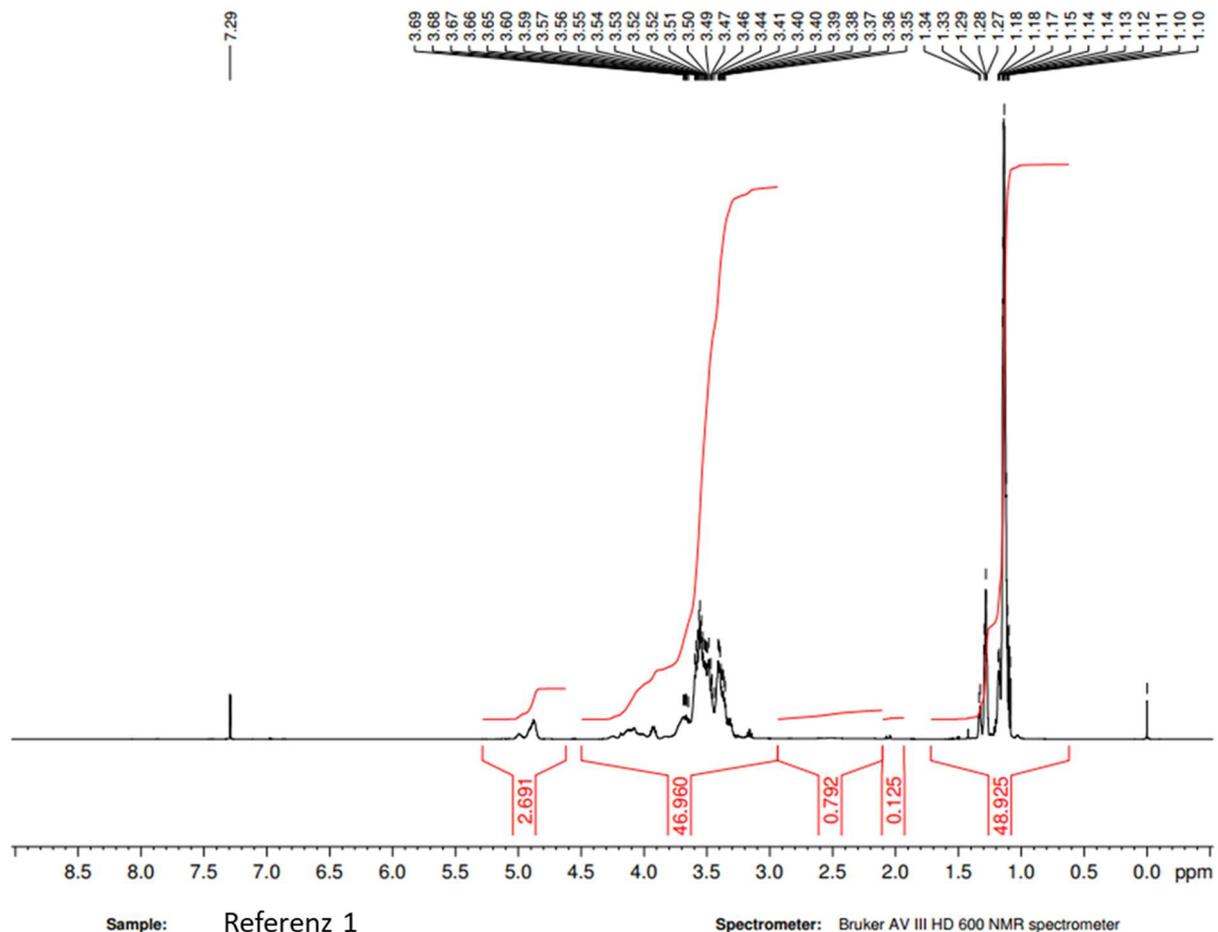


Abbildung 3-1: $^1\text{H-NMR}$ Daten von Referenz 1 (extern gemessen)

Die Auswertung der NMR-Daten deckt sich mit den folgenden IR-Daten.

Tabelle 3-3 enthält die Signalzuordnung des IR-Spektrums mit allen für dieses Projekt möglichen Banden. Über die Bandenverhältnisse kann man den Carbonat-Anteil der einzelnen Proben ermitteln.

Tabelle 3-3: Banden im IR und deren Zuordnung zum Polyol

| Bande [1/cm] | Bezeichnung |
|--------------|-----------------|
| 2350 | CO ₂ |
| 1800 | cPC |
| 1740 - 1750 | PPC |
| 1415 | PO |
| 1240 - 1280 | PPC |
| 830 | PO |
| 785 | cPC |
| 667 | CO ₂ |

Die Banden bei ca. 1742 1/cm und bei ca. 1258 1/cm stehen für die Schwingung der Carbonatgruppe. Für eine quantitative Auswertung kann die Bande bei 1742 1/cm herangezogen werden. Bei der Bildung des Flächenverhältnisses erhält man einen errechneten Carbonatanteil von 14%. Auch in den IR-Daten ist kein cPC nachweisbar, da diese bei ca. 1800 bzw. 785 1/cm liegen sollten.

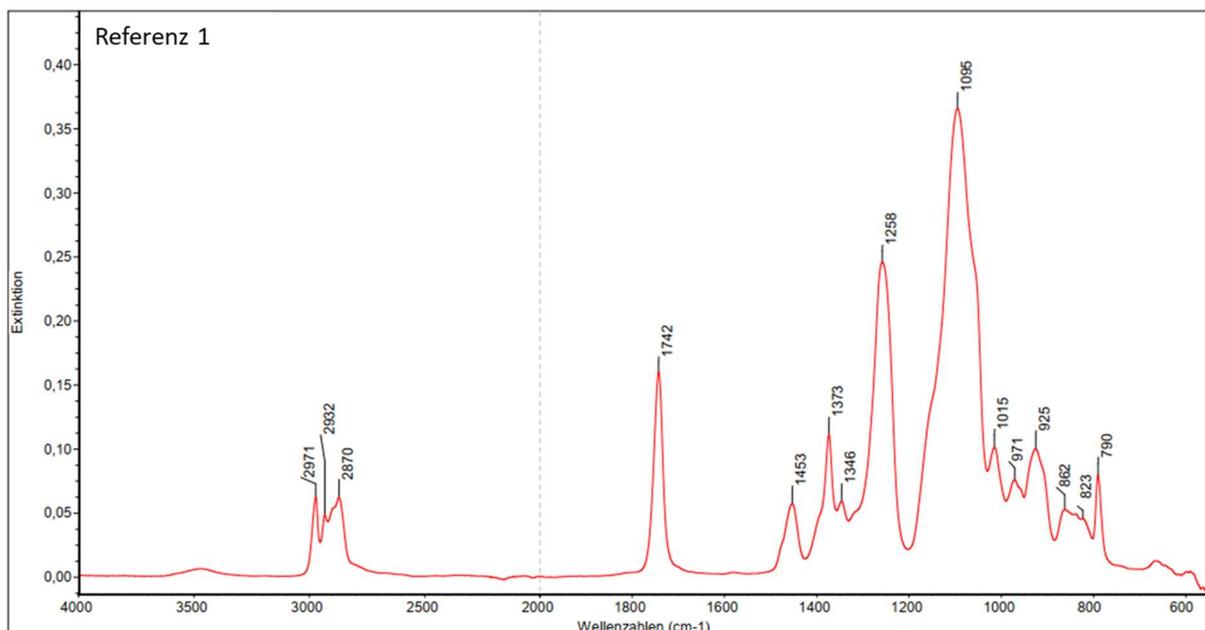


Abbildung 3-2: IR-Spektrum von Referenz 1 mittels ATR Methode (extern gemessen)

Die Ergebnisse zeigen, dass eine IR Messung mittels ATR für die Bestimmung des Carbonatanteils geeignet ist. Die ermittelten Werte entsprachen sogar besser den vom Hersteller angegebenen Werte als die Auswertung der NMR-Daten.

Aus diesem Grund wurde im Rahmen dieser Projektarbeit ein IR Spektrometer der Firma Thermo Scientific™ gekauft. Es handelt sich hierbei um das Nicolet™ iS5 Spektralphotometer mit dem iD7 ATR-Zubehör. Dieses Gerät besitzt einen monolithischen ATR-Diamantkristall sowie eine hocheffiziente und hochreflektierende Optik und ist bestens zur Ermittlung des Carbonatanteils in Polyethercarbonatpolyolen geeignet. Die Daten aus Tabelle 3-1 konnten reproduziert werden.



Abbildung 3-3: Thermo Scientific™ Nicolet™ iS5 Spektralphotometer mit iD7 ATR-Zubehör

Auf Basis der ausgewerteten IR-Daten der Referenzmaterialien konnte eine Kalibriergerade (s. Abbildung 3-4) erstellt werden, um im weiteren Verlauf des Projektes die Carbonat-Anteile der Versuchsprodukte zu ermitteln.

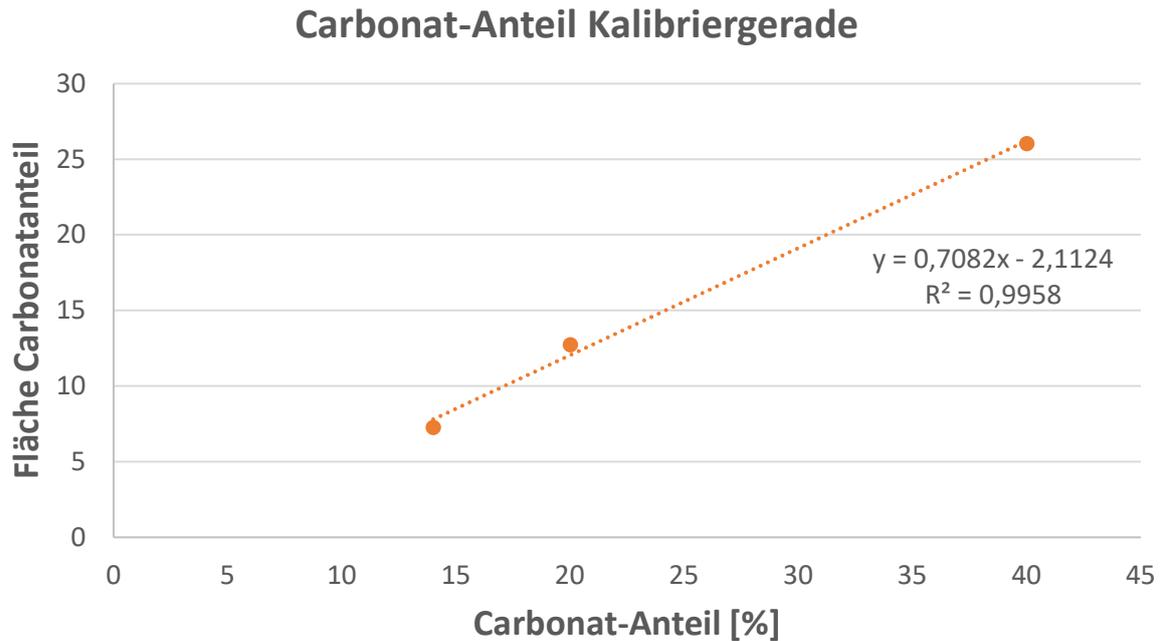


Abbildung 3-4: Kalibriergerade basierend auf den technischen Daten der Marktprodukte zur Ermittlung des Carbonatanteils eigener CO₂-Polyole

3.2 Laborexperimente zur Darstellung von CO₂-Polyolen

Auf Basis der in Kapitel 3.1 erhaltenen Erkenntnisse zu geeigneten Analysemethoden und Auswertungen wurden erste CO₂-haltige Polyole versuchsweise in einem einfachen Druckautoklaven hergestellt. Der schematische Aufbau des Reaktors ist in Abbildung 3-5 dargestellt. Es handelt sich um einen 7L-Druckreaktor aus Edelstahl mit integrierter Kühl- und Heizmöglichkeit. Die Alkoxide (z.B. PO, EO) werden über eine Ringleitung in den Reaktor zudosiert. Das CO₂ wird separat mittels externer Gasflasche zudosiert.

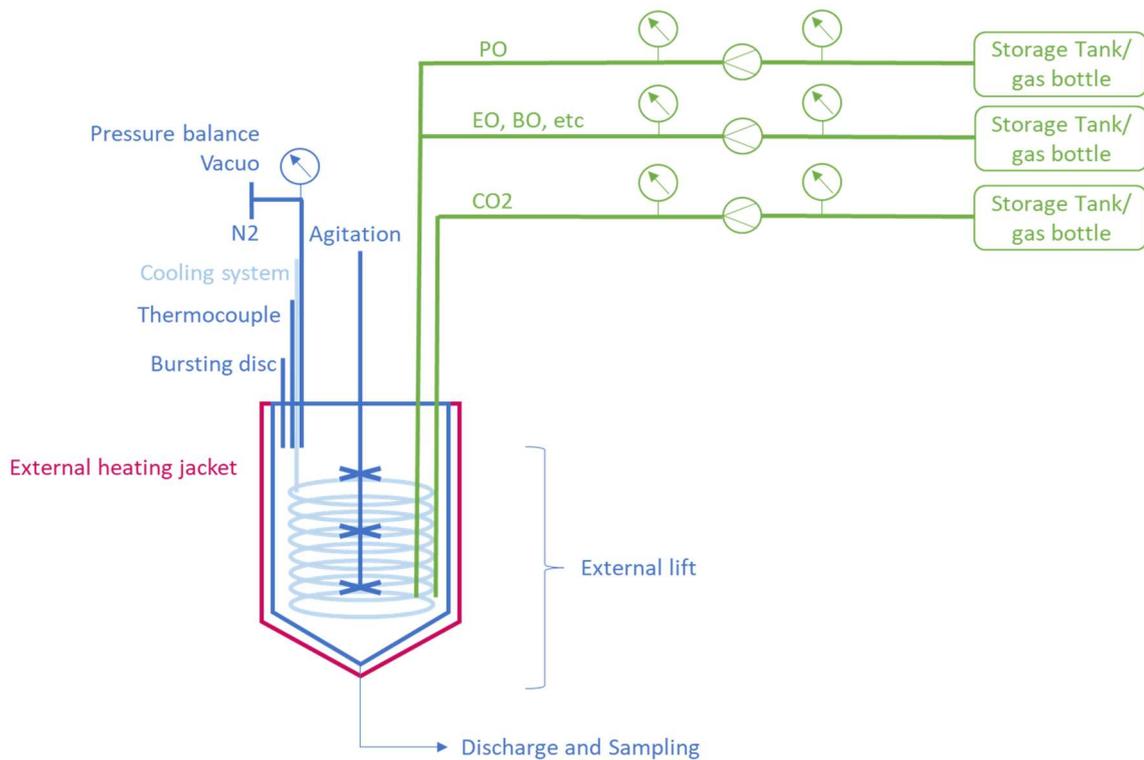


Abbildung 3-5: Schematische Darstellung des Druckreaktors zur Herstellung von Polyethercarbonatpolyolen bei PCC Rokita SA

Alkoxylierungsversuche, besonders Copolymerisationen mit CO_2 , sind abhängig vom gewählten Reaktorsystem und den Parametereinstellungen. Da der Stand der Technik keine genauen Angaben zu den Reaktor-Settings gibt, wurden zum Beginn der Experimentalphase verschiedene Zuflussraten, Drücke und Temperaturen getestet. Die Produktqualität und deren Optimierung der im Niederdruckverfahren hergestellten CO_2 -Polyole wurde hinsichtlich der im Polymer eingebauten Menge CO_2 , Anteil cPC, Viskosität und OH-Zahl analysiert. Die Auswertung des Carbonat-Anteils wurde mittels der in Kapitel 3.1 erhaltenen Kalibriergeraden bestimmt. Alle in dieser Arbeit hergestellten Experimente sind lineare Polypropylencarbonate, d.h., es wurde mit Propylenoxid als Alkoxid gearbeitet (s. Abbildung 3-6). Bei dem verwendeten Starter handelt es sich um ein kurzketziges, lineares Polypropylenglycol.

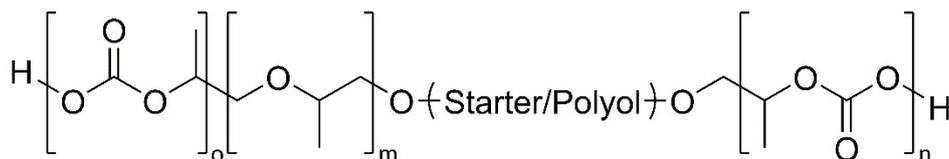


Abbildung 3-6: allgemeine Strukturformel von Polypropylencarbonat. Bei dem Starter handelt es sich um einen kurzketzigen, linearen Polyether (450 g/mol).

Im Labormaßstab wurden folgende Parameter getestet, um die optimalen Reaktionsbedingungen zu ermitteln. Dabei wurde das Verhältnis zwischen Kohlenstoffdioxid und PO konstant gehalten.

- Temperaturbereiche 80-120°C
- Lösemittelleinsatz (Toluol, cPC)
- 6 verschiedene Katalysatorsysteme
 - Zinkglutarat (vgl. Abbildung 2-6)
 - Katalysatorsystem bestehend aus DMC und Metallkomplexen
 - Handelsübliche Doublemetalcyanide-Katalysatoren (DMC A, DMC B, DMC C und D)

Bei den Katalysatorsystemen handelt es sich zum Teil interne Modifikationen, sodass im Weiteren nicht näher darauf eingegangen werden kann.

Zu Beginn wurden die Laborreaktoren der PCC Rokita SA verwendet. Zusätzlich wurden weitere Reaktoren ausprobiert, um die Robustheit des Systems bezogen auf die Reaktorgeometrie zu ermitteln. Insgesamt wurden drei verschiedene Reaktorsysteme im Labormaßstab getestet. Dadurch konnte im Labormaßstab sehr gut der Zusammenhang zwischen CO₂-Einbau, Anteil cPC und Reaktionsparameter ermittelt werden. cPC ist bekannt als nicht-reaktiver Weichmacher.

Die Ergebnisse der Laborversuche sind in Tabelle 3-4 dargestellt. Die Experimente sind den verschiedenen Katalysatorsystemen zugeordnet. Zudem wurden die gemessenen Reaktionstemperaturen und -drücke aufgeführt. Es wird sofort deutlich, dass Zinkglutarat (Polyol 1) nicht als Katalysator für die Herstellung von Polypropylencarbonaten im Niederdruckverfahren (<10bar) geeignet ist, da der Druck im Labormaßstab bereits bei 30bar liegt. Auch die Mischungen aus DMC und Metallkomplex (Polyol 2-4) zeigen erhöhte Drücke (>10bar). Ein Druckanstieg während der Alkoxylierungsreaktion ist normal, da sich das Flüssigkeit-Gas-Verhältnis durch die Zudosierung ändert und der Gasraum mit der Zeit kleiner wird. Ein starker/stärkerer Druckanstieg ist jedoch ein Indikator für einen schlechten oder gar keinen Einbau der Reaktanten in die Kette. CO₂ oder PO reichen sich dabei in der Gasphase an.

Tabelle 3-4: Daten zu den Laborversuchen zur Herstellung von PPC; es wurden sechs verschiedene Katalysatorsysteme verwendet; die Daten zu Drücken und Temperaturen wurden experimentell ermittelt

| Experiment | Katalysator | Reaktionstemp. [°C] | Reaktionsdruck [bar] |
|------------|--------------------|---------------------|----------------------|
| Polyol 1 | Zinkglutarat | 60 | 30 |
| Polyol 2 | DMC/Metall-Komplex | 120 | 15 |
| Polyol 3 | DMC/Metall-Komplex | 120 | 25 |
| Polyol 4 | DMC/Metall-Komplex | 120 | 15 |
| Polyol 5 | DMC/Metall-Komplex | 120 | 20 |
| Polyol 6 | DMC A | 145 | 34 |
| Polyol 7 | DMC A | 145 | 13 |
| Polyol 8 | DMC A | 90 | 5 |
| Polyol 9 | DMC A | 90 | 10 |
| Polyol 10 | DMC B | 90 | 5 |
| Polyol 11 | DMC B | 90 | 10 |
| Polyol 12 | DMC C | 90 | 5 |
| Polyol 13 | DMC C | 90 | 10 |
| Polyol 14 | DMC D | 90 | 5 |
| Polyol 15 | DMC D | 90 | 10 |
| Polyol 16 | DMC B | 145 | 5 |
| Polyol 17 | DMC B | 145 | 14 |
| Polyol 18 | DMC B | 145 | 13 |
| Polyol 19 | DMC B | 110 | 8 |
| Polyol 20 | DMC B | 110 | 14 |
| Polyol 21 | DMC B | 110 | 10 |
| Polyol 22 | DMC B | 110 | 10 |
| Polyol 23 | DMC B | 110 | 10 |

* Die rot dargestellten Drücke liegen außerhalb des Sollbereichs (<10bar)

Die oben diskutierten Ergebnisse zeigen, dass das Katalysatorsystem einen starken Einfluss auf die Konvertierung des CO₂ hat. Zinkglutarat, sowie das von uns verwendete DMC/Metall-Komplex Katalysatorsystem sind in der Lage sehr viel CO₂ einzubauen (s. Abbildung 3-7). Dabei handelt es sich um Lösungsmittelfreie Synthesen. Bei Zinkglutarat liegt der Carbonatanteil bei mehr als 40% und bei dem DMC/Me-Komplex System liegt er bei 10-18%. Gleichzeitig ist die Reaktion weg vom Nebenprodukt (zyklisches Propylencarbonat) begünstigt und es wird nur wenig davon gebildet (2%), teilweise unterhalb der Nachweisgrenze des IR. Jedoch zeigen die Druckdaten, dass in bei beiden Katalysatorsystemen ein deutlicher Druckanstieg von mehr als 10bar beobachtet wurde, sodass es sich nicht um das gewünschte Niederdruckverfahren handelt. Beide Katalysatorsysteme erfüllen daher nicht die erfordernten Reaktionsbedingungen.

Carbonat-Anteil & cPC-Anteil Katalysatorsystem: Zinkglutarat & DMC/Me-Komplex

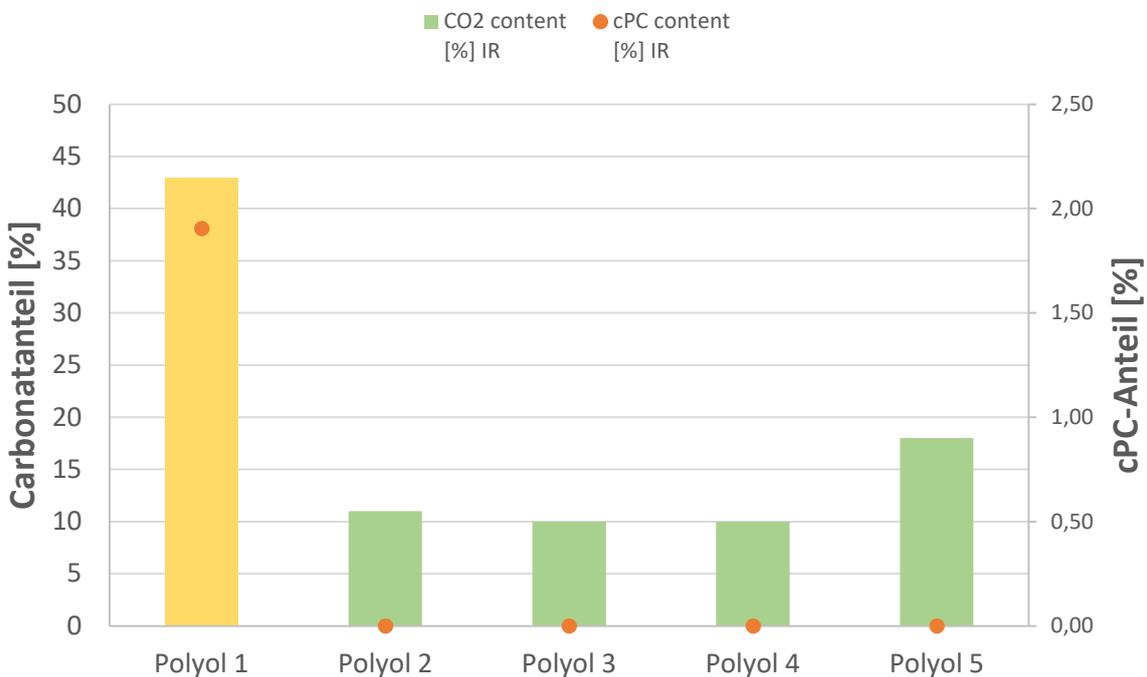


Abbildung 3-7: Graphische Darstellung des gebildeten Carbonat-Anteils und des entstandenen Nebenprodukts cPC für die Polyole 1 bis 5; Gelb: Zinkglutarat als Katalysator, grün: DMC-Me-Komplex als Katalysator

Im weiteren Verlauf des Projekts wurde das Katalysatorscreening mit dem Fokus auf DMC-Katalysatoren durchgeführt. Das Grundgerüst der verwendeten DMC ist gleich (s. Abbildung 2-5). Die Aktivität des DMC und das Verhältnis zwischen PO/CO₂-Einbau wird maßgeblich durch die Wahl der Liganden und Komplexbildner beeinflusst. Demnach unterscheiden sich die verwendeten Katalysatoren DMC A, DMC B, DMC C und DMC D im Verhältnis und Art der Liganden/Komplexbildner. Dabei wurde DMC C aus einer post-Modifikation von DMC A entwickelt und DMC D aus einer post-Modifikation von DMC B, welche den Einbau des CO₂ gegenüber Propylenoxid begünstigen soll.

Die Ergebnisse der ersten Versuche mittels DMC-Katalysatorsystem sind in Abbildung 3-8 dargestellt. Im Vergleich zu den vorherigen Ergebnissen liegen die gebildeten Carbonatanteile nur noch bei maximal 5%. Die Anpassung des Systems zeigt jedoch auch, dass es sich tatsächlich um ein Niederdruckverfahren handelt, da bei Drücken von 5 bzw. 10bar gearbeitet werden konnten. Somit konnte bewiesen werden, dass das Niederdruckverfahren geeignet ist, um CO₂ durch eine Alkoxylierungsreaktion einzubauen.

Carbonat-Anteil & cPC-Anteil Katalysatorsystem: DMC A bis D

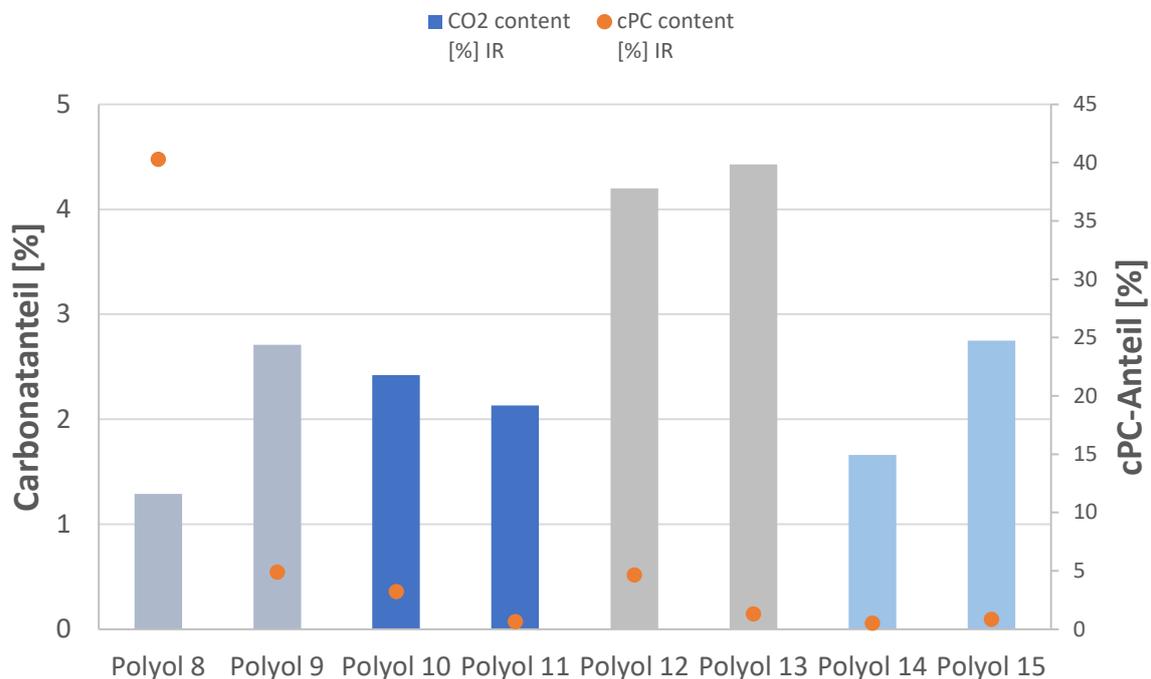


Abbildung 3-8: Graphische Darstellung des gebildeten Carbonat-Anteils und des entstandenen Nebenprodukts cPC für die Polyole 8 bis 15; Dunkelgrau: DMC A, dunkelblau: DMC B, grau: DMC C (hergestellt aus DMC A) hellblau: DMC D (hergestellt aus DMC D)

Gleichzeitig zeigen die Ergebnisse auch, dass der Anteil des eingebauten Kohlendioxids, sowie die Bildung des cPC Nebenprodukts von der Kombination aus DMC-System und Reaktionsdruck abhängen. So weisen die Polyole 11, 13 und 15 den höchsten Carbonatanteil mit dem geringsten Anteil an cPC auf. Hier wurde jeweils mit 5 bar Reaktionsdruck gearbeitet.

Zur weiteren Analyse der Produktqualitäten wurden GPC-Messungen (Gelpermeationschromatographie) von bestimmten Polyolen durchgeführt. Die GPC Daten der Polyole 12 bis 15 sind in Abbildung 3-9 dargestellt. Alle Graphen weisen deutliche Molmassenverbreiterungen auf. Dies spiegelt sich in großen PDI (Polydispersitätsindex) wider, welche deutlich über 2,0 liegen. Die Polyole 12 und 13 weisen sogar ein bimodales Verhalten mit zwei Maxima auf. Diese Ergebnisse sprechen dafür, dass die Reaktion inhomogen verlaufen ist und vermutlich Mischungen auf fast reinen Homopolymeren (PPG) und Polyolen mit hohen Carbonat-Anteilen vorliegen. Hervorgerufen werden solche Verbreiterungen oft durch inhomogene Katalysatoren oder schlechten Diffusionen innerhalb des Reaktors. Somit zeigt die post-Modifikation des DMC A bzw. B, dass zwar mehr CO₂ in das Polyol eingebaut werden konnte, dies jedoch zum Nachteil der Produkthomogenität erfolgt ist.

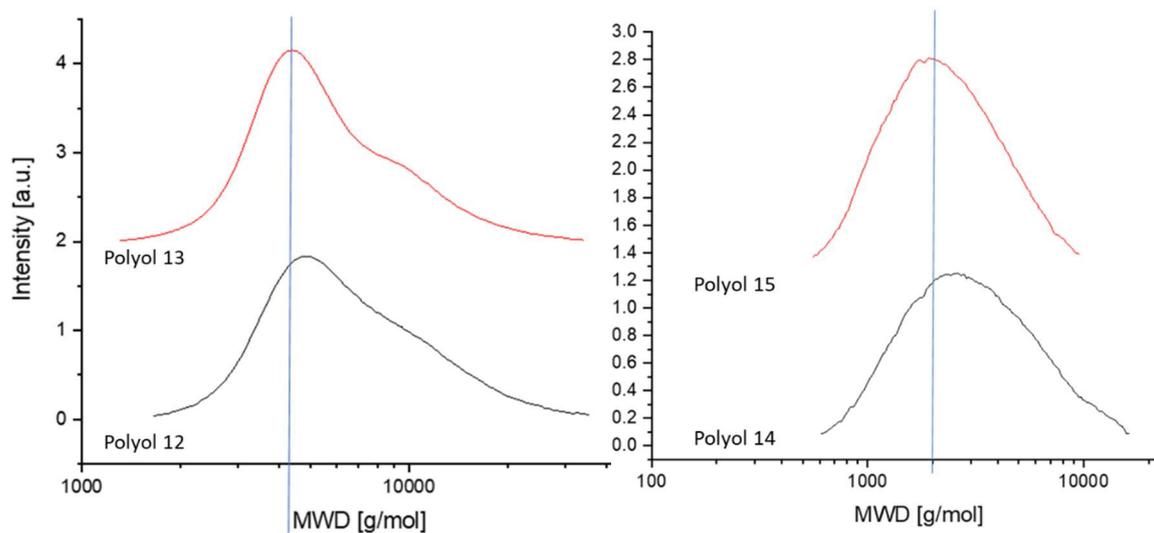


Abbildung 3-9: GPC Daten beispielhaft dargestellt von Polyol 12 (links schwarz), Polyol 13 (links rot), Polyol 14 (rechts schwarz) und Polyol 15 (rechts rot) (extern gemessen).

Auf Basis dieses Katalysator-Screenings, erwies sich DMC B als geeignetster Katalysator für die Copolymerisation von CO_2 und Propylenoxid im Niederdruckverfahren. Die weiteren Optimierungen, dargestellt in Abbildung 3-10, basieren hauptsächlich auf dem Einsatz von DMC B. Im Rahmen der Optimierungsversuche wurden verschiedenen Zuflussraten und Temperaturen, sowie der Einsatz von Lösungsmitteln getestet. So wurden die Polyole 16, 17 und 18 mit cPC als Lösungsmittel hergestellt. Die Anwesenheit von cPC sollte das Gleichgewicht zwischen Haupt- und Nebenprodukt Richtung PPC schieben. Zwar konnte in allen Versuchen die Robustheit des Systems (ermittelt durch die vorherigen Versuche) gezeigt werden, sodass auch bei Anpassung der Flussraten kein Unterschied in der Bildung des Carbonatanteils festgestellt werden konnte, jedoch ist eine Ermittlung des gebildeten cPC Anteils nicht möglich. Das gebildete Nebenprodukt cPC, sowie das bereits als Lösungsmittel vorliegende cPC, konnten nicht vom Hauptprodukt Polypropylencarbonat mit den in unseren Laboratorien vorhandenen verfahrenstechnischen Möglichkeiten abgetrennt werden (vgl hierzu Kapitel 3.2.2).

Toluol hingegen (Polyol 21) hat den Carbonat-Anteil deutlich, aber den cPC-Anteil nur gering erhöht und konnte nach der Reaktion über eine einfache Destillation entfernt werden.

Damit konnte gezeigt werden, dass sich abtrennbare Lösungsmittel zur Verbesserung des Copolymerisationsgrades eignen. Aus großtechnischer Sicht ist der Einsatz von (brennbaren) Lösungsmitteln jedoch ungeeignet, da das Verfahren dadurch sicherheitstechnisch aufwendiger und kostenintensiver wird.

Carbonat-Anteil & cPC-Anteil Katalysatorsystem: DMC A & DMC B

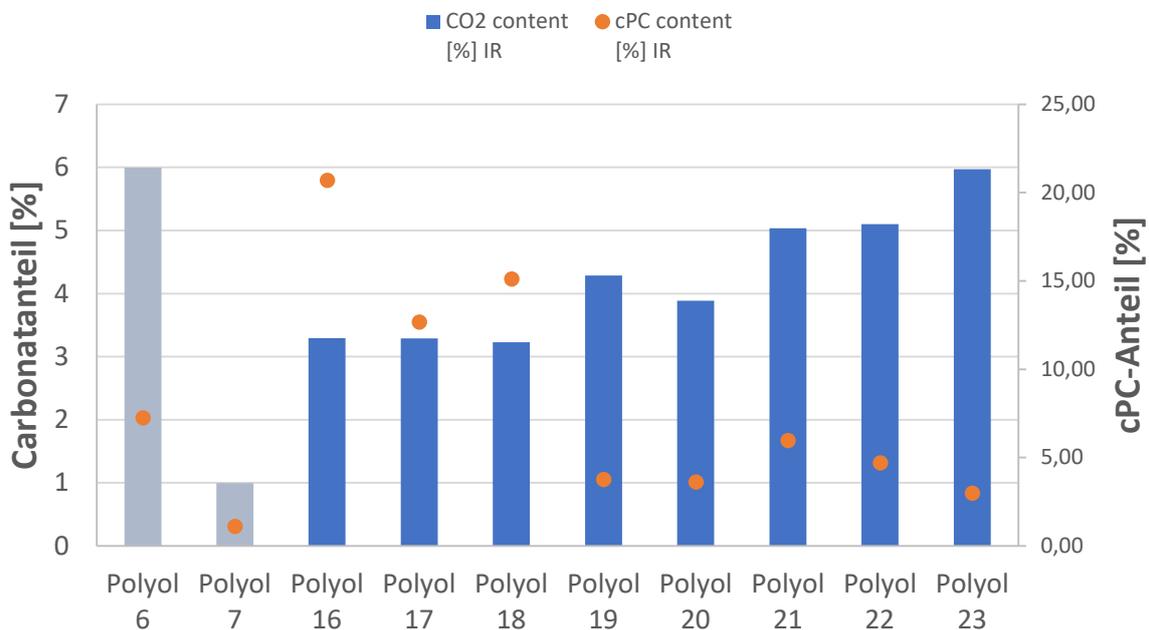


Abbildung 3-10: Graphische Darstellung des gebildeten Carbonat-Anteils und des entstandenen Nebenprodukts cPC für die Polyole 6, 7 und 16 bis 23; Grau: DMC A, blau: DMC B

Polyol 23 wurde auf Basis der vorherigen Ergebnisse im optimierten Verfahren hergestellt. Hierbei wurde im Niederdruckverfahren, ohne den Einsatz von Lösungsmitteln ein Polypropylencarbonat hergestellt mit einem Carbonat-Anteil von ca. 6% und einem geringen cPC-Anteil von 3%. Das Produkt ist eine klare, farblose und niedrigviskose Flüssigkeit. Es wurde als Grundlage für die Aufskalierungsversuche genutzt.

3.2.1 Analytik

Die Basis der in Kapitel 3.2 diskutierten Experimente und Rückschlüsse stellen die analytischen Daten, vor allem IR und GPC-Daten, dar. In diesem Kapitel wird ein kurzer Überblick über die Auswertung bezogen auf das optimierte Polyol 23 gegeben.

Tabelle 3-3 können die Banden den jeweiligen Gruppen zugeordnet werden. Vergleichbar zu Referenz 1 (Abbildung 3-2) sind auch hier die Banden bei 1743 und 1261 1/cm dem Carbonatanteil des Hauptprodukts zuzuordnen. Abweichend zu Referenz 1 kann man hierbei deutlich die Bande des Nebenprodukts cPC bei 1812 1/cm erkennen. CO₂ und PO Banden sind nicht erkennbar. Über das IR Spektrum kann ein Carbonatanteil von 6% und ein cPC-Anteil von 3% berechnet werden.

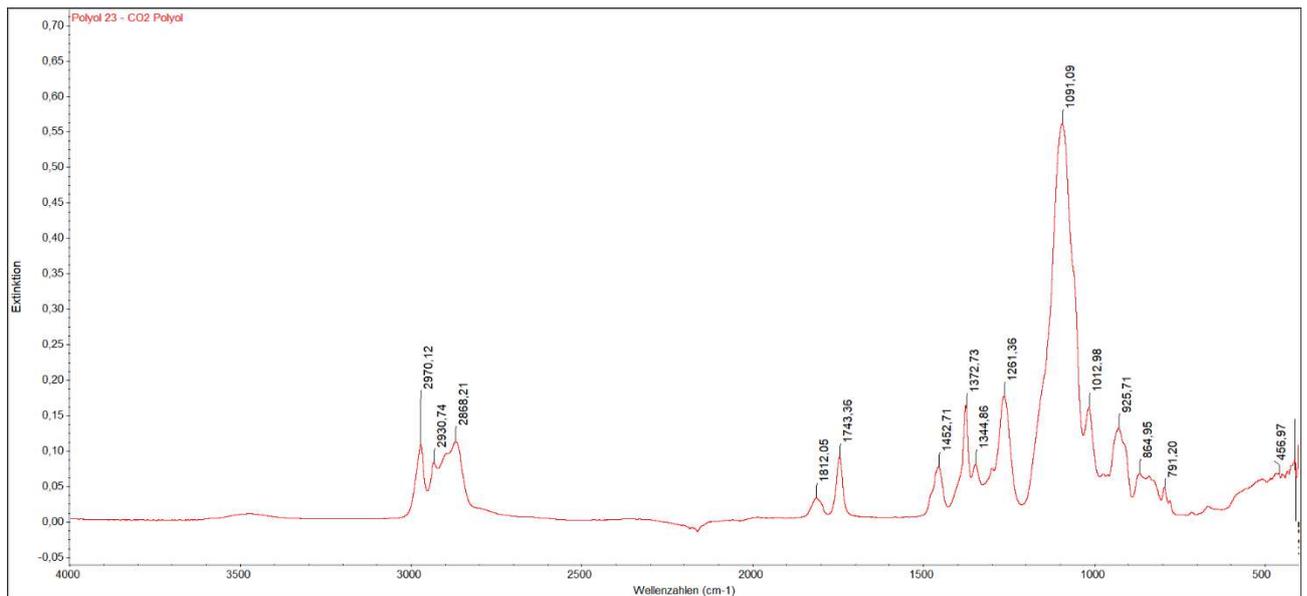


Abbildung 3-11: IR-Spektrum von Polyol 23 mittels ATR Methode (intern gemessen)

Zusätzlich wurden GPC Daten von ausgewählten Polyolen gemessen. Die Spektren der Polyole 12, 23 und des Referenzmaterials PPG 2000 sind in Abbildung 3-12 dargestellt. Diese Spektren unterstreichen die gelungene Optimierung der Copolymerisation, da es sich um unimodale Kurven mit einer Polydispersität unter 1,75 handelt.

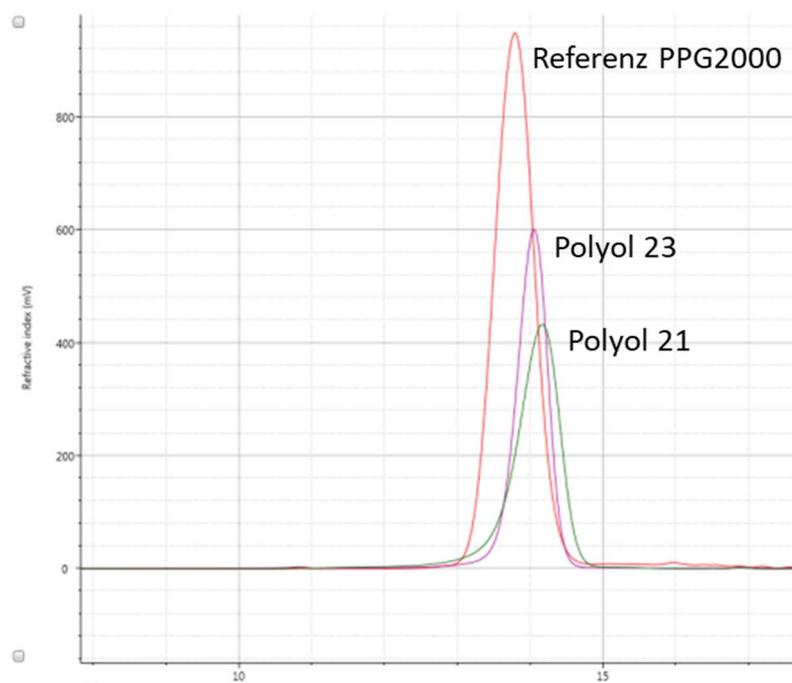


Abbildung 3-12: GPC-Daten von Polyol 21 und 23 als Referenz wurde PPG (2000g/mol) gemessen.

3.2.2 Cyclisches Propylencarbonat (cPC) als Nebenprodukt

Cyclisches Propylencarbonat (cPC; IUPAC: 4-Methyl-1,3-dioxolan-2-on) ist eine klare, farblose, fast geruchlose Flüssigkeit, die als Lösungsmittel oder Weichmacher Anwendung findet. Industriell wird es aus PO und CO₂ in Gegenwart von Bromid-Ionen (z.B. ZnBr₂) als Katalysator hergestellt. Durch die zyklische Struktur besitzt es eine geringe Ringspannung und ist chemisch/thermisch sehr stabil. Es steht daher in direkter Konkurrenz zur Copolymerisation.

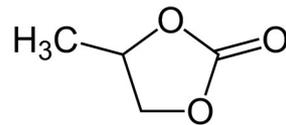


Abbildung 3-13: Strukturformel cyclisches Propylencarbonat

Der Anteil an cyclischem Nebenprodukt können die Produkteigenschaften des Polyethercarbonats beeinflussen (z.B. Viskositätsänderungen, verringertes Reaktivitätsverhalten, schlechtere Aushärtung, geringere Zugfestigkeit, Bruchdehnung, Härte...). Die oben diskutierten Ergebnisse im Rahmen dieser Projektarbeit haben den Fokus auf den Carbonatanteil gelegt, daher soll in diesem Abschnitt nochmal Betonung auf den Anteil und Einfluss des cPC gelegt werden. Die Ergebnisse in Abbildung 3-14 zeigen, dass cPC auch im Niederdruckverfahren gebildet wird. Dabei hat die Wahl des katalytischen Systems, die Mischungsverhältnisse der Reaktionen, sowie die Reaktorgeometrie, Diffusionsgeschwindigkeit, Zuflussrate und weitere Reaktionsparameter einen entscheidenden Einfluss, ob das Gleichgewicht hin zum Polymer oder zum cPC geschoben wird.

Die Änderungen des Systems und die anschließenden Optimierungen werden in dem Anteil des cPC widerspiegelt. Die Polyole 8 bis 15 sind den Versuchen des DMC-Katalysatorscreenings zuzuordnen. Mit aufsteigender Reihenfolge nimmt der cPC Anteil ab. Ebenso ist dieser Trend bei den Optimierungsversuchen (Polyol 16 bis 23) basierend auf DMC B erkennbar.

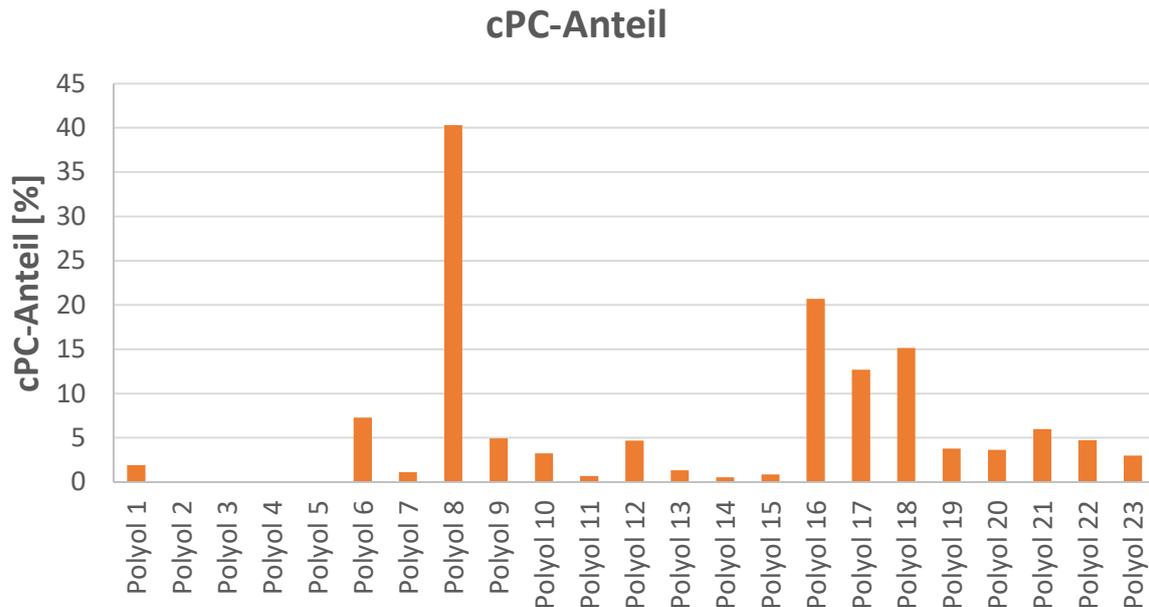


Abbildung 3-14: Graphische Darstellung des entstandenen Nebenprodukts cPC für die Polyole 1 bis 23.

Cyclisches Propylencarbonat besitzt einen Siedepunkt von 242°C. Damit liegt dieser im Bereich der Propylencarbonate. Eine einfache Destillation zur Entfernung des cPC ist nicht möglich. Zudem fängt das PPC bei Temperaturen über 130°C an sich zu zersetzen.

Großtechnisch wird der Anteil cPC meistens durch kontinuierliche Verfahren entfernt. In der Patentschrift EP3752548B1 wird das Produkt nach der Reaktion in mehreren Nachreaktoren entspannt und abschließend über ein zweistufiges Verfahren thermisch aufgearbeitet, d.h. das cPC wurde in einer ersten Stufe mittels eines Fallfilmverdampfers gefolgt in einer zweiten Stufe von einer im Stickstoffgegenstrom betriebenen Strippkolonne entfernt. Dieser Reinigungsprozess ist sehr aufwendig und sehr kostenintensiv. Dadurch wird hier die umweltrelevante Einsparung des Treibhausgases durch CO₂-Fixierung durch den zusätzlichen, energieaufwändigen Reinigungsschritt (u.a. unter Einsatz von Lösungsmitteln) reduziert.

Der tatsächliche Einfluss des cPC auf die Produktqualität in der Anwendung (in Formulierungen) wird in Kapitel 3.4 und 3.5 diskutiert.

3.3 Scale-up Versuche

Ziel des Projektes war die Herstellung und der Einsatz von CO₂-haltigen Polyolen, welches auch deren Herstellung im großen Maßstab beinhalten. Das folgende Kapitel beschreibt die Aufskalierungsversuche in einer 500L-Reaktoranlage. Dieser wurde uns von der PCC Rokita SA zur Verfügung gestellt. Der schematische Aufbau des Reaktors ist in Abbildung 3-15

dargestellt. Der prinzipielle Aufbau des Reaktors ist vergleichbar mit dem Laborreaktor. Jedoch gibt es hier noch einen zusätzlichen Loop mit einer integrierten Wasserkühlung, durch die die Reaktionsmischung gepumpt werden kann und eine zusätzliche Durchmischung entsteht. Eine zusätzliche Möglichkeit zur Durchmischung ist wichtig, da die Rührwirkung mit der Reaktorgröße in der Regel abnimmt.

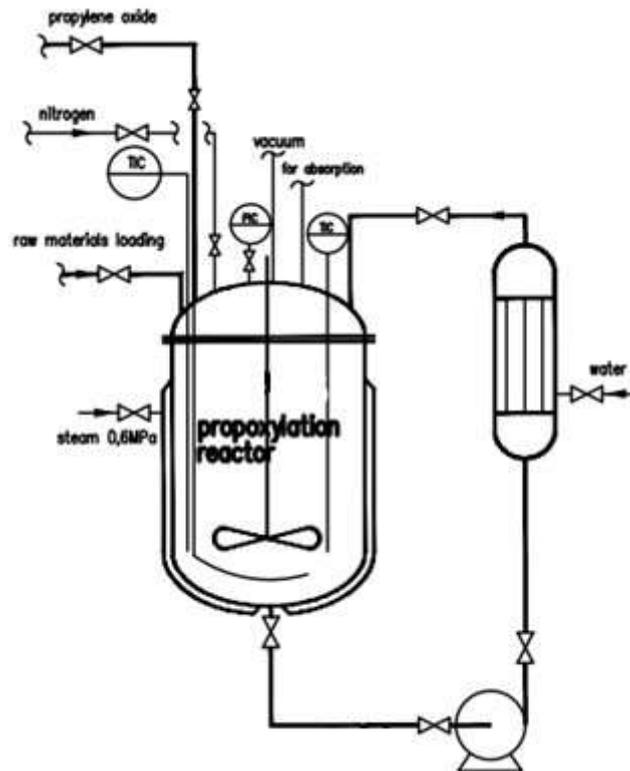


Abbildung 3-15: Technische Zeichnung eines 500L-Druckreaktors.

Auf Basis der in Kapitel 3.2 erhaltenen Ergebnisse wurden Aufskalierungsversuche geplant. Die ersten Versuche wurde analog zum Polyol 23 durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 3-5 aufgeführt. Hierbei wird jedoch direkt ersichtlich, dass eine Überführung des optimierten Niederdruckverfahrens in einen größeren Maßstab nicht ohne weiteres möglich ist. Die Drücke aller aufgeführten Versuche Polyol 24 bis 29 sind trotz weiterer Optimierung (u.a. Zuflussrate und Reduktion der Reaktionstemperatur) liegen deutlich über 10bar und zählen somit nicht mehr zu Niederdruckverfahren.

Tabelle 3-5: Daten zu den Scale-up Versuchen zur Herstellung von PPC; es wurde der Katalysator DMC B verwendet; die Daten zu Drücken und Temperaturen wurden experimentell ermittelt

| Experiment | Katalysator | Reaktionstemp. [°C] | Reaktionsdruck [bar] |
|------------|-------------|---------------------|----------------------|
| Polyol 24 | DMC B | 110 | 30 |
| Polyol 25 | DMC B | 110 | 25 |
| Polyol 26 | DMC B | 120 | 15 |
| Polyol 27 | DMC B | 120 | 25 |
| Polyol 28 | DMC B | 95 | 20 |
| Polyol 29 | DMC B | 95 | 20 |

* Die rot dargestellten Drücke liegen außerhalb des Sollbereichs (<10bar)

Die Carbonat- und cPC-Anteile der Scale-up Versuche sind in Abbildung 3-16 dargestellt. Zum Vergleich stellt der blaue Balken die Ergebnisse des Polyols 23 dar (optimierter Labormaßstab). Aus dem Diagramm kann entnommen werden, dass der Einbau des CO₂ in die Polymerkette auch im großen Maßstab funktioniert. Die Anteile liegen dabei deutlich höher; zwischen 9–15%. Vermutlich ist der erhöhte Einbau durch den höheren Druck begünstigt. Gleichzeitig ist aber auch der Anteil des zyklischen Nebenprodukts deutlich erhöht. Dieser liegt zwischen 10-20%. Zwar konnte der cPC Anteil durch die Anpassungen des Reaktionsdruckes und der Zuflussrate reduziert werden, jedoch liegt er weiterhin deutlich höher als bei den Laborversuchen. Die Aufskalierung hat somit das Gleichgewicht in Richtung des Nebenprodukts verschoben und dessen Bildung begünstigt.

Carbonat-Anteil & cPC-Anteil Scale-up Versuche

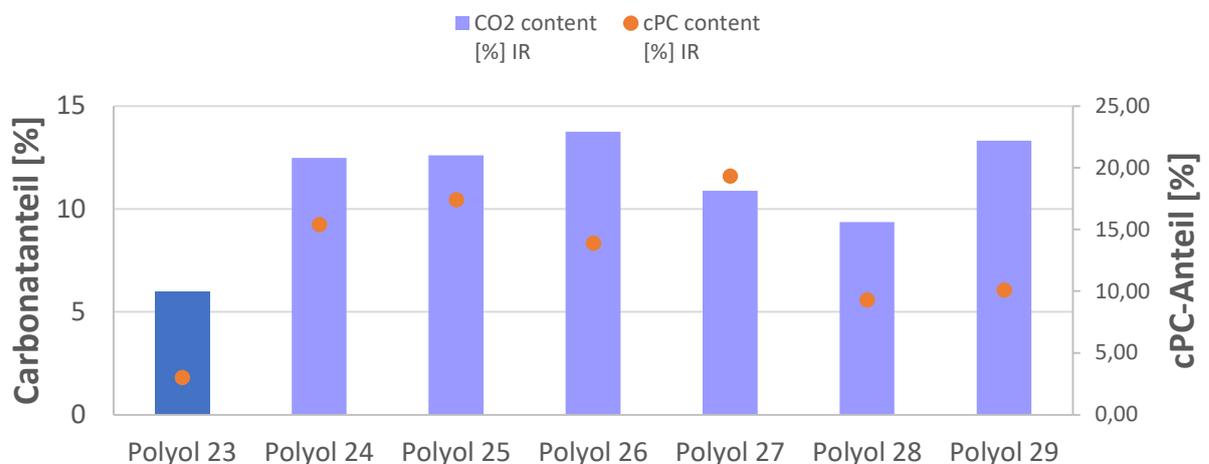


Abbildung 3-16: Graphische Darstellung des gebildeten Carbonat-Anteils und des entstandenen Nebenprodukts cPC für die Polyole 23 bis 29; Blau: optimierter Laborversuch, lila: Scale-up Versuche

Zusammenfassend kann gezeigt werden, dass eine Übertragung der Laborergebnisse in den Produktionsmaßstab problematisch ist. Zwar konnte das gewünschte Polypropylencarbonat synthetisiert werden, d.h. der Einbau von CO₂ in die Polymerkette war erfolgreich, jedoch konnte der Druck nicht unter 10bar gehalten werden. Unter den gegebenen Reaktorbedingungen (Reaktorgeometrie, Reaktorgröße) war die Umsetzung für die im Niederdruckverfahren relevanten Bedingungen noch nicht möglich (Optimum bei 20bar und 95°C Reaktionstemperatur), sodass durch den höheren Druck die Umsetzung zum unerwünschten cPC eher noch begünstigt wurde.

Die aus den Scale-up Versuchen entstandenen Produkte, die einen höheren Anteil an cPC enthielten, zeigten im Vergleich zu den Referenzen deutlich schlechtere Produktqualitäten und Abweichungen in den Formulierungen (s. Kapitel 3.4).

Die Aufskalierungsversuche zeigen, dass eine Aufreinigung der Produkte zur Entfernung des cPC nötig wäre. Dies ist allerdings aufgrund der Siedetemperatur von cPC in Höhe von 242°C und der chemischen Verwandtschaft zwischen den CO₂-modifizierten Polyolen und dem cPC technisch sehr aufwendig und sehr kostenintensiv. Dadurch wird hier die umweltrelevante Einsparung des Treibhausgases durch CO₂-Fixierung durch den zusätzlichen, energieaufwändigen Reinigungsschritt (u.a. unter Einsatz von Lösungsmitteln) reduziert.

3.4 Ergebnisse Anwendungstechnik und Formulierungen

Für die Produkteinführung der in Kap. 3.2 und Kap.3.3 hergestellten CO₂-haltigen Polyole ist die Beurteilung der Eigenschaften dieser Produkte in Polyurethan-Standardformulierungen von großer Bedeutung. Die Polyole stellen gewöhnlich den größten prozentualen Rezepturbestandteil dar und sind dementsprechend als wesentlicher Eigenschaftsbildner des fertigen Produktes einzustufen. Da für die Mischungsherstellung und damit Eigenschaftsbeurteilung von Polyurethan-Formulierungen eine hohe und immer reproduzierbare Mischgüte unerlässlich ist, wurde ein SpeedMixer DAC 400 VAC angeschafft (Abbildung 3-17: SpeedMixer Hauschild). Die Besonderheit des SpeedMixer liegt in der Funktionsweise, nämlich in der doppelten Rotation des Mischbechers. Die Kombination der in unterschiedlichen Ebenen wirkenden Zentrifugalkräfte ermöglicht einen äußerst effizienten Mischprozess, der durch die integrierte Vakuumeinheit zu 100% blasenfreien Mischungen führt. Hierdurch wird die ergebnisverfälschende Entstehung von Blasen (die durch rührerbasierte Mischaggregate immer entstehen) oder Mikroblasen komplett ausgeschlossen. Der Mischprozess ist, darüber hinaus vollständig programmierbar, wodurch absolut identische, reproduzierbare Mischungen erhalten werden.



Abbildung 3-17: SpeedMixer Hauschild DAC 400 VAC

3.4.1 Aushärteexperimente unter Verwendung von CO₂-Polyolen

Um grundsätzlich die techn. Eigenschaften der erhaltenen CO₂-Polyole beurteilen zu können, wurden einige exemplarisch ausgewählte CO₂-Polyole mit den in Kap. 3.1 vorgestellten Referenzmaterialien verglichen. Hierzu wurden Aushärteversuche in Analogie zu der in der Polyurethanchemie vorwiegend angewendeten 2-komponentigen Verarbeitung untersucht. Die zugrunde liegende Polyurethanreaktion ist in nachfolgende Abbildung dargestellt:



Abbildung 3-18: Bildungsreaktion der Polyurethane aus einem Polyol (hier CO₂-Polyol) und einem Diisocyanat, dass ein zweikomponentiges System darstellt

Hierfür wird die sogenannte A-Komponente, die das CO₂-Polyol, Katalysator und weitere Komponenten enthält, im stöchiometrischen Verhältnis mit einer B-Komponente (polymeres Diphenylmethandiisocyanat PMDI, 100%iger Isocyanat Umsatz bezogen auf die resultierende Gesamt-OH-Zahl der Polyolmischung) versetzt und mit dem in Abbildung 3-17 dargestellten

SpeedMixer für 30 sec. bei 2000 1/min gemischt. An dem Gemisch wurden anschließend die Aushärteparameter Gelzeit (Zeit, in der noch kein Viskositätsanstieg beobachtbar ist), die Klebfreizeit (Zeit, nach der die Oberfläche bei Berührung mit dem Finger oder einem Gegenstand) nicht mehr klebt und die Shore A Härte (Maß für Härte und Elastizität des gebildeten vollständig ausgehärteten Elastomers) bestimmt. In der nachfolgenden Tabelle sind alle relevanten Daten (Viskosität, Funktionalität, Molekulargewicht, OH-Zahl und CO₂-Gehalt) der untersuchten Polyole zusammengefasst.

Tabelle 3-6: Vergleich von kommerziellen Referenz CO₂-Polyolen mit CO₂-Polyolen aus dieser Untersuchung

| Polyol | Viskosität [mPa*s] | Funktionalität f | Molekulargewicht [g/mol] | OH-Zahl [mg KOH/g] | CO ₂ -Gehalt [%] |
|-------------------|--------------------|------------------|--------------------------|--------------------|-----------------------------|
| Referenz 1 | 900 | 2 | 1000 | 112 | 14 |
| Referenz 2 | 60000 | 2 | 2000 | 56 | 20 |
| Referenz 3 | 30000 | 3 | 3000 | 59 | 20 |
| Polyol 2 | 1350 | 2 | 1600 | 70 | 11 |
| Polyol 3 | 1100 | 2 | 1440 | 80 | 10 |
| Polyol 4 | 580 | 2 | 900 | 120 | 10 |
| Polyol 5 | 830 | 2 | 700 | 165 | 18 |
| Polyol 6 | 240 | 2 | 1000 | 110 | 1 |
| Polyol 7 | 350 | 2 | 1250 | 90 | 6 |

Die Aushärteversuche wurden unter Verwendung der in Tabelle 3-6 aufgeführten CO₂-Polyole durchgeführt. Die Polyole wurden jeweils mit gleichen Anteilen eines Katalysators (0,5 % Dibutylzinndilaurat) und eines Wasserfängers auf Zeolithbasis (UOP-L Pulver, 3%) versetzt und mit dem SpeedMixer vermischt. Die so erhaltene Polyolmischung wurde unter Verwendung des in der Tabelle 3-7 angegebenen Mischungsverhältnisses MV (Gewichtsverhältnis Polyol zu Isocyanat) mit polymerem MDI versetzt und mit dem SpeedMixer vermischt. Die aus dieser Reaktion resultierenden Parameter sind in Tabelle 3-7 angegeben.

Tabelle 3-7: Techn. Parameter der Elastomerprodukte, die aus der Reaktion der CO₂-Polyole mit polymerem MDI erhalten wurden

| Elastomerprodukt EP | Mischungsverhältnisse MV Polyol : PMDI | Gelzeit [s] | Klebfreizeit [min] | Shore A |
|------------------------|---|----------------|--------------------|---------|
| 1 | Referenz 1 / PMDI / MV = 3,5 : 1 | 60 | 2'30 | 57 |
| 2 | Referenz 2 / PMDI / MV = 7,6 : 1 | 80 | 12' | 56 |
| 3 | Referenz 3 / PMDI / MV = 7,2 : 1 | 60 | 3'30 | 50 |
| 4 | Polyol 2 / PMDI / MV = 6,1 : 1 | 27 | 7 | 27 |
| 5 | Polyol 3 / PMDI / MV = 5,3 : 1 | 38 | 3'30 | 38 |
| 6 | Polyol 4 / PMDI / MV = 3,6 : 1 | 43 | 40' | 43 |
| 7 | Polyol 5 / PMDI / MV = 2,6 : 1 | 70 | 20' | 70 |
| 8 | Polyol 6 / PMDI / MV = 3,9 : 1 | 22 | 12' | 22 |
| 9 | Polyol 7 / PMDI / MV = 4,7 : 1 | 45 | 1'15 | 45 |

Aus dem Vergleich der Gelzeit und der Klebfreizeit der Referenzpolyole (1–3) mit den CO₂-Polyolen (2–7) aus dieser Arbeit wird deutlich, dass die Aushärtegeschwindigkeit in einem vergleichbaren Bereich liegt. Lediglich die Aushärtegeschwindigkeit für Polyol 4 fällt etwas aus dem Rahmen, da hier ein verlangsamtes Aushärteverhalten beobachtet wird. Insgesamt kann hieraus abgeleitet werden, dass die Materialien ein typisches Aushärteverhalten im Vergleich zu den kommerziellen CO₂-Polyolen besitzen und die Reaktivität als gleichwertig im Vergleich zu den kommerziell verfügbaren CO₂-Polyolen einzustufen ist. Für die Shore A-Werte wird ein Anstieg der Härte mit größer werdenden OH-Zahlen erwartet, da in dieser Richtung die Anzahl der verknüpfbaren OH-Gruppen (die für die Reaktion mit Isocyanat zur Verfügung stehen) größer wird. Gleichzeitig wird das Molekulargewicht kleiner, dass Polyurethan-Polymergerüst wird dadurch mit kürzeren und weniger flexiblen Polyoleinheiten aufgebaut. Darüber hinaus ist auch ein Einfluss des CO₂-Gehaltes auf die Härte zu vorhersehbar, da mit steigendem CO₂-Gehalt härtere Produkte erwartet werden können.

Die Shore A-Härte der Elastomerprodukte EP 4-9 steigt in der Reihenfolge:

EP 8 (Shore A 22) < EP 4 (Shore A 27) < EP 5 (Shore A 38) < EP 7 (Shore A 43) < EP 6 (Shore A 45) < EP 9 (Shore A 70)

Der erwartete Effekt der Härtezunahme mit steigender OH-Zahl kann beobachtet werden, lediglich EP 8 fällt aus dem Rahmen und es wird die geringste Härte nachgewiesen. Hier ist offensichtlich die nur sehr geringe eingebaute CO₂-Menge für die vergleichsweise nur geringe Härtezunahme verantwortlich.

Die Ergebnisse der Aushärteversuche und die mit diesen Labormustern durchgeführten ersten Kundenversuche haben gezeigt, dass sich die neu synthetisierten CO₂-Polyole grundsätzlich für die Verwendung in Polyurethanrezepturen eignen. Die untersuchten Polyole 2 – 5 sind allerdings nicht unter den Druckbedingungen des Niederdruckverfahrens hergestellt worden (s. auch Kapitel 3.2), weshalb in weiteren Untersuchungen Polyole hinsichtlich ihres Aushärteverhaltens untersucht worden sind, die unter den Bedingungen des Niederdruckverfahrens hergestellt wurden.

Als aussichtsreiche Polyole wurden die Polyole 13, 14 und 15 untersucht, da diese über einen relativ hohen Anteil eingebautes CO₂ verfügen, aber nur geringe Mengen des Nebenprodukt cPC beinhalten.

Tabelle 3-8: Techn. Werte der Polyole 13, 14, 15

| Polyol | Funktionalität F | Molekulargewicht [g/mol] | OH-Zahl [mg KOH/g] | CO ₂ - Gehalt [%] | cPC- Gehalt [%] |
|------------------|---------------------|-----------------------------|-----------------------|------------------------------------|-----------------------|
| Polyol 13 | 2 | 2050 | 55 | 4,4 | 1,3 |
| Polyol 14 | 2 | 6550 | 17 | 1,7 | 0,5 |
| Polyol 15 | 2 | 2645 | 42 | 2,8 | 0,9 |

Auch diese Polyole wurden in Analogie zu den vorher beschriebenen Aushärteexperimenten (s. auch Tabelle 3-7) zunächst mit Katalysator (DBTL) und Wasserfänger (Zeolith) gemischt. Die anschließende stöchiometrische Umsetzung mit PMDI führte allerdings in keinen Fall zu einem ausreagierten, elastomeren Produkt. Der Grund hierfür ist noch nicht abschließend geklärt. Offensichtlich führen die im CO₂-Polyole befindlichen Nebenprodukte (unter anderem auch cPC) zu einer Deaktivierung des Aushärtungskatalysatoren und/oder Maskierung des Isocyanats.

3.5 Anwendungsversuche

Aufgrund der in Kapitel 3.3 beschriebenen Aufskalierungsproblematik kommt es zu Einschränkungen bzgl. der Verfügbarkeit der erforderlichen CO₂-modifizierten Polyole in den erforderlichen Großmengen (> 25kg) und der benötigten Produktqualitäten. Erste anwendungstechnische Versuche aus den Aufskalierungsversuchen haben gezeigt, dass der Gehalt an cPC auch zu Problemen in den Formulierungen führt.

Eine Kundenbemusterung im größeren Maßstab war daher nicht möglich.

3.6 Stand der Technik – Update während Projektlaufzeit

Im Rahmen dieser Projektarbeit wurde regelmäßig der Stand der Technik und die aktuelle Patentlage überprüft. Während der Projektphase der Aufskalierungsversuche wurde folgende

Patentschrift in Bezug auf die Herstellung von Polyethercarbonatpolyolen im Niederdruckverfahren gefunden:

| | |
|------------------|---|
| Patentnummer | EP3878885A1 |
| Titel | Verfahren zur Herstellung von Polyethercarbonatpolyolen |
| Anmelder | Covestro Deutschland AG |
| Priorität | 10.03.2020 |
| Veröffentlichung | 15.09.2021 |
| Patentfamilien | WO2021180567A1 |

Die Patentschrift EP3878885A1 beansprucht die Herstellung von Polyethercarbonatpolyolen durch Alkoxylierungsreaktionen, bevorzugt mit PO bzw. EO, bei einem Reaktionsdruck von 2,5 bis 100 bar (s. Anspruch 5 „Verfahren [...], dadurch gekennzeichnet, dass [...] Kohlendioxid mit einem Druck von 2,5 bis 100 bar, besonders bevorzugt 4 bis 50 bar, insbesondere 8 bis 30 bar, eingesetzt wird.“ Die in diesem Patent aufgeführten Beispiele zeigen dabei Druckbereiche von 5, 10 und 25bar mit erhaltenen Carbonatanteilen von 3 bis 11%. Weiter wird in Anspruch 8 die Anwendung für die Herstellung von Polyurethan-Kunststoffen, insbesondere Polyurethan-Schaumstoffen, beansprucht.

Das in dieser Projektarbeit definierte Ziel (s. Kapitel 2.3, „Einbau von CO₂ [in Polyethercarbonatpolyolen] mittels Niederdruckverfahren“) und die angestrebten Anwendungen (s. Kapitel 2.3.1, „Elastische Weichschäume [...], Synthese von CO₂-Polyolen für die Herstellung von Polyurethan-Weich- und Integralschäumen“) fallen somit vollumfänglich unter die Ansprüche des oben angegebenen Patents EP3878885A1.

4 Fazit

Die Rahmen dieser Arbeit untersuchte Synthese von CO₂-Polyolen im Niederdruckverfahren hat gezeigt, dass die Herstellung grundsätzlich möglich ist. Die Auswahl und Optimierung geeigneter Katalysatorsysteme hat zu Produkten mit techn. Eigenschaften geführt, die entsprechende kommerziell erhältliche Referenzpolyole aufweisen. Dies lässt deren Nutzung insbesondere in der Polyurethanindustrie in entsprechenden Formulierungen für Kleb-, Dicht- und Schaumstoffrezepturen aussichtsreich erscheinen. Die bei der Aufskalierung festgestellte Bildung von Nebenprodukten, deren Reduzierung unabdingbar für den kommerziellen Einsatz der CO₂-Polyole ist, sollte Gegenstand weiterer Untersuchungen sein. Leider ist dies wegen der vorher genannten patentrechtlichen Probleme nicht mehr möglich, da Covestro während der laufenden Projektarbeiten das Niederdruckverfahren zur Herstellung von Polyethercarbonatpolyolen mit einer Patentanmeldung für sich beansprucht hat. Eine Weiterführung des Projektes ist dadurch ausgeschlossen.

5 Literaturverzeichnis

¹ EP3878885A1

²<https://www.umweltbundesamt.de/daten/klima/treibhausgas-emissionen-in-deutschland#treibhausgas-emissionen-nach-kategorien> (17.02.2022)

³ <https://de.statista.com/statistik/daten/studie/37187/umfrage/der-weltweite-co2-ausstoss-seit-1751/#professional> (14.01.2022)

⁴ Chemie Ingenieur Technik 2013, 85, No. 4, 437–446

⁵ a) Norbert Adam, Geza Avar, Herbert Blankenheim, Wolfgang Friederichs, Manfred Giersig, et al., in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 2005; b) Wilfried Umbach, W. Stein, J. Am. Oil Chem. Soc. 1971, 48, 394. [80] A. Wurtz, Ann. Chim. Phys. 1863, 69, 330.

⁶ Inoue et al, Copolymerization of Carbon Dioxide and Epoxide with Organometallic Compounds; Die Makromolekulare Chemie 130, 210- 220, 1969)

⁷ <https://www.currenta.de/medien/presseserver/presseserver-news/items/2019-04-02-station-1-cov.html> (11.02.2022)

⁸ Dissertation Pohl

⁹ a) H. R. Johnston; Continental Tire Americas LLC; Method of making a polyether using a double metal cyanide complex compound, US3278459, 1963. [88] a) H. van der Hulst, G. A. Pogany, J. Kuyper; BASF; Catalysts for the polymerization of epoxides and process for the preparation of such catalysts, US4477589, 1982; b) J. Kuyper, G. Boxhoorn, J. Catal. 1987, 105, 163.

¹⁰ ChemistryOpen 2019, 8, 828-839 (Catalytic Chain Transfer Copolymerization of PO and CO₂ using Zinc Glutarate Catalyst)

¹¹ Kim, J.-seong, Kim, H. & Ree, M. Communications, 2004, 2981-2983

¹² Klose R. (1951) Das Niederdruckverfahren. In: Farbspritzen. Werkstattbücher (Für Betriebsangestellte, Konstrukteure und Facharbeiter), vol 49. Springer, Berlin, Heidelberg. https://doi.org/10.1007/978-3-642-86686-9_4