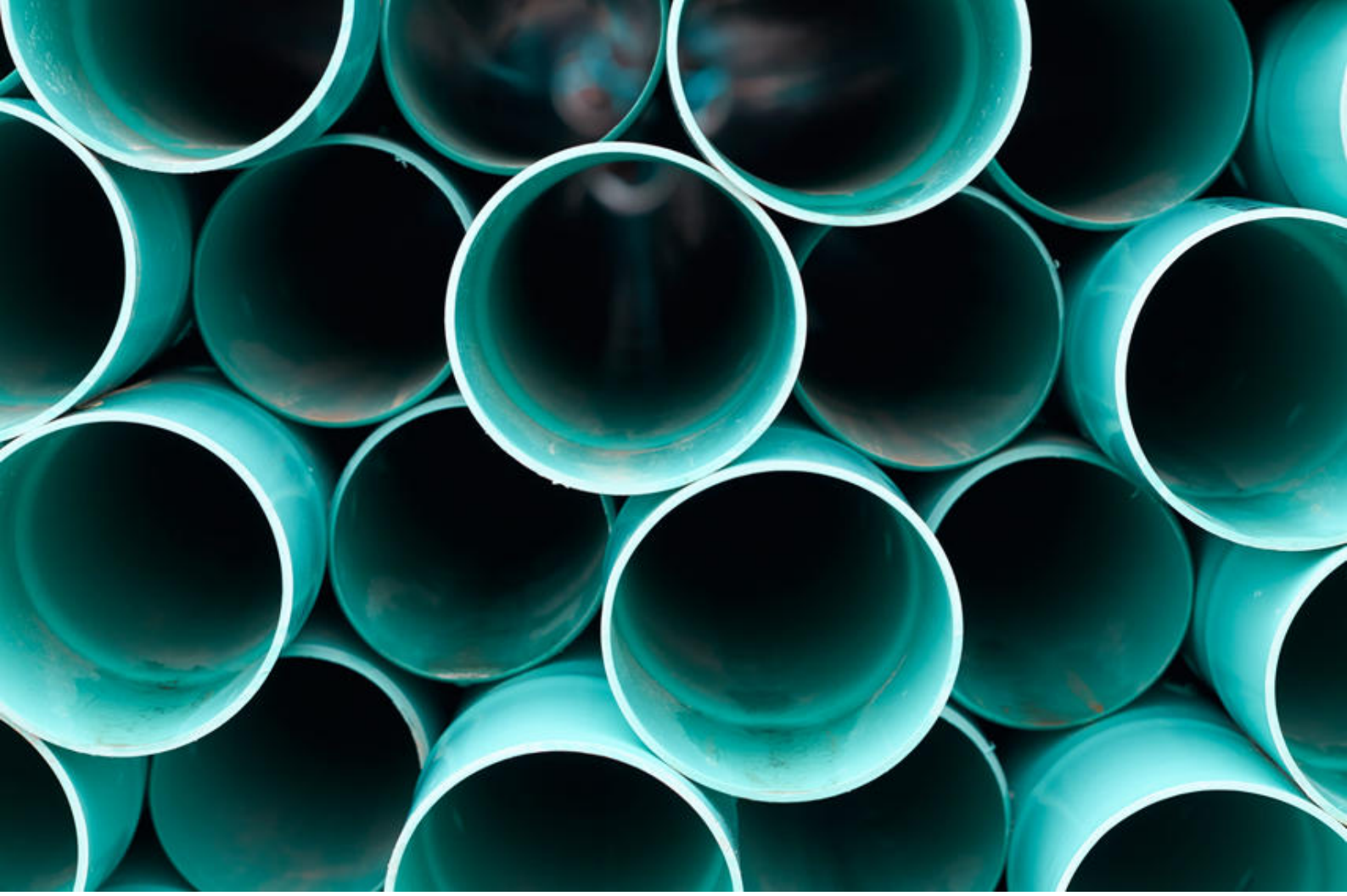

Application Note AN-PAN-1053

Überwachung des Veresterungsprozesses für die DOTP-Produktion durch Inline-Analyse

Polymere und Kunststoffe sind ein wichtiger Bestandteil unseres Alltags. Aufgrund ihrer Vielseitigkeit und physikalischen Eigenschaften werden Kunststoffe und Polymere für unzählige Anwendungen eingesetzt: in Flugzeugen und Autos, zu Verpackungszwecken, in Medizinprodukten, in der Elektronik und vielem mehr.

Aufgrund der wachsenden Besorgnis über die potenziellen Gesundheitsrisiken von Phthalaten ist in der Polymerindustrie weltweit ein Trend zu phthalatfreien Alternativen zu verzeichnen. Dioctylterephthalat (DOTP) ist einer der am häufigsten verwendeten Nicht-Phthalat-Weichmacher in der Polymerindustrie, da es gute weichmachende Eigenschaften besitzt und dennoch keine Gefahr für die menschliche Gesundheit darstellt.

DOTP wird hauptsächlich durch direkte Veresterung hergestellt. Um eine hohe Produktqualität und einen hohen Produktionsdurchsatz zu gewährleisten, müssen viele Prozessparameter gleichzeitig überwacht werden – was mit herkömmlicher Laboranalytik nicht möglich ist.

Dieses Process Application Note stellt eine Möglichkeit vor, mithilfe der Nahinfrarotspektroskopie (NIRS) mehrere Parameter im DOTP-Herstellungsprozess gleichzeitig genau zu überwachen ohne eine Probe aus dem Prozess entnehmen zu müssen.

EINFÜHRUNG

Polyvinylchlorid (PVC) ist ein vielseitiges Polymer, das in vielen Bereichen eingesetzt wird: in der Bauindustrie (Rohrleitungen, Fensterrahmen, Bodenbeläge), Elektronik (Isolierungen), Medizin (Blutbeutel und Schläuche) und im Konsumgüterbereich (Spielzeug, Kleidung, Sportgeräte). Durch Weichmacher wird der Kunststoff flexibler. Ein Weichmacher ist ein flüssiger oder fester Zusatzstoff, der die physikalischen Eigenschaften eines Materials (z. B. Kunststoff oder Elastomer) verändern kann. Dies liegt daran, dass Weichmacher sperrige, polare, organische Moleküle sind, die die intermolekularen Wechselwirkungen zwischen den Ketten eines kristallinen Polymers verringern und es dadurch flexibler oder weicher machen.

Phthalatester (z. B. Di-2-ethylhexylphthalat «DEHP» und Diisononylphthalat «DINP») sind die wichtigsten Weichmacher, die zur Modifizierung von PVC verwendet werden [1]. Im Jahr 2022 machten Phthalatester mehr als 3 Millionen Tonnen weltweiter Weichmacherverbrauch [2] aus. Aufgrund von Umwelt- und Gesundheitsrisiken wird jedoch erwartet, dass der weltweite Einsatz von Nicht-Phthalatester-Weichmachern auf etwa 2,6 Millionen Tonnen ansteigen wird [2].

Der Weichmacher Dioctylterephthalat (DOTP oder DEHT) ohne Phthalat-Anteil ist ein organisches Molekül mit der chemischen Formel $C_6H_4(Mit_2C_8H_{17})_2$. Diese farblose, viskose Flüssigkeit gilt als hervorragender Ersatz für schädliche Phthalate in der Kunststoffproduktion.

Eine der Methoden zur Herstellung von DOTP ist die direkte Veresterung von gereinigter Terephthalsäure (TPA) und dem verzweigten 2-Ethylhexanol (2-EH) [3]. TPA ist in Pelletform erhältlich, 2-EH als flüssige Lösung. Beide Stoffe werden in einem Reaktor im Verhältnis 1:2 miteinander vermischt. Ein Katalysator wird zugegeben und die Temperatur wird zwischen 160 °C und 235 °C für einige Stunden gehalten. Während dieser Zeit entsteht DOTP zusammen mit Wasser, das entfernt wird, um den Feuchtigkeitsgehalt im Verlauf der Reaktion niedrig zu halten. Durch diesen Prozess wird hochreines DOTP gewonnen.

Um eine hohe Reaktionsausbeute und hohe DOTP-Qualität zu gewährleisten, müssen viele Parameter überwacht werden. Traditionell werden die Mengen der Reaktanten und Produkte im Labor gemessen, nachdem dem Produktionsprozess von Zeit zu Zeit eine Probe entnommen wurde.

Manuelle Labormethoden führen oft zu langen Reaktionszeiten, da Prozessänderungen verzögert erkannt werden, wodurch eine frühzeitige und schnelle Regelung des Prozesses schwierig wird.

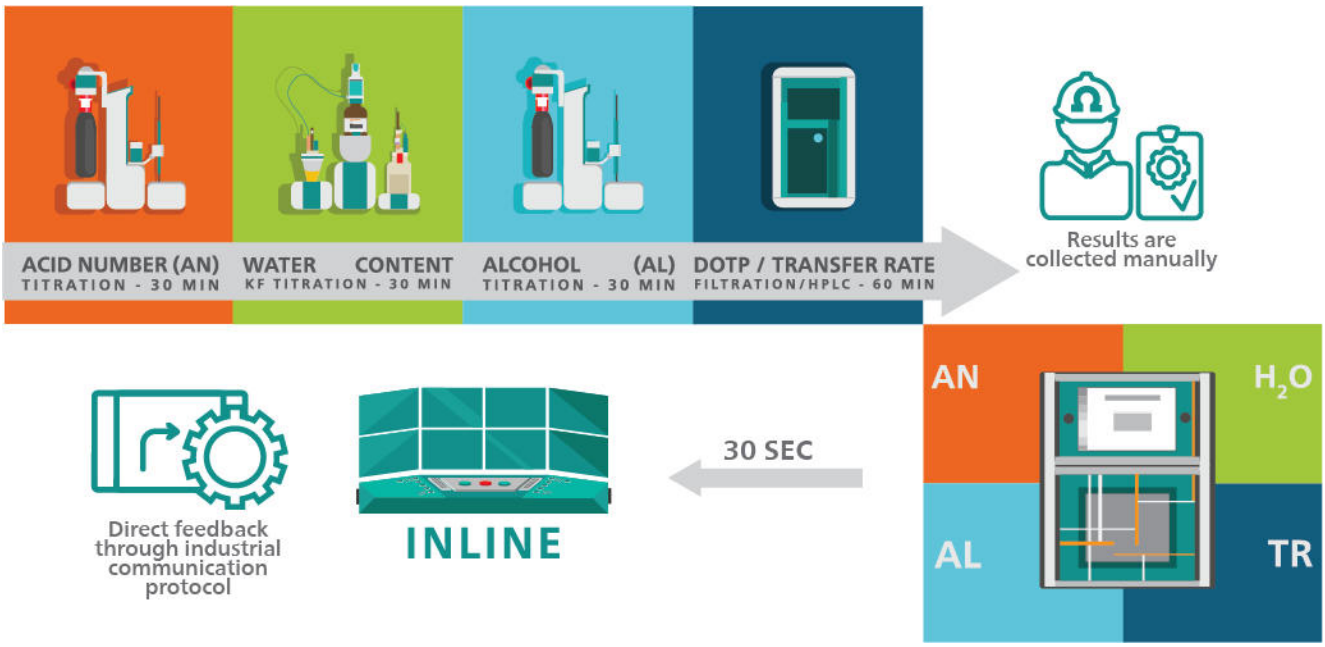

Abbildung 1 Schritte zum Messen wichtiger Parameter in der DOTP-Produktion durch Implementierung von Offline- (oben) oder Inline-Analyseverfahren (unten).

APPLIKATION

Die Messung erfolgt direkt m Industriereaktor durch eine NIRS Transflexionssonde. Mit ihr lassen sich mehrere Qualitätsparameter Inline überwachen (Abbildung 2). Durch eine variable optische Pfadlänge lässt sich eine speziell für den Prozess optimale Einstellung finden, wodurch robuste Methoden erstellt werden können.

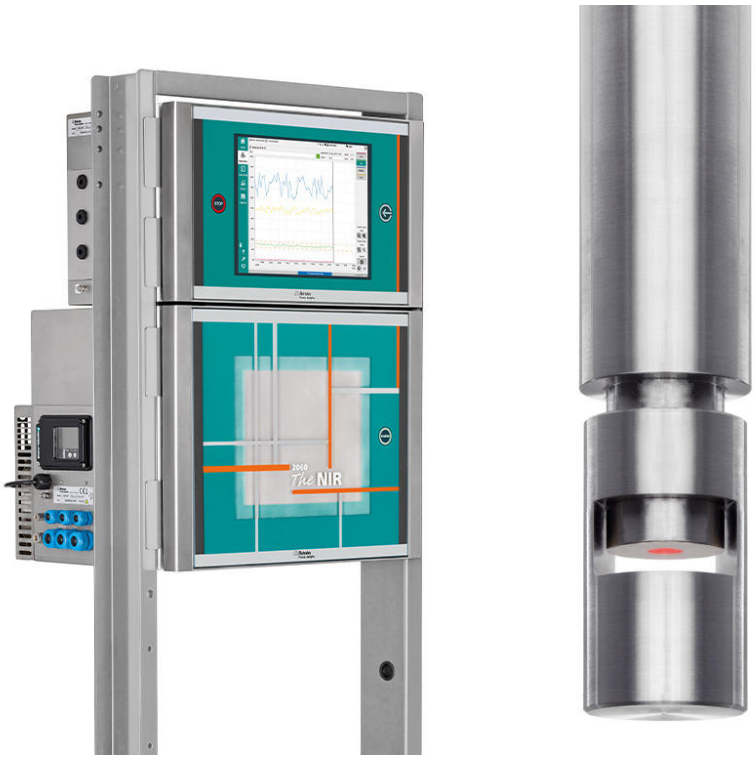

Abbildung 2 2060 The NIR-Ex Analyzer für die Anwendung in ATEX-Bereichen (links), NIRS Transflexionssonde von Metrohm Process Analytics zur Intergration in den Reaktor.

Tabelle 1. Typische DOTP-Reaktorzusammensetzung.

Komponente	Konzentrationsbereich	Analysiert mit NIRS
2-Ethylhexanol (AL)	20,4–67,9 % Gew.	✓
TPA-Pellets (AN)	0,025–31,3 % Gew.	✓
DOTP	0–78,4 % Gew.	✓
Wasser (Feuchtigkeit)	0,1–0,5 Gew.-%	✓
AL/AN-Verhältnis	1:2	✓
Übergangsrate (TR)	0–100%	✓

TYPISCHE WERTEBEREICHE

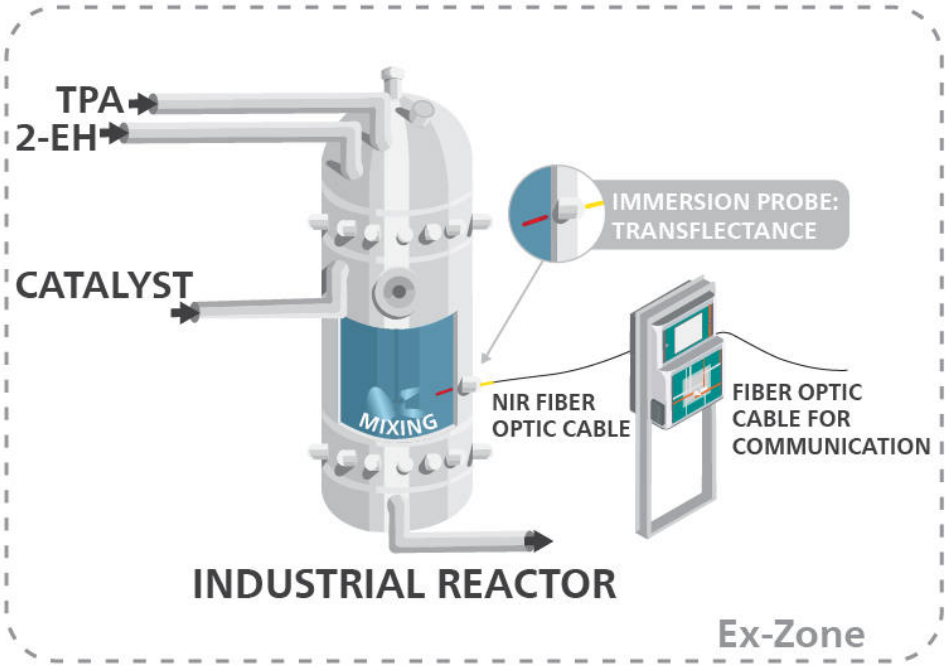

Abbildung 3 Platzierung einer Nahinfrarot-Tauchsonde in einem industriellen DOTP-Reaktor.

ANMERKUNGEN

Für die Erstellung robuster und präziser Kalibriermodelle werden eine Vielzahl an Proben verwendet, deren Zusammensetzung sich über den vorhandenen Konzentrationsbereich verteilt und auch Prozessvariationen berücksichtigt. Diese Proben werden mittels NIRS und den Labormethoden analysiert. Die Genauigkeit der NIRS-Daten hängt direkt mit der Genauigkeit der Labormethode zusammen. Metrohm Process Analytics unterstützt den Prozess der Methodenentwicklung von Anfang an. Dabei kommen teilweise sogar hauseigene Labormethoden zum Einsatz, da Metrohm sowohl die spektroskopische Methoden als auch die Labormethoden aus einer Hand liefert und durch Produktspezialisten gezielt anwenden kann.

Die in Chemiefabriken eingesetzten Prozessanalysatoren sind meist nach ATEX oder Klasse 1 Div 1/2 zertifiziert. Der 2060 The NIR Analyzer kann je nach Konfigruation innerhalb der ATEX-Zone aufgestellt werden oder als optisch eigensichere Variante außerhalb des ATEX-Bereichs. Im letzteren Fall können sich Lichtleiter und Sonden in mehreren Hundert Metern Entfernung vom Analysator in der ATEX-Umgebung befinden. Speziell auf die Anwendung ausgelegte Tauchsonden ermöglichen die Integration in das Reaktionsgemisch selbst bei vorherrschender hoher Viskosität und Scherkräfte.

FAZIT

Die genaue Überwachung des Verhältnisses aus Reaktanten und Produktsowie der Übergangsrate (TR) von TPA in die flüssige Phase ist entscheidend für die Aufrechterhaltung des idealen TPA/2-EH-Verhältnisses (AL/AN-Verhältnis, Tabelle 1). Dies steigert die Ausbeute der DOTP-Reaktion und trägt zur Optimierung des Produktionsprozesses bei.
Eine sicherere, effektivere und schnelle re Methode zur gleichzeitigen Überwachung mehrerer Parameter bei inbder DOTP-Produktion ist die Inline-Prozessanalyse mittels reagenzienfreier Nahinfrarotspektroskopie (NIRS). Der 2060 The NIR-Ex Analyzer von Metrohm Process Analytics (Abbildung 2) ermöglicht die Echtzeit-Vorhersage qualitätsrelevanter Parameter durch den automatischen Vergleich von Spektraldaten mit Kalibriermodellen, die zuvor durch Referenzmethoden (z. B. Titration, Karl-Fischer-Titration, HPLC) erstellt wurden. Dies ermöglicht sichere. rückverfolgbare Prozesse und trägt zur Prozessoptimierung bei.

VORTEILE DER NIR-SPEKTROSKOPIE IM PROZESS

- Verbesserte Produktqualität und Fertigungseffizienz
- Reduzierte Batchzeiten
- Höhere und schnellere Kapitalrendite
- Sichere Arbeitsumgebung und automatisierte Probenmessung ohne Probenahme

REFERENZEN

1. *Plasticizers. CHEMICAL ECONOMICS HANDBOOK*. S&P Global. https://www.spglobal.com/commodityinsights/en/ci/products/plasticizers-chemical-economics-handbook.html (accessed 2023-09-28).
2. Market Report Plasticizers: Industry Analysis | 2022-2032. *Ceresana Market Research*.
3. Harmon, P.; Otter, R. A Review of Common Non-Ortho-Phthalate Plasticizers for Use in Food Contact Materials. *Food and Chemical Toxicology* 2022, *164*, 112984. https://doi.org/10.1016/j.fct.2022.112984.

VERWANDTE ASTM-METHODEN

ASTM E1655: Standardverfahren für die multivariate quantitative Infrarotanalyse

ASTM D6122: Standardverfahren zur Validierung multivariater Prozess-Infrarot-Spektralphotometer

VERWANDTE APPLICATION NOTE

AN-PAN-1041 Inline-Überwachung des freien Isocyanatgehalts (%NCO) in Polyurethan

VERWANDTES APPLICATION BULLETIN

AB-414 Polymeranalysen mittels Nahinfrarotspektroskopie

CONTACT

Metrohm Inula
Shuttleworthstraße 25
1210 Wien
office@metrohm.at

KONFIGURATION

2060 The NIR-Ex Analyzer

Der 2060 *The* NIR-Ex Analyzer gehört zur nächsten Generation der Prozess-Spektroskopiegeräte von Metrohm Process Analytics. Mit seinem von innen wie aussen einzigartigen und bewährten Design liefert er alle *10 Sekunden* genaue Resultate. Er ermöglicht die zerstörungsfreie Analyse von Flüssigkeiten und Feststoffen direkt in der Prozesslinie oder in einem Reaktionsgefäss unter Verwendung von Lichtleitern und Kontaktsonden. Er ist auf den Anschluss von bis zu fünf (5) Sonden und/oder Durchflusszellen ausgelegt. Mithilfe unserer vielseitigen integrierten Software können alle fünf Kanäle unabhängig voneinander konfiguriert werden.

Darüber hinaus ist dieses Analysengerät nach IECEx zertifiziert und erfüllt die ATEX-Richtlinie der EU. Es verfügt über ein zugelassenes Entlüftungs-/Drucksystem sowie eigensichere Elektronik, damit keine explosionsgefährdeten Dämpfe oder Gase aus der Umgebungsluft in das Gehäuse des Analysengeräts eindringen. Zudem ist es in drei weiteren Gerätevarianten erhältlich: 2060 *The* NIR Analyzer, 2060 *The* NIR-R Analyzer und 2060 *The* NIR-REx Analyzer.