

Chemisches Recycling kunststoffhaltiger Abfälle

Das Potenzial der Pyrolyse

Michael Zeller, Hans Leibold, Niklas Netsch, Frank Richter, Dieter Stapf

1. Wertschöpfungskette des rohstofflichen Recyclings	2
2. Materialien und Methoden	3
2.1. Kunststoffabfälle	3
2.2. Pyrolyseanlage im Technikum	4
2.3. Analysemethoden	5
3. Ergebnisse und Diskussion.....	6
3.1. Stoff- und Energiebilanz	6
3.2. Produktzusammensetzung und Optimierungsfragestellungen	9
4. Zusammenfassung und Fazit	12
5. Literatur	14

Die Mitgliedsstaaten der Europäischen Union haben sich sowohl für das Recycling von Kunststoffabfällen als auch für die Reduktion der Treibhausgasemissionen ambitionierte Ziele gesetzt. Bis zum Jahr 2030 sollen 70% der Verpackungsabfälle recycelt werden und der Ausstoß von Kohlenstoffdioxid soll um mindestens 40% gegenüber dem Niveau von 1990 reduziert werden. [5, 6]. In Deutschland wurde im Jahr 2019 über die Hälfte der anfallenden Kunststoffabfälle einer energetischen Verwertung zugeführt [4]. Der in diesen Abfallströmen gebundene Kohlenstoff wird bei derartiger Verwertung als Kohlenstoffdioxid emittiert und trägt zur Verschärfung der Klimakrise bei. Das chemische Recycling (Solvolyse, Pyrolyse, Vergasung) stellt in Ergänzung zu den bestehenden Sammel- und mechanischen Sortiersystemen eine wesentliche Option zur Schließung des Kohlenstoffkreislaufs und damit zur Erreichung der europäischen Recycling- und Klimaziele dar. Die Pyrolyse zielt dabei auf die Gewinnung von sekundären Einsatzstoffen für die chemische Industrie aus kunststoffhaltigen Abfällen ab, die zur Herstellung von Kunststoffen mit Neuwarenqualität eingesetzt werden können. Dabei wird die Oxidation des eingesetzten Kohlenstoffs und damit der Ausstoß von Kohlenstoffdioxid im Pyrolyseprozess selbst vermieden. Weiterhin soll die Pyrolyse als Störstoffsenke fungieren und kann grundsätzlich für Abfallmischungen eingesetzt werden, die nicht oder nur schwer mechanisch recyclebar sind. Bisher findet sie jedoch lediglich für ausgewählte Abfälle Anwendung. Damit etablierte Recyclingprozesse sinnvoll durch die Pyrolyse ergänzt werden, ist die Verwertung quantitativ relevanter, realer Abfallströme nötig. Aktuell ist die Technologie für einen derartigen, großskaligen Einsatz noch nicht ausgereift [14]. Die Zielsetzung der im Folgenden vorgestellten Untersuchungen war die Bereitstellung von Massen- und Energiebilanzen sowie die grundlegende Produktcharakterisierung, anhand derer techno-ökonomische oder ökologische Bewertungen der Pyrolyse von wichtigen Kunststoffabfällen im Vergleich zu alternativen Verwertungs- oder Entsorgungsvarianten ermöglicht werden. Die hierbei untersuchten Abfallströme fallen in relevanter Menge in Deutschland als Restprodukte des mechanischen Recyclings zur energetischen Verwertung an. Somit wird eine Konkurrenzsituation zwischen chemischem und mechanischem Recycling vermieden.

1. Wertschöpfungskette des rohstofflichen Recyclings

Von den ca. 6,2 Mt an Kunststoffabfällen, die im Jahr 2019 in Deutschland der Verwertung zugeführt wurden, entfallen 3,15 Mt auf Verpackungen, 1,2 Mt auf Gewerbeabfälle und 0,52 Mt auf Kunststoffe aus dem Baubereich. Weiterhin fallen jeweils rund 0,2 Mt aus dem Automobilbereich und der Sammlung von Elektro- und Elektronikschrott an [3, 4]. Kunststoffe aus dem Automobil- oder Baubereich haben eine im Vergleich zu Verpackungskunststoffen lange bis sehr lange Lebensdauer und werden in Relation dazu erst seit kurzer Zeit eingesetzt. Produktions- und Abfallmenge divergieren besonders für Baukunststoffe aktuell noch sehr stark. In Zukunft ist daher mit einem weiter steigenden Kunststoffabfallaufkommen zu rechnen. Das Potenzial für ein ergänzendes, robustes rohstoffliches Recycling ist also gegeben.

Nachdem die oben genannten Abfallströme das mechanische Recycling durchlaufen haben, liegen individuell komplexe Kunststoffgemische mit variierender Zusammensetzung und unterschiedlichen Störstoffen vor. Durch einen Pyrolyseschritt sollen diese Abfallströme chemisch recycelt und in die Wertschöpfungsketten der chemischen Industrie integriert werden. Aufgrund des vorgeschalteten mechanischen Recyclings sind die entsprechenden Kunststoffströme bereits für die Pyrolyse einsetzbar, bzw. mit vertretbarem Aufwand zu konditionieren. Die Konditionierung kann z.B. einen Zerkleinerungs- und einen Trocknungsschritt erfordern. Beispielhaft ist eine solche Prozesskette in Bild 1 dargestellt.

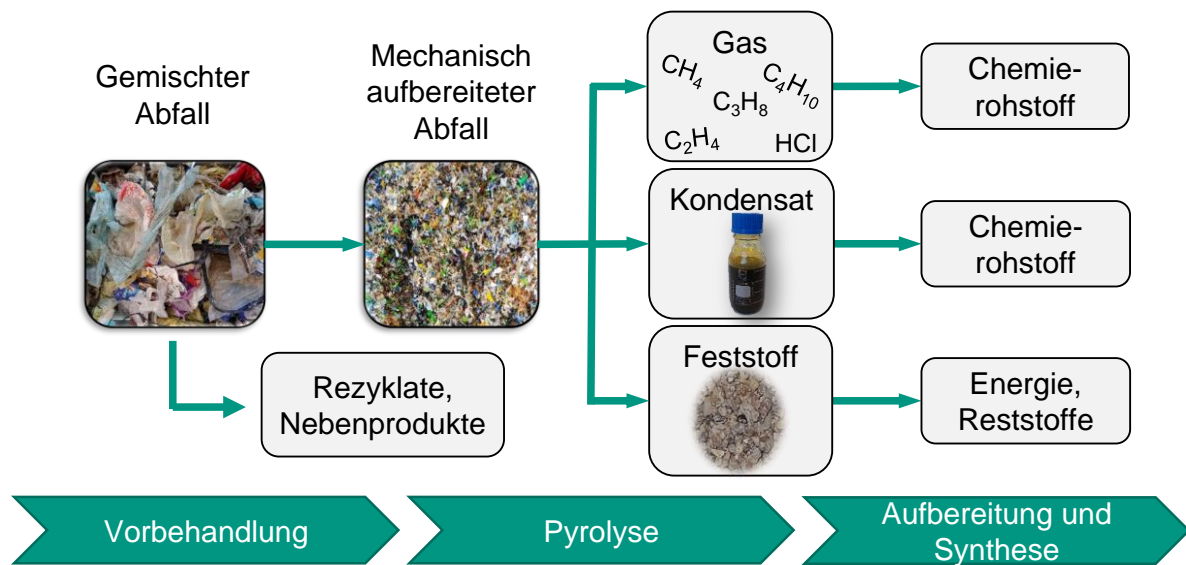


Bild 1: Prozesskette des Kunststoffrecyclings mit eingebundenem Pyrolyseschritt.

Die etablierten Prozesse der chemischen Industrie zur Herstellung von Grundchemikalien basieren heutzutage noch größtenteils auf fossilen Rohstoffen [15]. Die Produkte des rohstofflichen Recyclings müssen, sollen sie diese fossilen Rohstoffe ersetzen, bestimmte Spezifikationen einhalten. Insbesondere Störstoffe wie Mineralik, Metalle, Halogene und Schwefel müssen durch die Pyrolyse weitgehend entfernt werden; die Anteile an Sauerstoff und Stickstoff sind in der Regel zu vermindern. Aktuell in der Entwicklung befindliche Pyrolyseverfahren für Kunststoffabfälle zielen derzeit noch auf ausgewählte Teilströme, meist von Verpackungsabfällen ab, die relativ wenige Störstoffe enthalten. Details zu den Verfahren und insbesondere Massen- und Energiebilanzen oder Produktspezifikationen sind kaum dokumentiert [8, 12]

Für reine Polymere ist das Pyrolyseverhalten in der Literatur bereits eingehend beschrieben. Zersetzungstemperaturen und -mechanismen variieren von Kunststoff zu Kunststoff. Je nach Kunststoffart erfolgt die pyrolytische Zersetzung der Polymerketten systematisch oder überwiegend statistisch verteilt [8]. Dies wirkt sich direkt auf die Produktausbeuten aus. Polystyrol depolymerisiert unter Wärmeeinwirkung weitgehend zum Styrol-Monomer und verwandten aromatischen Verbindungen [1]. Bei der Pyrolyse polyolefinischer Kunststoffe wie Polyethylen und Polypropylen ist ein breites Produktspektrum von Alkanen und Alkenen verschiedenster Kettenlängen zu erwarten [11].

Für komplexere Kunststoffgemische sind die Produktverteilungen bisher kaum aus bekannten Zersetzungsmechanismen vorherzusagen. So ändert sich beispielsweise das Zersetzungsverhalten gemischter Kunststoffe gegenüber den Reinstoffen [10, 16]. Weiterhin sind Biomassebestandteile, Flammschutzmittel und heteroatomhaltige Kunststoffe ebenso wie katalytisch wirkende Bestandteile zu berücksichtigen. Gemeinsam wirken sie auf die Verkokungs- und Gasbildungsneigung und damit direkt auf die Massenbilanz ein [2, 7, 13].

2. Materialien und Methoden

2.1. Kunststoffabfälle

Um das Spektrum der bisher nicht rohstofflich verwerteten Kunststoffströme repräsentativ abzudecken, wurden sechs gemischte Kunststoffabfälle als Einsatzstoffe für die Pyrolyseversuche ausgewählt. Dabei handelt es sich um Leichtverpackungs-Sortierreste (LVP-SR), Gewerbeabfälle aus der Bauabfallsortierung (GA), Wärmedämmverbund-Modellsysteme auf Basis extrudierten (XPS) bzw. expandierten (EPS) Polystyrols, Automobil-Shredderrückstand aus der mechanisch aufbereiteten Shredderleichfraktion (SLF) und Rückstand aus dem mechanischen Recycling von Elektro- und Elektronikschrott (WEEE). Tabelle 1 zeigt die Elementarzusammensetzungen und Aschegehalte der verschiedenen Einsatzstoffe sowie daraus berechnete Heizwerte.

Tabelle 1: Elementarzusammensetzungen und berechnete Heizwerte der gemischten Kunststoffabfälle

Typ	Asche	C	H	N	S	Halogene	O*	Heizwert
	Gew.-%							MJ/kg
LVP-SR	10,6	58,5	7,5	0,0	0,1	2,0	21,3	25
GA	9,2	74,7	8,8	0	0	3,3	3,9	34
XPS	6,7	79,4	7,1	0	0	0,1	6,7	34
EPS	8,2	82,5	7,1	0	0	0,3	1,9	35
SLF	13,3	67,0	8,5	1,8	0,2	0,9	6,1	31
WEEE	27,6	53,1	6,1	1,5	0,1	2,8	8,8	23

* Differenz zu 100%

Eine Stichprobe der Leichtverpackungs-Sortierreste wurde auf ihre makroskopische Zusammensetzung untersucht. Die Ergebnisse dieser Sortieranalyse sind in Bild 2 dargestellt.

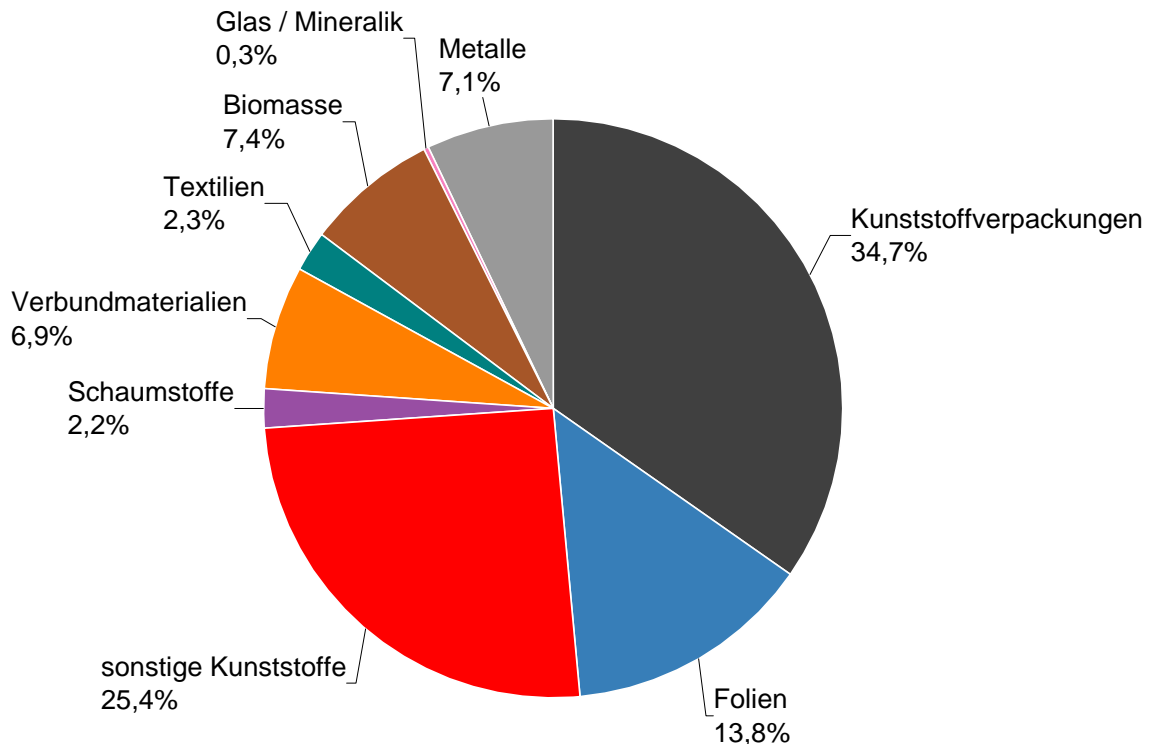


Bild 2: Makroskopische Zusammensetzung einer Stichprobe der Leichtverpackungs-Sortierreste

Die Konditionierung der Einsatzstoffe für die Pyrolyse umfasst die Zerkleinerung auf eine Partikelgröße von maximal 6 mm und ggf. eine Trocknung. Zur Erhöhung der Dichte wurden die Hartschäume XPS und EPS zudem einer Wärmebehandlung unterzogen.

2.2. Pyrolyseanlage im Technikum

Beschreibung der Anlage

Die Pyrolyseversuche wurden mit einem Trog-schnecken-Reaktorsystem im Technikumsmaßstab durchgeführt. Die Hauptkomponenten des Pyrolysereaktors sind in Bild 3 dargestellt. Mittels zweier Zuführtrichter mit Förderschnecke können die Einsatzstoffe sowie Additive wie z.B. Quarzsand, Sorbentien und Katalysatoren in den Reaktor dosiert werden. Abhängig von der Schüttdichte können Durchsätze von bis zu 10 kg/h erreicht werden. Der Trog-schnecken-Reaktor ist über eine Länge von 2 m elektrisch beheizt. Die maximale Reaktortemperatur beträgt 550 °C. Die Förderschnecke weist einen Durchmesser von 150 mm auf. Am Ende des Reaktors werden die festen Pyrolyserückstände in einen Koksbehälter ausgeschleust. Die Pyrolysegase und -dämpfe werden über ein System aus mehreren keramischen Heißgas-Filterelementen aus dem Reaktionsraum abgezogen und partikelfrei zur Kondensationseinheit geleitet. Diese arbeitet zweistufig bei 60 °C bzw. 5 °C, jeweils mit einem Doppelrohr-Wärmeübertrager und einem elektrostatischen Abscheider. Die Kondensate werden in den einzelnen Kondensationsstufen separat aufgefangen. Die nicht in der Kondensationseinheit abscheidbaren Permanent-Pyrolysegase passieren die Online-Gasanalytik und werden anschließend auf eine Fackel gegeben. Der Reaktor ist vollständig instrumentiert zur kontinuierlichen Überwachung von Temperaturen, Druck, Massen- und Volumenströmen, sowie des Stromverbrauchs.

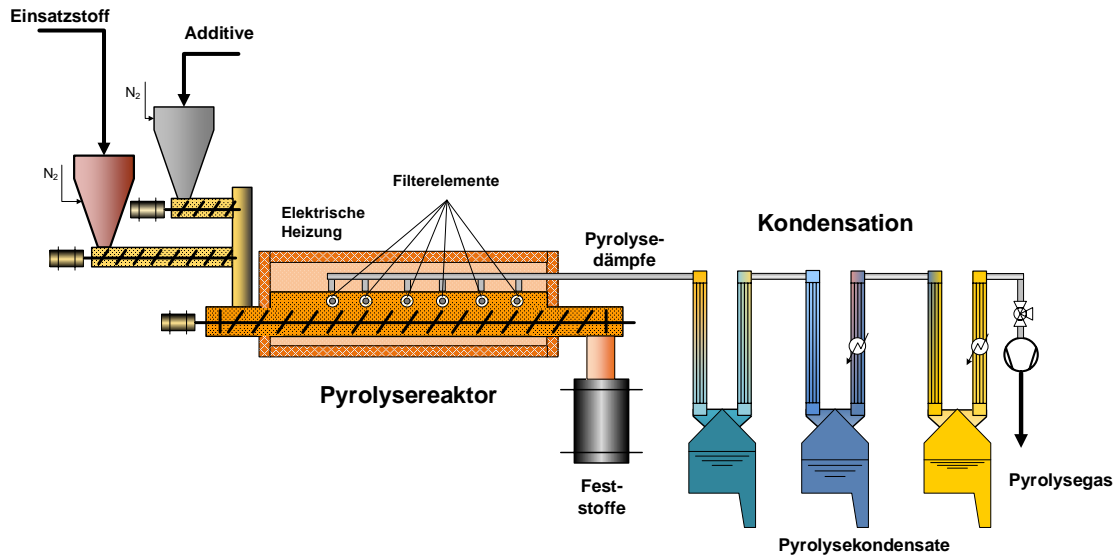


Bild 3: Trogschnecken-Pyrolysereaktor mit Aufgabesystem, Heißgasfiltration und gestufter Kondensation der Pyrolysedämpfe.

Versuchsdurchführung & Versuchsparameter

Vor Versuchsbeginn wird der Reaktor auf die gewünschte Versuchstemperatur aufgeheizt. Die Zuführtrichter werden mit einer definierten Menge Einsatzstoff sowie Sand befüllt und mit Stickstoff inertisiert. Der im Volumenverhältnis 1:1 zudosierte Sand dient als Trägermedium für den Einsatzstoff und erleichtert den Wärmeeintrag und die Förderung durch die Schnecke. Der gesamte Reaktor wird vor und während des Versuchs mit Stickstoff gespült. Zur Vermeidung von Falschlufteintrag herrscht im Reaktor ein leichter Überdruck von ca. 1 mbar. Während des Versuchs werden Permanentgasmenge und -hauptkomponenten kontinuierlich gemessen. Zusätzlich werden Gasproben zur Offline-Analyse genommen. Die Pyrolysekondensate werden an den jeweiligen Kondensationsstufen in Flaschen aufgefangen, nach Versuchsende ausgewogen und weiteren Analysen unterzogen. Dabei werden eine wässrige Kondensatphase und eine ölige Kondensatphase unterschieden. Die Pyrolysefeststoffe werden in Mischung mit dem zudosierten Sand in den Koksbehälter gefördert und nach Versuchsende ebenfalls ausgewogen.

Für die hier durchgeführten Pyrolyseversuche wurde eine Temperatur von 450 °C und eine Feststoffverweilzeit von 30 min bei einem Einsatzstoffdurchsatz von ca. 1 kg/h festgelegt. Außer dem als inert angenommenen Quarzsand wurden keine Additive zugegeben.

2.3. Analysemethoden

Sämtliche Einsatzstoffe werden vor Versuchsdurchführung auf ihren Wasser- und Aschegehalt und ihre Elementarzusammensetzung untersucht. Die ermittelten Elementarzusammensetzungen dienen als Grundlage für die Heizwertberechnungen.

Die Masse der Pyrolysekondensate wird nach dem jeweiligen Versuch durch Wägung bestimmt. Die Feststoffmenge wird ebenfalls gravimetrisch ermittelt.

Die während des Versuchs freigesetzten Permanentgase werden volumetrisch erfasst und über die ebenfalls kontinuierlich aufgezeichnete Gasdichte umgerechnet. Daraus ergibt sich die Massenbilanz, bezogen auf die Masse des Einsatzstoffes.

Die Aufstellung der Energiebilanz erfolgt über die Aufzeichnung der Stromaufnahme zur Heizung des Pyrolysereaktors im jeweiligen Versuchszeitraum. Die Kondensationseinheit ist

nicht Teil der Bilanzierung. Der Energieaufwand für die Kompensation von Wärmeverlusten und die Aufheizung des zudosierten Trägermaterials wird durch einen Leerversuch ohne Einsatzstoff bestimmt. Der für den jeweiligen Versuch ermittelte Energiebedarf wird um den Energiebedarf im Leerlauf korrigiert. Der so bestimmte Energiebedarf reflektiert somit lediglich die für die Prozesse Erwärmen, Schmelzen, Pyrolyse und Verdampfung aufzuwendende Energie.

Der Wassergehalt der Kondensate wird mittels Karl-Fischer-Titration bestimmt. Die Charakterisierung der öligen Pyrolysekondensate erfolgt mithilfe eines Gaschromatographen mit Flammenionisationsdetektor. Ausgewählte aliphatische, olefinische und aromatische „Indikatorverbindungen“ mit Kettenlängen von C₆-C₂₁ werden quantifiziert.

Die während des jeweiligen Versuchs gezogenen Gasproben werden mittels Gaschromatographie mit gekoppelten Wärmeleitfähigkeits- und Flammenionisationsdetektoren hinsichtlich ihres Wasserstoff- und Stickstoffgehaltes sowie auf Kohlenstoffverbindungen mit Kettenlängen von C₁-C₄ untersucht.

Für die öligen Kondensate und den Pyrolysefeststoff werden Elementaranalysen durchgeführt. Diese Daten bilden, gemeinsam mit der Einsatzstoff-Elementaranalyse, der Massenbilanz und der ermittelten Gaszusammensetzung die Grundlage einzelner Elementbilanzen.

3. Ergebnisse und Diskussion

3.1. Stoff- und Energiebilanz

Bei der Pyrolyse kunststoffhaltiger Abfälle entstehen, wie bereits erwähnt, stets mehrere Produktfraktionen. Für die Automobil-Shredderfraktion sind diese in Bild 4 gezeigt.



Bild 4: Einsatzstoff und Produktfraktionen aus der Pyrolyse von Automobilschredderrückstand bei 450 °C und 30 Minuten Feststoffverweilzeit. V. l. n. r. Einsatzstoff, öliges Kondensat, wässriges Kondensat, Pyrolysefeststoff in Mischung mit Sand.

Bild 5 zeigt die Massenbilanzen für die durchgeführten Pyrolyseversuche mit den verschiedenen Einsatzstoffen. Mit Ausnahme von EPS wurden für jeden Einsatzstoff mindestens 2 Versuche durchgeführt und jeweils der Mittelwert gebildet.

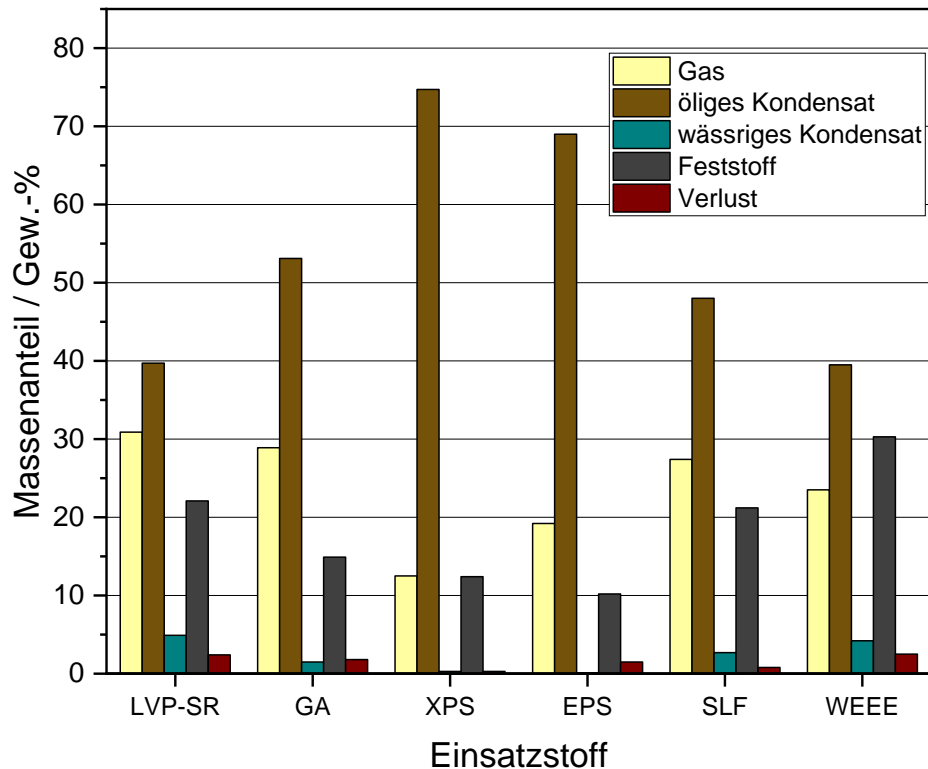


Bild 5: Massenbilanzen für Pyrolyseversuche mit verschiedenen Einsatzstoffen bei 450 °C und 30 Minuten Feststoffverweilzeit.

Die Ausbeuten der einzelnen Pyrolyseproduktfraktionen variieren in Abhängigkeit von der charakteristischen Zusammensetzung des Einsatzstoffes. Der Anteil an Pyrolysefeststoff liegt zwischen 10% und 30%. Diese Produktfraktion setzt sich aus einem Koks- und einem Inertanteil zusammen. Da im Einsatzstoff enthaltene inerte Materialien wie Metalle und Mineralik von der Pyrolyse unbeeinflusst bleiben, ist für die Interpretation der Feststoffausbeute stets der Aschegehalt des Einsatzstoffs zu berücksichtigen. Die Leichtverpackungssortierreste enthalten gemäß der Einsatzstoffanalyse ca. 11% Asche. In der Massenbilanz werden ca. 22% Pyrolysefeststoff ausgewiesen. Der Pyrolysefeststoff besteht somit zu ungefähr jeweils der Hälfte aus Koks und Inertmaterial. Zwischen 40% und 75% der eingesetzten Einsatzstoff-Masse sind als öliges Kondensat wiederzufinden. Im Fall der Sortierreste aus Leichtverpackungen werden ca. 40% der eingebrachten Masse als öliges Kondensat zurückgewonnen. Als zweite Kondensatphase tritt eine wässrige Phase mit bis zu 5% der eingesetzten Masse auf. Die Pyrolyse wird mit getrockneten Einsatzstoffen durchgeführt. Der Eintrag von chemisch ungebundenem Wasser als Quelle für die wässrige Pyrolysefraktion ist somit gering. Durch ständige Überlagerung mit Stickstoff ist eine weitgehend sauerstofffreie Atmosphäre im Pyrolyseprozess sichergestellt. Falschlufteintrag und damit verbundene Oxidationsreaktionen sind daher als Ursache für die Bildung einer wässrigen Phase ebenfalls unwahrscheinlich. Das wässrige Kondensat ist somit auf sauerstoffhaltige Kunststoffe wie zum Beispiel Polyester und Polyether sowie Biomasse im

Einsatzstoff zurückzuführen. Die Pyrolyseversuche von Materialien mit einem erwarteten Anteil an technischen Kunststoffen (SLF, WEEE) sowie mit Biomasseverunreinigung (LVP-SR) zeigen einen erhöhten Anteil an wässrigem Produkt und bestätigen somit die Vermutung. Die Permanentgasfraktion macht zwischen 13% und 30% der Gesamtmasse aus. In der Regel lässt sich die Massenbilanz für einen Pyrolyseversuch bis auf wenige Prozentpunkte schließen. Die Abweichungen ergeben sich insbesondere durch Ablagerungen im Reaktor und der Kondensationseinheit sowie durch Ungenauigkeiten in der Gasmessung.

Übergeordnetes Ziel aller Recyclingvorhaben ist die Schließung von Stoffkreisläufen. Im Kontext des chemischen Recyclings von Kunststoffabfällen ist insbesondere die Schließung des Kohlenstoffkreislaufs von Interesse. Die Nutzung der Pyrolyseprodukte ist von der Einbindung in periphere Prozesse und der Detailauslegung abhängig. Bei einer kleineren, dezentralen Pyrolyseanlage würden vermutlich lediglich die flüssigen Pyrolyseprodukte einer weiteren Wertschöpfung zugeführt. Gas- und Koksphase kämen zur Wärmebereitstellung für die Pyrolyse in Frage. Der in diesen Phasen enthaltene Kohlenstoff wäre somit nicht zu rezyklieren. Im Falle einer zentralen Pyrolyseanlage, z.B. an einem Chemiestandort ist eine vollständige Integration denkbar, sodass auch Kohlenstoff aus gasförmigen und ggf. festen Produkten rezykliert werden kann.

Hier wurden die Kohlenstoff-Recyclingraten lediglich anhand der öligen Kondensatphase bestimmt. Die in Tabelle 2 gezeigten Recyclingraten sind somit als Mindest-Recyclingraten zu verstehen. Zu beachten ist dabei, dass hinsichtlich der Pyrolyseparameter keine einsatzstoffabhängige Optimierung durchgeführt wurde. C-Ausbeuten und Recyclingraten können also in technischen Pyrolyseanlagen auch höher liegen. Besonders gilt dies für polyolefinhaltige Kunststoffabfälle (LVP-SR), da hier die Ausbeute an Pyrolysegas gegenüber der Ölausbeute signifikant gesteigert werden kann.

Tabelle 2: Kohlenstoff-Recyclingraten für Pyrolyseversuche mit verschiedenen Einsatzstoffen bei 450 °C und 30 min Feststoffverweilzeit. Betrachtet ist lediglich das ölige Kondensat.

Einsatzstoff	Anteil an Einsatzstoff-Kohlenstoff in der öligen Phase
	[Gew.-%]
LVP-SR	51,1
GA	60
XPS	74,6
EPS	72,9
SLF	57,5
WEEE	60,5

Mindestens 50% des eingesetzten Kohlenstoffs ist in der öligen Phase wiederzufinden und steht somit grundsätzlich zur Wiedereinbringung in eine Wertschöpfungskette zur Verfügung. Für die styrolbasierten Einsatzstoffe XPS und EPS werden Recyclingraten über 70% erreicht.

Die je Einsatzstoff durch die oben beschriebene Messung des Bedarfs an elektrischer Energie ermittelten Energiebedarfe für Erwärmen, Schmelzen, Pyrolyse und Verdampfung sind, bezogen auf den Heizwert des jeweiligen Einsatzstoffs gemäß Tabelle 1, in Tabelle 3 dargestellt.

Tabelle 3: Energiebedarfe für Erwärmen, Schmelzen, Pyrolyse und Verdampfung verschiedener Einsatzstoffe im Pyrolyseversuch bei 450 °C und 30 Minuten Feststoffverweilzeit, angegeben als Anteil des Einsatzstoff-Heizwertes

Einsatzstoff	Energiebedarf
	[% des Einsatzstoff-Heizwertes]
LVP-SR	11,3
GA	11,3
XPS	12,5
SLF	12,8
WEEE	12,0

Als Haupteinflussfaktor auf den Energiebedarf ist die Kunststoffzusammensetzung aufzuführen. Im Einsatzstoff enthaltene inerte Materialien werden im Prozess lediglich erwärmt. Es muss keine zusätzliche Energie für Schmelzen, Pyrolyse und Verdampfung aufgewendet werden. Tabelle 3 zeigt, dass die Energiebedarfe nach einer Normierung mithilfe des Einsatzstoff-Heizwertes in einem sehr engen Bereich liegen. Da sich Inertanteile im Einsatzstoff auch auf dessen Heizwert auswirken, kann dieser Einflussfaktor auf den Energiebedarf des Prozesses so weitestgehend eliminiert werden.

3.2. Produktzusammensetzung und Optimierungsfragestellungen

Zur Beurteilung der Werthaltigkeit des öligen Kondensates ist eine Kenntnis des Kohlenstoffanteils allein jedoch nicht ausreichend. Können bei der Pyrolyse z.B. Monomere aus den eingesetzten Kunststoffabfällen zurückgewonnen werden, ist der Wert des Kondensates aufgrund des höheren Nutzungspotenzials wesentlich höher, als wenn ein komplexes Gemisch an Kohlenstoffverbindungen vorliegt, das weitere Aufarbeitungsschritte wie z.B. eine Hydrierung erfordert. Die Wertschöpfung ist daher geringer.

Im Folgenden werden LVP-SR (Polyolefine), EPS/XPS (Polystyrol), sowie WEEE (Technische Kunststoffe) exemplarisch betrachtet.

Die Ergebnisse der gaschromatographischen Analyse der öligen Kondensate sind in Bild 6 dargestellt. Es wurden lediglich Kohlenwasserstoffe moderater Kettenlängen, nicht jedoch heteroatomige Verbindungen ausgewertet. Die in größeren Masseanteilen enthaltenen langkettigen Kohlenwasserstoffe (Wachse) werden hier nicht betrachtet. Die identifizierten Komponenten sind dabei nach Stoffgruppen gebündelt. Als aromatische Verbindungen wurden Benzol, Toluol, Ethylbenzol, Styrol, Phenol p-Xylol und o-Xylol quantifiziert.

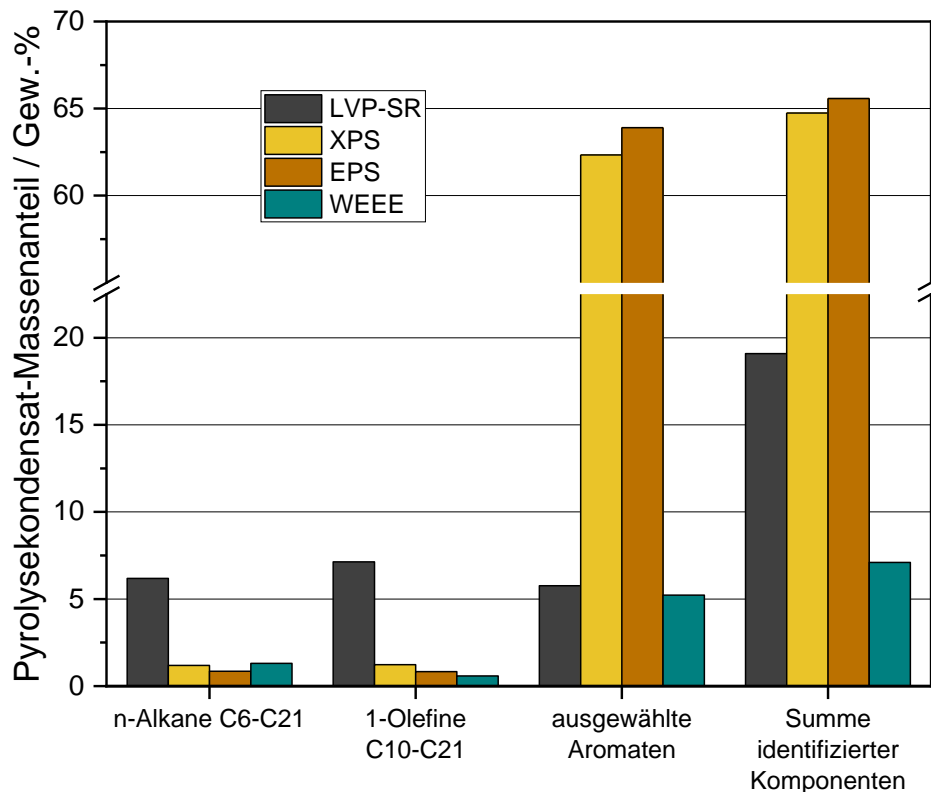


Bild 6: Identifizierte Verbindungen in den öligen Pyrolysekondensaten aus Pyrolyseversuchen mit verschiedenen Einsatzstoffen bei 450 °C und 30 Minuten Feststoffverweilzeit.

Wenngleich nicht alle Kondensatbestandteile erfasst sind, zeigen die Analysen dennoch deutliche Unterschiede zwischen den Kondensaten aus verschiedenen Einsatzstoffen auf. Im Kondensat aus der Pyrolyse von LVP-SR sind sowohl Alkane und Olefine als auch aromatische Verbindungen nachzuweisen. Insgesamt konnten hiermit ca. 20% der Kondensatmasse einer Verbindung zugeordnet werden. Es ist jedoch davon auszugehen, dass weitere, den Indikatorverbindungen ähnliche Verbindungen enthalten sind. Im Pyrolysekondensat aus WEEE werden weniger als 10% der Komponenten identifiziert. Bei der pyrolytischen Zersetzung der im WEEE enthaltenen Kunststoffe entstehen demnach komplexere organische Verbindungen. Die styrolbasierten Einsatzstoffe XPS und EPS liefern dagegen hauptsächlich aromatische Kondensate. Mit ca. 50% der Kondensatmasse ist Styrol-Monomer dabei die maßgebliche Komponente.

Die Zusammensetzung der gasförmigen Produktfraktion ist mit der der flüssigen Phase verbunden und in der Prozessanalyse stets mit zu betrachten. Bild 7 zeigt die Zusammensetzung der Permanent-Pyrolysegase für verschiedene Einsatzstoffe. Dabei sind die Kohlenwasserstoffe nach Kettenlänge gruppiert.

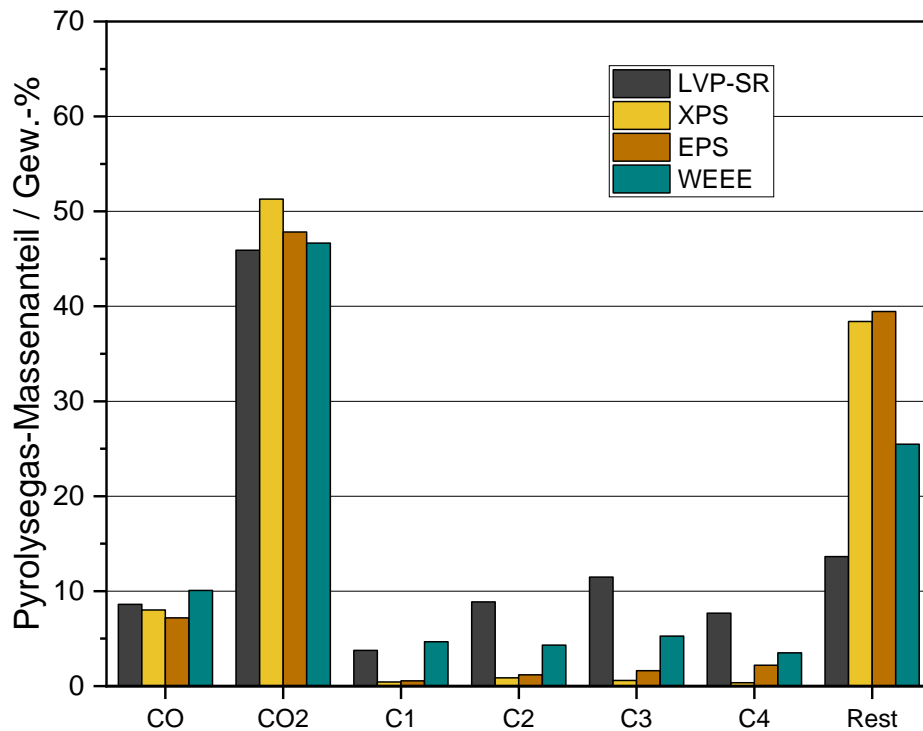


Bild 7: Identifizierte Verbindungen in den Pyrolysegasen aus Pyrolyseversuchen mit verschiedenen Einsatzstoffen bei 450 °C und 30 Minuten Feststoffverweilzeit. Kohlenwasserstoffe gruppiert nach Kettenlänge.

Kohlenstoffmonoxid und Kohlenstoffdioxid stellen die Hauptkomponenten des Permanent-Pyrolysegases dar. Rund 60% der Gasmasse sind auf diese Verbindungen zurückzuführen. Es ist dabei jedoch zu beachten, dass je nach Einsatzstoff stark unterschiedliche Mengen an Permanentgas gebildet werden. Der Sauerstoff für die Oxidation des Kohlenstoffs wird hauptsächlich mit dem Einsatzstoff z.B. in Form von Biomasse oder sauerstoffhaltigen Kunststoffen eingetragen. Im Falle der wärmedämmverbundsystemstämmigen Einsatzstoffe XPS und EPS ist zudem nicht auszuschließen, dass Luft in die geschlossene Porenstruktur der Schäume eindiffundiert und damit in den Reaktor eingetragen wird. Bei der Pyrolyse werden weiterhin Kohlenwasserstoffe von C₁ bis C₄ gebildet. Die Verteilungen variieren je nach Einsatzstoff. Die Summe der analysierten Gasbestandteile deckt nicht die gesamte Gasmasse ab. Nicht näher identifizierte Gaskomponenten sind unter „Rest“ aufgeführt. Aus den Einsatzstoffen können insbesondere Gase wie z.B. Chlorwasserstoff, Halogenkohlenwasserstoffe, Stickstoff-, Phosphor- und Schwefelverbindungen freigesetzt werden. Eine Verschleppung leichtflüchtiger Kondensatbestandteile in die Permanent-Gasphase ist ebenfalls nicht gänzlich auszuschließen. Diese Verbindungen kommen als Bestandteile des „Rests“ in Frage.

Die Produktausbeuten im öligen Kondensat der LVP-Sortierreste deuten auf polyolefinische Anteile und damit verbundene Zersetzungsmechanismen hin. Der Anteil an kurzkettigen Gasmolekülen von C₁ bis C₄ im Permanentgas lässt sich ebenfalls auf Depolymerisation von Polyolefinen zurückführen. Da im Rahmen der vorgestellten Arbeiten reale Einsatzstoffe und damit Gemische mehrerer Kunststoffe mit diversen Zuschlägen und Verunreinigungen

vorliegen, sind die Zerfallsprozesse komplex. Die für alle Einsatzstoffe fixe Pyrolysetemperatur und Verweilzeit führt zudem zu einer Überlagerung der Zerfallsmechanismen der enthaltenen Kunststoffe. So liegen unter Umständen keine idealen Pyrolysebedingungen vor. Eine Prozessoptimierung im Hinblick auf Temperaturen und Verweilzeiten bietet das Potenzial, deutlich verbesserte Produktzusammensetzungen und -Verteilungen zu erreichen. Die derartige Steuerung der Zerfallsprozesse in Kunststoffgemischen ist Gegenstand aktueller Untersuchungen.

Reale Abfallströme tragen einen teilweise signifikanten Anteil an Störstoffen im Sinne der geforderten Produktreinheit für den folgenden Einsatz in chemisch-katalytischen Syntheseprozessen, welche auf die Kunststoffe selbst (Polyethylenterephthalat - Sauerstoff, Polyvinylchlorid - Chlor, Polyamid, Polyurethan - Stickstoff, Sauerstoff), Zuschläge wie Katalysatoren, Netzmittel und Flammenschutzmittel (halogenbasiert, phosphorbasiert, anorganisch) oder makroskopisch eingemischte Stoffe (Biomasse, Verbundmaterialien) zurückzuführen sind. Die kontrollierte Abtrennung und Ausschleusung dieser Störstoffe ist von kritischer Bedeutung für die Verwertbarkeit der Pyrolyseprodukte in nachfolgenden Prozessen [8]. Exemplarisch wurden die Pyrolysekondensate aus Leichtverpackungssortierresten auf ihren Schwefel- und Chlorgehalt untersucht. Die Chlorkonzentration im öligen Kondensat liegt bei 6 %. Aufgrund der Komplexität des Einsatzstoffs können keine Chlor-Quellen zugewiesen werden. PVC ist jedoch immer von großer Bedeutung, welches ein wahrscheinlicher Bestandteil von WEEE, LVP-SR und SLF ist. Erste Versuche mit Kalkhydrat als Zuschlagsstoff zeigen, dass freigesetztes Chlor noch im Pyrolyseprozess abgeschieden und der Chlorgehalt in den Kondensaten auf diese Weise drastisch reduziert werden kann. Untersuchungen aus der Literatur lassen schließen, dass insbesondere für aus PVC freigesetztes Chlor eine Prozessoptimierung im Hinblick auf Temperatur- und Verweilzeitstufung weiteres Potenzial bietet [9].

Die untersuchten Abfälle enthalten grundsätzlich nur geringe Schwefelmengen. Die Schwefelanalyse zeigt, dass sich dieser hauptsächlich in der wässrigen Phase anreichert. Im öligen Kondensat liegen die Schwefel-Massenanteile unter 0,1%. Die Pyrolyse bietet somit das Potenzial zur Ausschleusung von Schwefel aus gemischten Abfallströmen.

Der Pyrolysekoks liegt in der Regel feinkörnig und in homogener Mischung mit dem zugesetzten Quarzsand vor. Im Feststoffrückstand bleiben weiterhin metallische Anteile u. A. aus Verbundmaterialien zurück. Potenziell können diese Metalle abgetrennt und einer gesonderten Weiterverwendung zugeführt werden. Grundsätzlich ist auch eine Siebung des Pyrolyserückstandes zur Gewinnung einer höherwertigen Koksfraktion denkbar. Andernfalls wird der Pyrolysekoks energetisch verwertet.

4. Zusammenfassung und Fazit

Im Rahmen der vorgestellten Arbeiten wurde die Pyrolyse verschiedener kunststoffhaltiger Abfälle untersucht. Die Auswahl der Einsatzstoffe erfolgte dabei anhand ihrer heutigen und künftigen abfallwirtschaftlichen Relevanz und umfasst diejenigen kunststoffhaltigen Abfallströme aus mechanischen Recycling-Prozessen, die bisher nur energetisch verwendet werden. Ziel der Versuche war die Aufstellung von Massen- und Energiebilanzen als Ausgangspunkt für techno-ökonomische oder ökologische Bewertungsrechnungen sowie die Charakterisierung der Pyrolyseprodukte zum Aufzeigen von Fragestellungen der künftigen technischen Prozessoptimierung. Hierzu wurden mehrere Pyrolyseversuche pro Einsatzstoff durchgeführt und die Produktfraktionen aus der Pyrolyse analysiert.

Alle Einsatzstoffe können mittels Pyrolyse in rohstofflich nutzbare Produkte umgewandelt werden. Die Ausbeute an öligem Kondensat, welches als Hauptprodukt der Pyrolyse angesehen

wird, liegt bei den hier nicht variierten Pyrolyseparametern zwischen 40% und 75%. Insgesamt wurde eine starke Abhängigkeit der Produktverteilung und der Produktzusammensetzungen vom verwendeten Einsatzstoff bestätigt. Dies schlägt sich besonders in der Zusammensetzung des öligen Kondensats nieder. Im Einsatzstoff enthaltene Störstoffe wie Halogene und Heteroatome werden in den Gas- und Ölphasen wiedergefunden, mineralische Bestandteile im Feststoff. In Folgeuntersuchungen könnten Störstoffverbleib und Produktzusammensetzung grundsätzlich durch Zugabe von Additiven sowie Variation der Prozessparameter beeinflusst werden und die Produktausbeuten besonders aus Polyolefinen erhöht werden.

Die Teilprozesse Erwärmung, Schmelzen, Pyrolyse und Verdampfung benötigen, gemessen am Heizwert, 11%-13% der mit dem Einsatzstoff eingebrachten chemisch gebundenen Energie. Die vorgestellten Analysen zeigen, dass die Produktausbeute und -qualität maßgeblich vom Einsatzstoff und dessen Zusammensetzung abhängen. Gemischte Kunststoffströme mit hohen Anteilen technischer Kunststoffe (WEEE, SLF), die pyrolytisch behandelt werden, liefern komplexe Produktgemische und einen höheren Koksanteil. Polyolefinbasierte Abfälle mit geringeren Anteilen technischer Kunststoffe (LVP-SR) resultieren in höher monomer- und damit werthaltigeren Produktströmen und einem geringeren Koksanteil. Aus styrolbasierten Einsatzstoffen (XPS, EPS) können hochwertige Kondensate mit hohem Monomeranteil gewonnen werden. So muss je nach Einsatzstoff beurteilt werden, wie die Pyrolyseprodukte sinnvoll in bestehende Wertschöpfungsketten einzubinden sind. Dies schließt die stoffliche Nutzung der Pyrolysegasfraktion mit ein. Alle gemischten Abfälle sind potenziell mittels Pyrolyse rohstofflich verwertbar.

Zur Optimierung der Produktverteilung und -eigenschaften sowie zur energetischen Integration des Prozesses, beispielsweise durch energetische Verwertung des Pyrolysekokes, besteht technologischer Entwicklungsbedarf. Dies gilt auch für die Größenskalierung und die Produktintegration in bestehende chemisch-industrielle Wertschöpfungsketten zur Maximierung des Kohlenstoffrecyclings und der Energieeffizienz.

Die Autoren danken dem VCI - Verband der Chemischen Industrie e.V., PlasticsEurope Deutschland e.V. und der BKV GmbH für die Finanzierung und Begleitung der vorgestellten Forschungsarbeiten, sowie der PreZero Service Mitte GmbH & Co. KG, der PreZero Service Westfalen GmbH & Co. KG, der ARN B.V. und der Electrocycling GmbH für die Bereitstellung der untersuchten Abfälle. Die mechanisch aufbereiteten Wärmedämmverbundsysteme wurden durch das Institut für Aufbereitung und Recycling (IAR) der RWTH Aachen im Rahmen des BMBF-geförderten Projekts „KUBA – Nachhaltige Kunststoffwertschöpfungskette: Pilotfall Kunststoffe in Bauwirtschaft und Gebäuden“ bereitgestellt. Teile des Inhalts dieses Manuskripts wurden bereits an anderer Stelle veröffentlicht.

5. Literatur

- [1] Achilias, D. S.; Kanellopoulou, I.; Megalokonomos, P.; Antonakou, E.; Lappas, A. A.: Chemical Recycling of Polystyrene by Pyrolysis: Potential Use of the Liquid Product for the Reproduction of Polymer. *Macromolecular Materials and Engineering* 292, 2007 8, S. 923–934
- [2] Çit, İ.; Sinağ, A.; Yumak, T.; Uçar, S.; Mısırlıoğlu, Z.; Canel, M.: Comparative pyrolysis of polyolefins (PP and LDPE) and PET. *Polymer Bulletin* 64, 2010 8, S. 817–834
- [3] Conversio Market & Strategy GmbH: Kunststoffrelevante Abfallströme in Deutschland 2019, Mainaschaff, 2020
- [4] Conversio Market & Strategy GmbH: Stoffstrombild Kunststoffe in Deutschland 2019, Mainaschaff, 2020
- [5] Europäische Kommission: Klima- und energiepolitischer Rahmen bis 2030. https://ec.europa.eu/clima/policies/strategies/2030_de#tab-0-0, abgerufen am: 30.10.2020
- [6] Europäisches Parlament: Abfall- und Kreislaufwirtschaft: Mehr Recycling, weniger Müll, 2018. <https://www.europarl.europa.eu/news/de/press-room/20180411IPR01518/circular-economy-more-recycling-of-household-waste-less-landfilling>, abgerufen am: 29.10.2020
- [7] Jianjun, L.; Yuxiang, O. (Hrsg.): *Theory of Flame Retardation of Polymeric Materials*. Berlin, Boston: De Gruyter, 2019
- [8] Lechleitner, A.; Schwabl, D.; Schubert, T.; Bauer, M.; Lehner, M.: Chemisches Recycling von gemischten Kunststoffabfällen als ergänzender Recyclingpfad zur Erhöhung der Recyclingquote. *Österreichische Wasser- und Abfallwirtschaft* 72, 2020 1-2, S. 47–60
- [9] Lopez-Urionabarrenechea, A.; Marco, I. de; Caballero, B. M.; Laresgoiti, M. F.; Adrados, A.: Catalytic stepwise pyrolysis of packaging plastic waste. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 96, 2012, S. 54–62
- [10] Miranda, R.; Yang, J.; Roy, C.; Vasile, C.: Vacuum pyrolysis of commingled plastics containing PVC I. Kinetic study. *Polymer Degradation and Stability* 72, 2001 3, S. 469–491
- [11] Pinto, F.; Costa, P.; Gulyurtlu, I.; Cabrita, I.: Pyrolysis of plastic wastes. 1. Effect of plastic waste composition on product yield. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 51, 1999 1-2, S. 39–55
- [12] IN4climate.NRW (Hrsg.): *Chemisches Kunststoffrecycling – Potenziale und Entwicklungsperspektiven. Ein Beitrag zur Defossilisierung der chemischen und kunststoffverarbeitenden Industrie in NRW. Ein Diskussionspapier der Arbeitsgruppe Circular Economy*. Gelsenkirchen, 2020
- [13] Sharypov, V. I.; Marin, N.; Beregovtsova, N. G.; Baryshnikov, S. V.; Kuznetsov, B. N.; Cebolla, V. L.; Weber, J. V.: Co-pyrolysis of wood biomass and synthetic polymer mixtures. Part I: influence of experimental conditions on the evolution of solids, liquids and gases. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 64, 2002 1, S. 15–28
- [14] Stapf, D.; Seifert, H.; Wexler, M.: Thermische Verfahren zur rohstofflichen Verwertung kunststoffhaltiger Abfälle. In: *Energie aus Abfall*, Band 16. Neuruppin: Thomé-Kozmiensky Verlag GmbH, 2019, S. 357–375
- [15] VCI Verband der Chemischen Industrie e.V.: *Energiestatistik in Daten und Fakten*, 2020. <https://www.vci.de/ergaenzende-downloads/energiestatistik-2020.pptx>, abgerufen am: 30.10.2020
- [16] Williams, P. T.; Williams, E. A.: Interaction of Plastics in Mixed-Plastics Pyrolysis. *Energy & Fuels* 13, 1999 1, S. 188–196

Ansprechpartner



Prof. Dr.-Ing. Dieter Stapf

Karlsruher Institut für Technologie (KIT)

Leiter des Instituts für Technische Chemie

Kaiserstraße 12

76131 Karlsruhe, Deutschland

Tel.: +49 721 608 25270

dieter.stapf@kit.edu