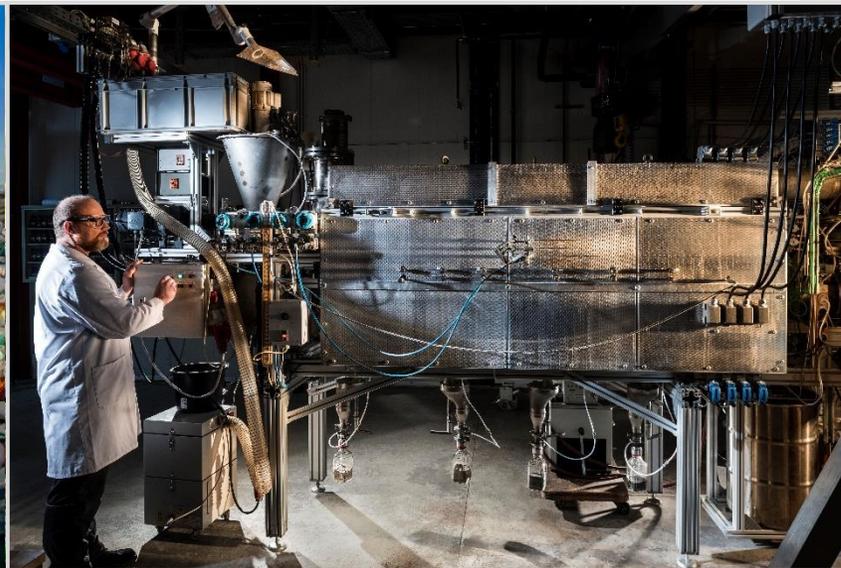


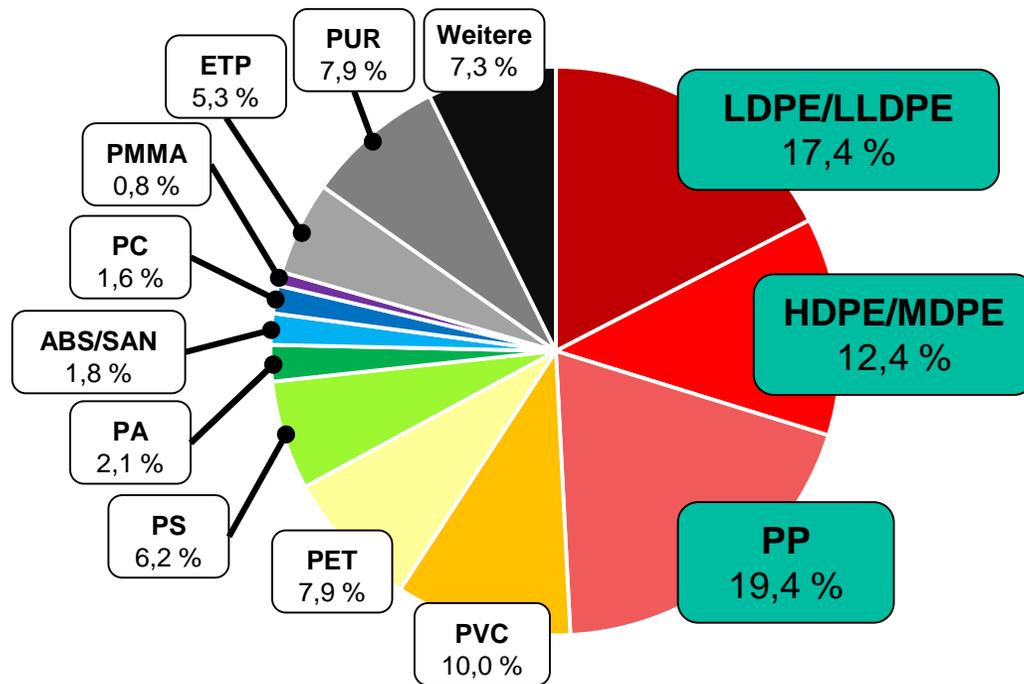
Katalytische Pyrolyse polyolefinreicher Kunststoffabfälle

Niklas Netsch, Frank Richter, Dieter Stapf (KIT)

Volker Fraaije, Gerd Mannebach, Shahram Mihan (Lyondellbasell)



Abfallaufkommen und Recycling



Kunststoffproduktion EU (28+NO/CH) ¹ (2019):
→ ca. 50 % Polyolefine

Post-Consumer Abfälle¹ (2018):

Mechanisches Recycling	38,4 %	EU 28+NO/CH	32,5 %
Chemisches Recycling	0,2 %		
Energetische Verwertung	60,7 %	5,3 Mio.t	29 Mio.t
Deponierung	0,6 %		

Zielvorgabe EU: 55 % bis 2030

¹ PlasticsEurope (2020)

Forschungsziel und Kompetenzen

Lyondellbasell

- Identifikation und Bereitstellung relevanter Einsatzstofffraktionen
- Entwicklung und Bereitstellung der Katalysatoren
- Analyse der Produkte

Bewertung:

- Eignung von Einsatzstoffen
- Katalysatorperformance
- Prozessführung

ITC

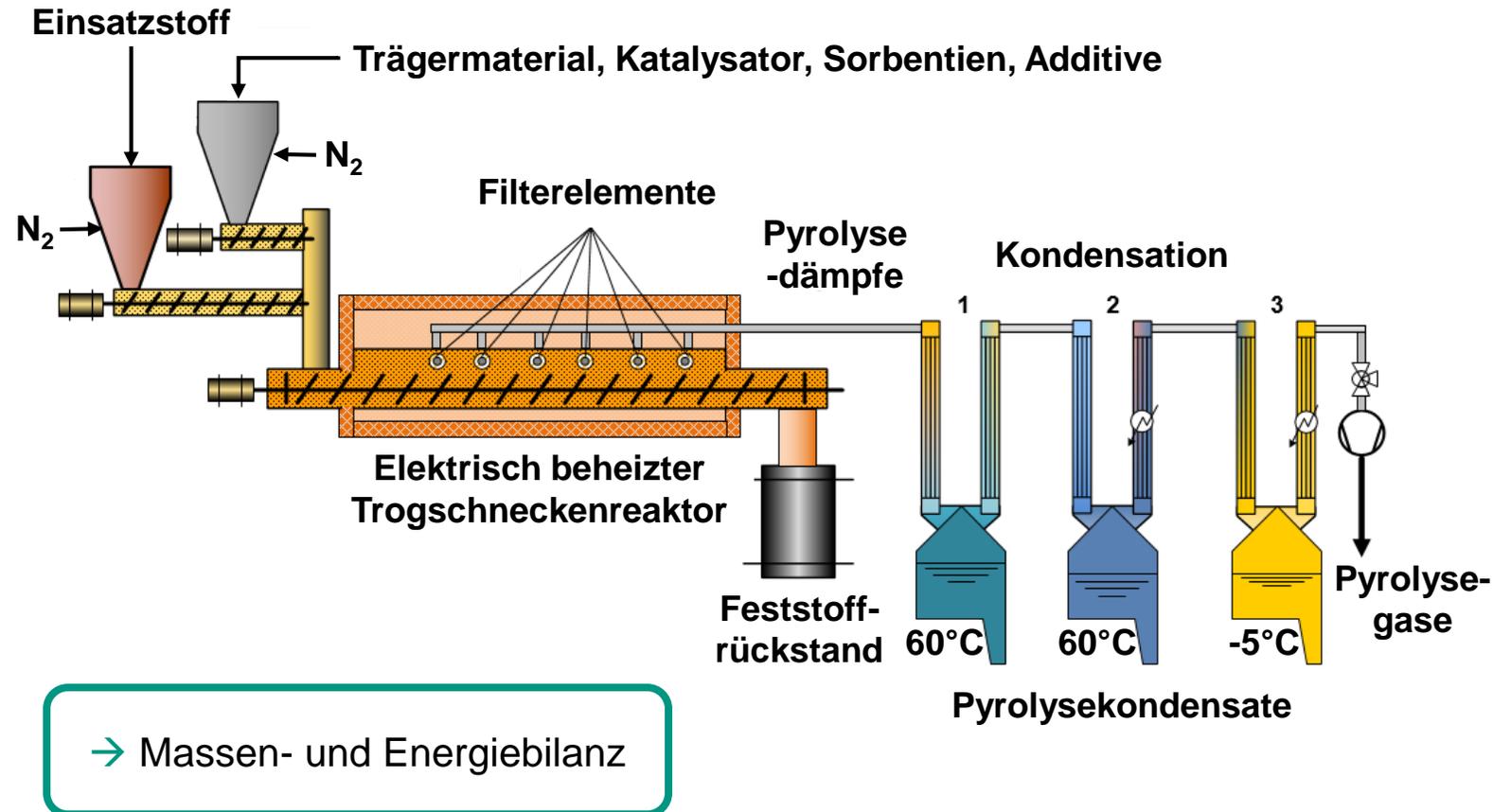
- Untersuchung relevanter Prozessparameter
- Durchführung von Experimenten
- Analyse der Produkte
- Weiterentwicklung der Reaktortechnologie

- Maximierung der Produktausbeute und Optimierung der Produktselektivität von organischen Kondensaten und Pyrolysegasen als Sekundärrohstoffe zur Kunststoffherstellung
- Ziel: Niedrigviskoses Kondensat und olefinreiches Pyrolysegas

Pyrolyse von Mischkunststoffabfällen im Technikumsmaßstab

STYX-Reaktor

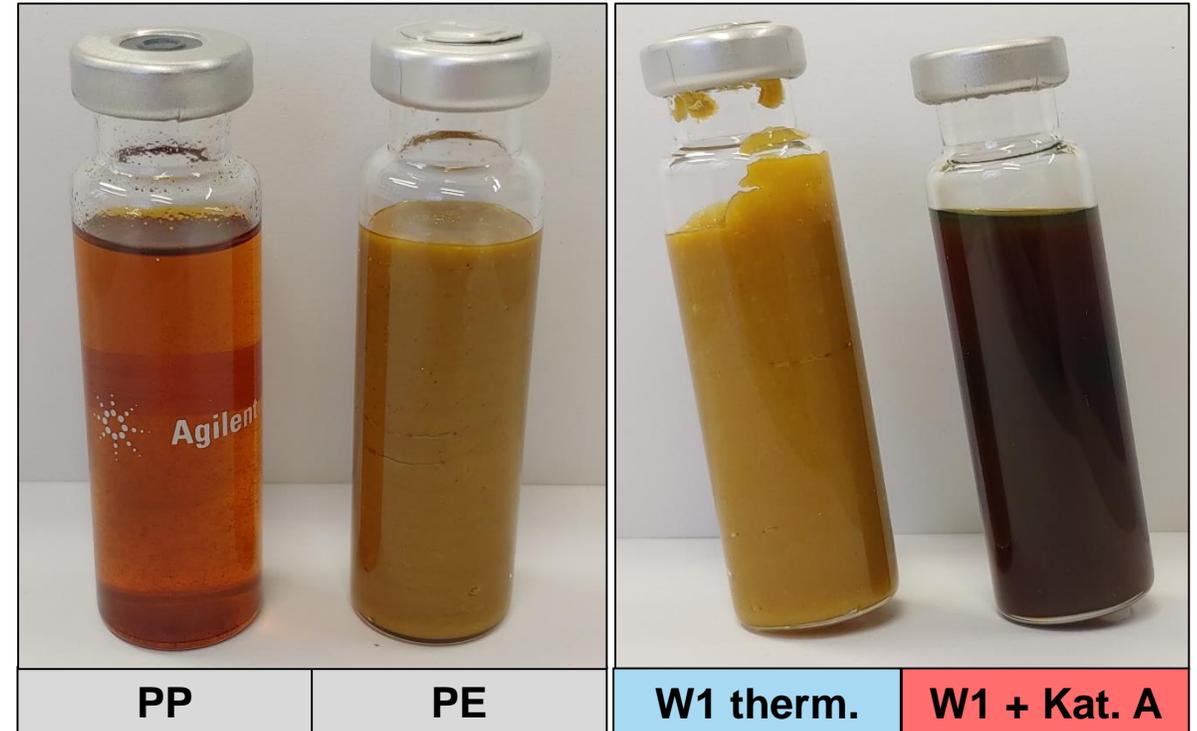
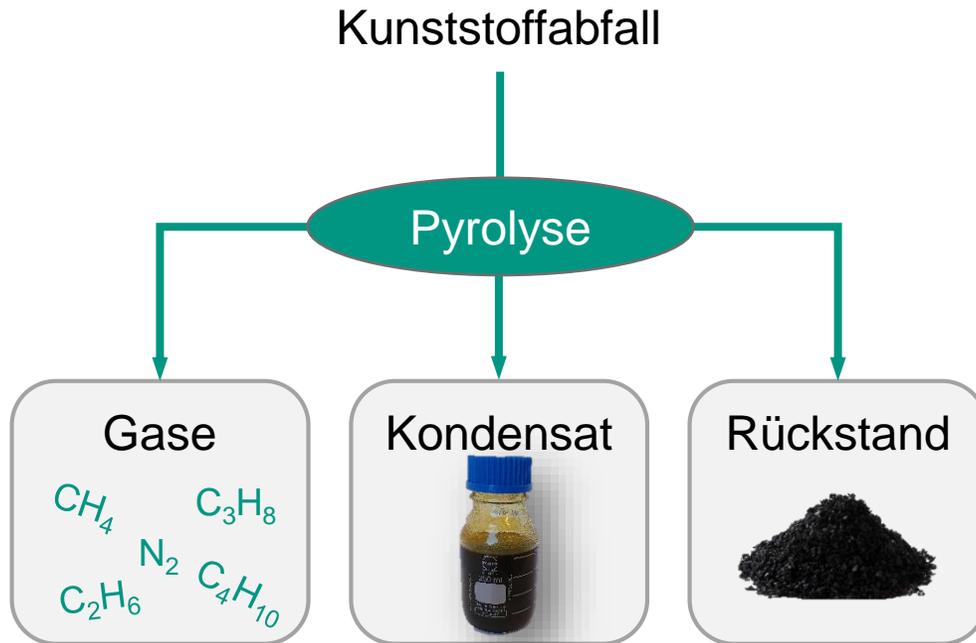
- Erzeugung gasförmiger und flüssiger Pyrolyseprodukte
 - Mehrstufige Kondensation
 - Online Gas-Analytik
- Sand als Trägermaterial
 - Quarzsand : Kunststoff \approx 4:1
 - Katalysator : Kunststoff \approx 0,08:1
- Betriebsbereiche:
 - Reaktortemperatur: $< 550\text{ }^{\circ}\text{C}$
 - Feststoffverweilzeit: $< 60\text{ min}$
 - Einsatzstoffmasse: ca. 1 kg/h



Katalytische vs. thermische Pyrolyse (1)

W1: Agrarfolien Abfälle

450 °C, 30 min, 1 kg/h



→ Produktzusammensetzung abhängig von Einsatz- und Zuschlagsstoffen, sowie Prozessparametern

Katalytische vs. thermische Pyrolyse (2)

W1: Agrarfolien Abfälle

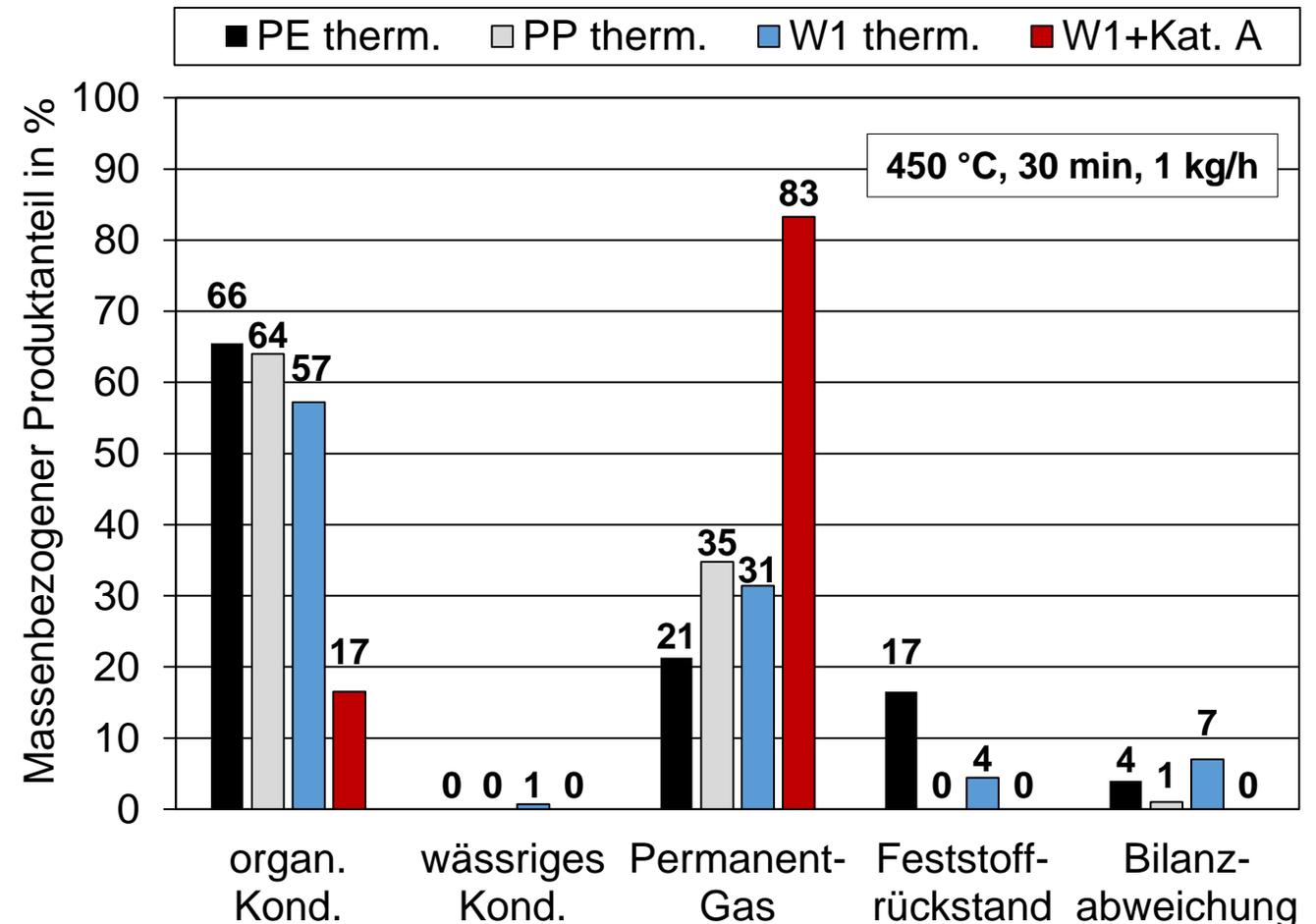
Thermische Pyrolyse (450 °C)

- Unvollständige Reaktion bei PE-Pyrolyse
→ Wachsbildung
- PP vollständig pyrolysierbar
→ Flüssiges organisches Kondensat
- W1-Kondensat vergleichbar mit PE
→ Flüssiges Kondensat statt Wachsbildung bei Einsatz von Kat. A

Katalytische Pyrolyse (450 °C)

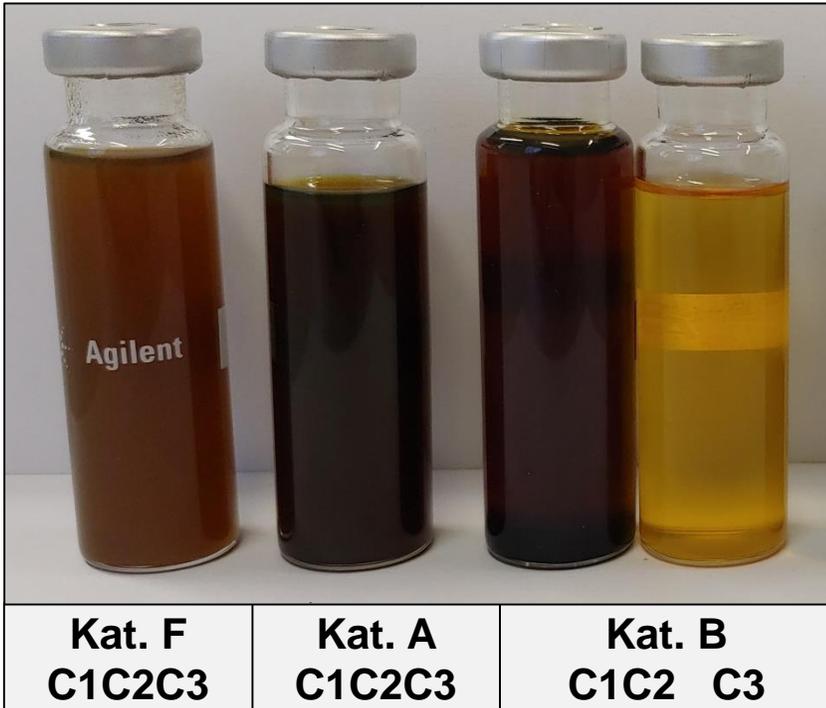
- W1 vollständig pyrolysierbar
→ Signifikante Ausbeute an Permanentgasen bei Nutzung von Kat. A

→ Katalysator fördert Cracking zu kurzkettigen Kohlenwasserstoffen deutlich

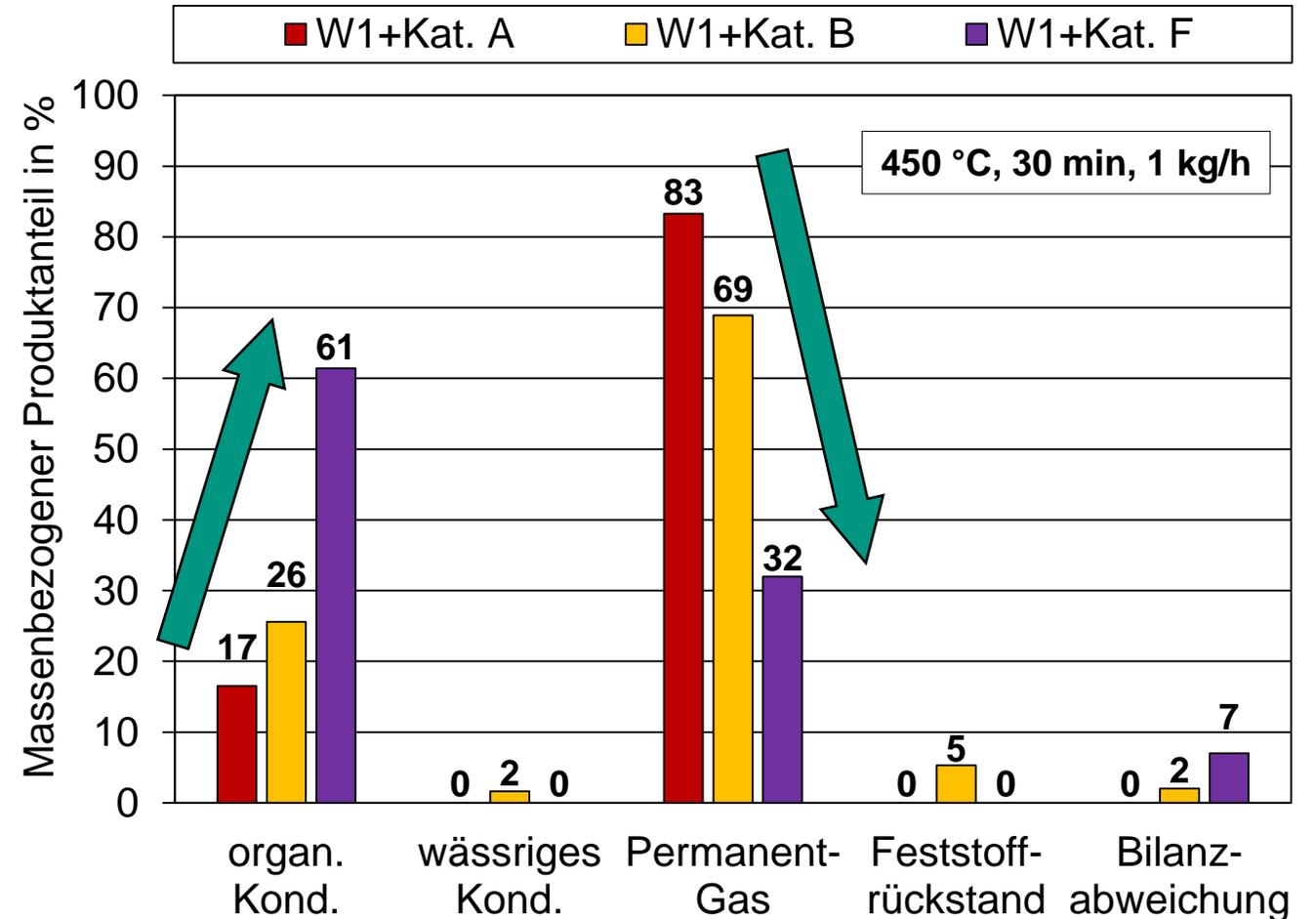


Katalysatorvergleich

W1: Agrarfolien Abfälle



→ Produktausbeuten und -zusammensetzung über Katalysatorgestaltung steuerbar

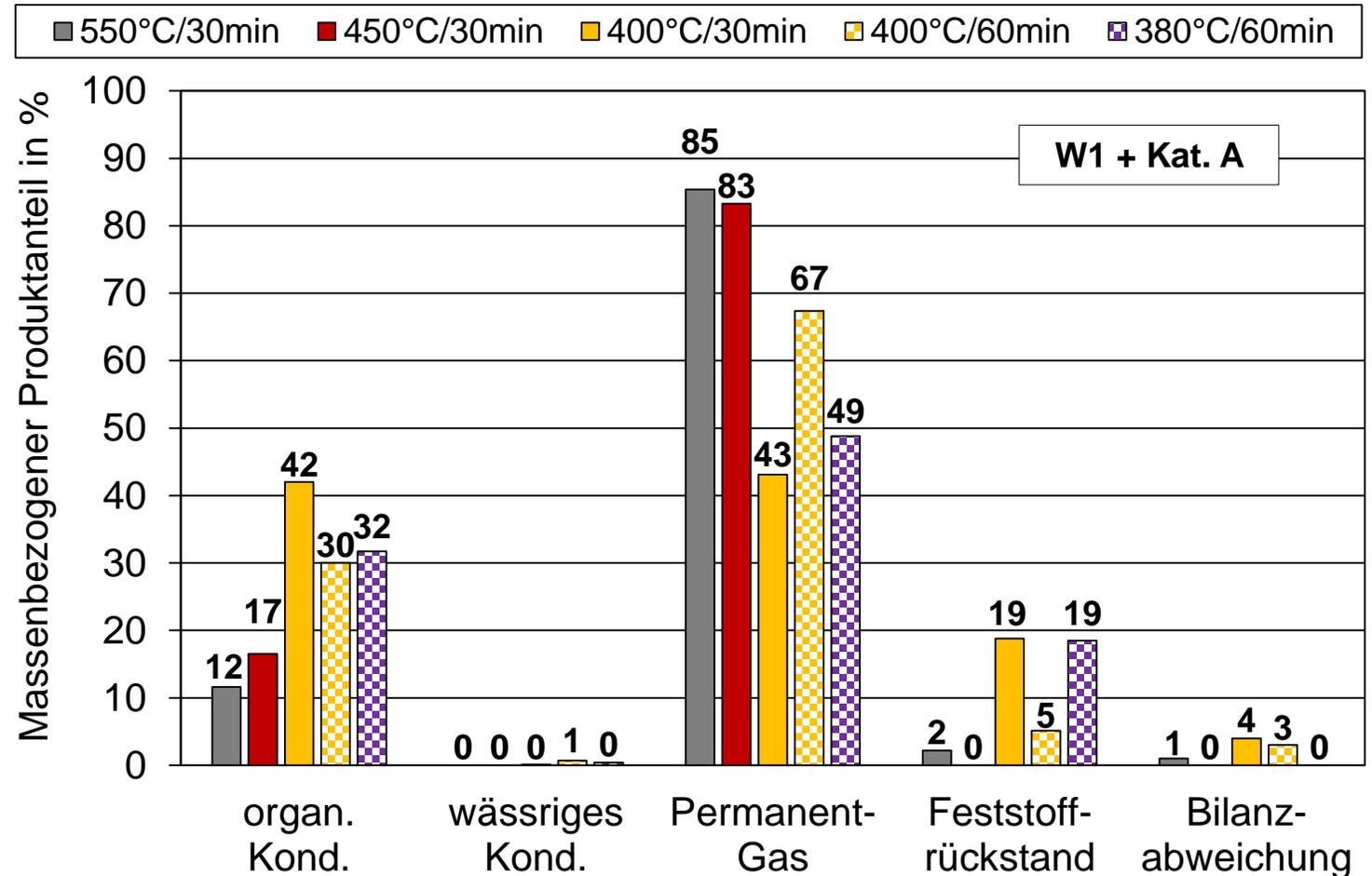


Zusammenspiel: Katalysator-Temperatur-Verweilzeit

W1: Agrarfolien Abfälle

- Feststoff-Verweilzeit für vollständigen Umsatz auf Reaktionszeit anzupassen
 - Katalysator und Temperatur ausschlaggebend
- Hohe Temperaturen fördern Gasausbeute
 - Änderung der Produktzusammensetzung in Kondensat und Gas beobachtbar

→ Überlagerung von thermischen und katalytischen Pyrolyseprozessen



Einsatzstoffvergleich: Übersicht

W1: Agrarfolien Abfälle

W2: Produktionsabfall Mehrschicht-Folien

W3: Post-Consumer Mischkunststoffabfall

W4: Post-Consumer Abfall (Leichtfraktion)



Einsatzstoffvergleich: Übersicht

W1: Agrarfolien Abfälle

W2: Produktionsabfall Mehrschicht-Folien

W3: Post-Consumer Mischkunststoffabfall

W4: Post-Consumer Abfall (Leichtfraktion)



W1-Granulat



W2-Granulat



W3 (zerkleinert & pelletiert)



W4 (zerkleinert & pelletiert)

→ Einsatzstoffpalette: hochwertige Produktionsabfälle (W1, W2) bis heterogene Post-Consumer-Abfälle

Einsatzstoffvergleich: Massenbilanz

W1: Agrarfolien Abfälle

W3: Post-Consumer Mischkunststoffabfall

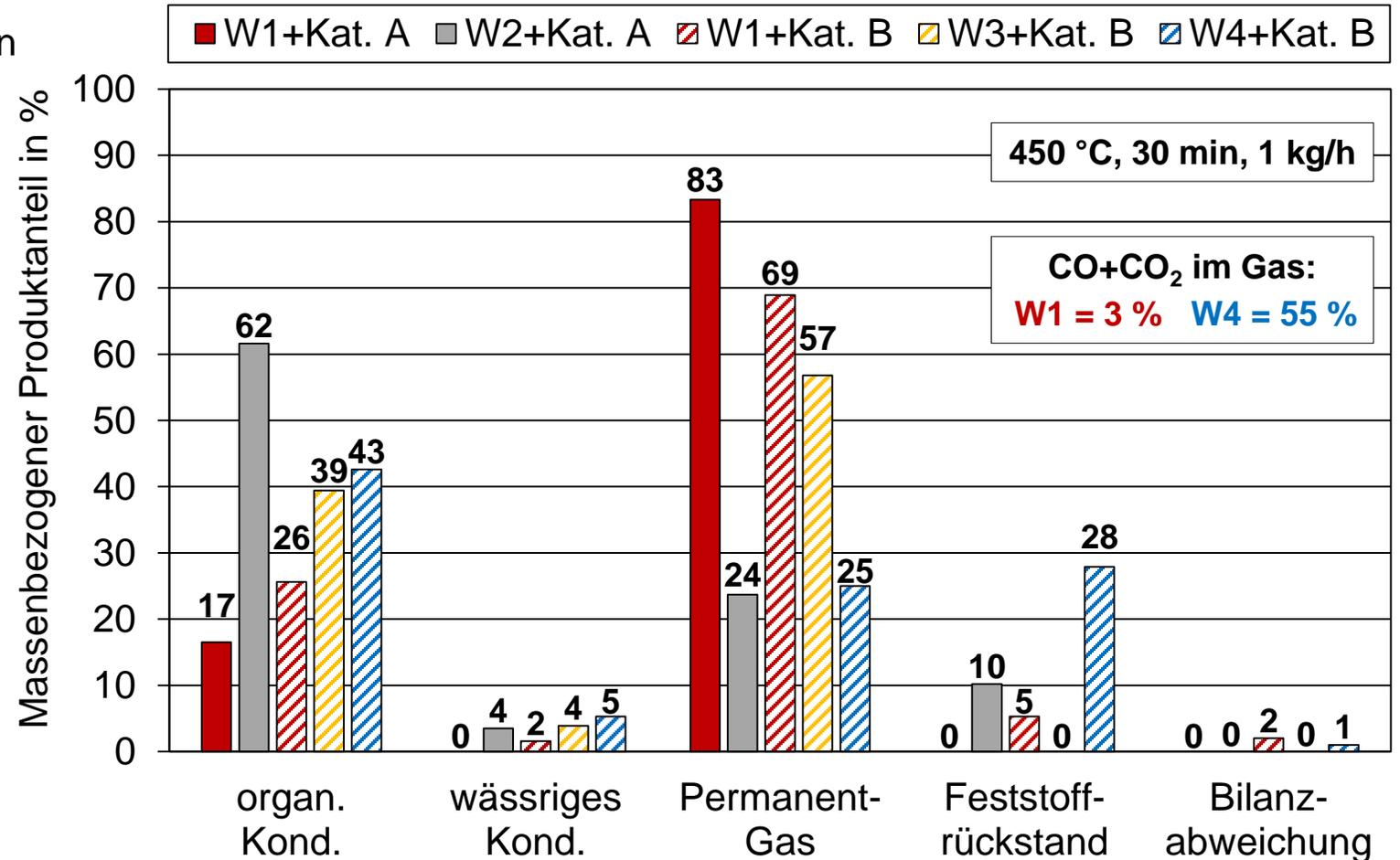
W2: Produktionsabfall Mehrschicht-Folien

W4: Post-Consumer Abfall (Leichtfraktion)

■ Nicht polyolefinische Bestandteile führen zu:

- Bildung wässrigen Kondensats
- Feststoffrückstand
- Viskosen Anteilen im Kondensat, teils Wachsbildung
- Ausbeuteverschiebung von Gasen zu Kondensaten
- Bildung von CO₂ und CO im Gas

- Minderung der Zielproduktausbeute und -qualität
- Katalysatordeaktivierung möglich

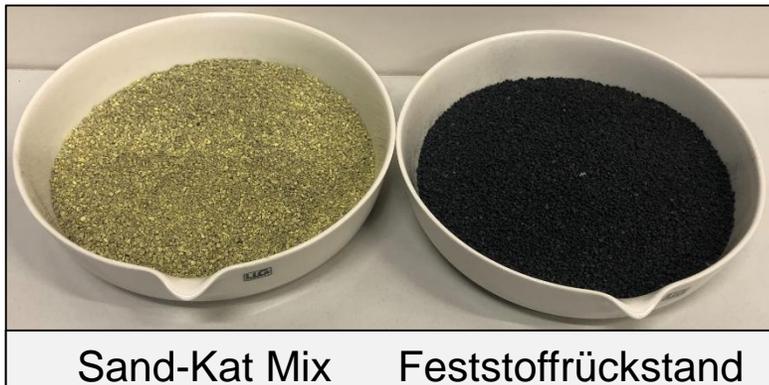


Katalysatordeaktivierung: Mechanismen

Desaktivierung aktiver Zentren

Mechanisch / physikalisch induziert

- Abrieb und Zerkleinerung durch starke Relativbewegungen
- Belegung der Zentren oder Verblocken von Poren in Folge von Verkokung



Thermisch induziert

- Wechsel der aktiven Komponente in inaktive Phase
- Verlust der aktiven Oberfläche durch Sintervorgänge

Chemisch induziert

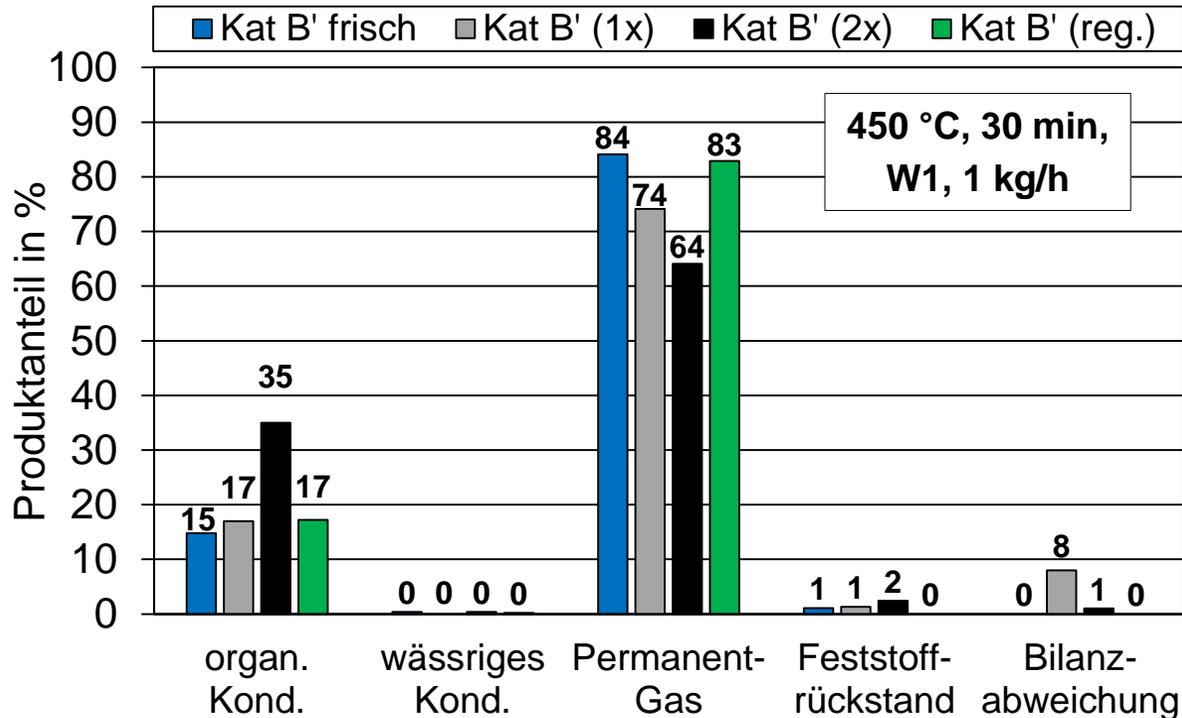
- Vergiftung des Katalysators durch irreversible Reaktion mit anderen Verbindungen

Kunststoffabfälle beinhalten neben Polyolefinen häufig:

- Sauerstoff (PET, PA, PC, Zellulose, etc.)
- Stickstoff (PA, PU, etc.)
- Schwefel (Kautschuk Bestandteile)
- Halogene (PVC, Additive, etc.)

Katalysatordeaktivierung: Lösungsansätze

Verkokung



→ Regeneration durch Abbrennen der Koksanteile

Vergiftung

- Identifikation desaktivierender / störender Bestandteile
 - Heteroatomhaltige Kunststoffe (PET, PVC, PA, EVOH)
 - Biomasse und Zellulose
 - Metallische Bestandteile (Aluminium)

- Optimierung des Katalysators
- Anpassung der Prozessführung

Fazit

Zusammenfassung

- Pyrolyseversuche im Technikumsmaßstab mit realen Industrie- und Post-Consumer Polyolefinabfällen durchgeführt
- Katalysatorzugabe fördert Kettenspaltung, erhöht Gasausbeute und ermöglicht tiefere Pyrolysetemperaturen
 - Abstimmung von Einsatzstoff, Katalysator und Prozessparametern
 - Heterogene Post-Consumer Abfälle mit hohem Störstoffanteil herausfordernd

Ausblick

- Weiterentwicklung der Katalysatoren
- Screening weiterer potenzieller Einsatzstoffe zur Beurteilung der Katalysatordesaktivierung
- Prozessspezifische Anpassungen (Heteroatomabscheidung)

