

Chemical Recycling of Automotive Plastics

Malte Hennig, Christoph Stallkamp, Rebekka Volk and Dieter Stapf

In the past, the amount of plastic waste steadily increased in Germany. Plastic waste from automotive applications challenges existing mechanical recycling processes due to its material heterogeneity and complexity. However, chemical recycling via pyrolysis has the potential to recycle these plastics, obtain a high value recycled plastic with the quality of virgin material, and reduce the use of primary material. To date, no mass and energy balances are available to assess the performance of the pyrolysis process itself nor the process chain it is embedded in. This study conducted experiments with automotive plastic waste from garages in a pyrolysis screw reactor. The resulting pyrolysis products' mass and elemental compositions were determined and balanced considering reasonable assumptions. It was shown that about 70 % of the automotive waste plastics' inherent carbon was transferred to pyrolysis oil. When considering the entire process chain from waste sorting, pyrolysis of the sorted waste, pyrolysis oil upgrading, and subsequent steam cracking producing ethane, propene, butadiene, and pyrolysis gasoline, a carbon efficiency of approximately 55 % was calculated based on the experimental data, assumptions and data from literature. Elsewhere, similar experimental results have been found for the pyrolysis of plastic waste from post-shredder treated automotive shredder residue (ASR) from end-of-life vehicles. With a yearly amount of approximately 68,000 tons of ASR in Germany, the potential of chemical recycling via pyrolysis becomes apparent. Future studies should focus on the economic and ecologic assessment and optimized performance of such a process chain. In addition, a better database for pyrolysis oil upgrading and pyrolysis oil steam cracking is needed to yield more accurate results in the assessment of chemical recycling via pyrolysis.

Chemisches Recycling von Automobilkunststoffen mittels Pyrolyse

Malte Hennig, Christoph Stallkamp, Rebekka Volk und Dieter Stapf

1.	Definition der Prozesskette.....	238
2.	Pyrolyse von automobilen Kunststoffabfällen aus Werkstätten.....	239
2.1.	Charakterisierung des Einsatzstoffs.....	240
2.2.	Produktverteilung der Pyrolyseversuche.....	241
2.3.	Charakterisierung der Pyrolysekondensate.....	241
2.4.	Charakterisierung des Pyrolysegases.....	242
3.	Bilanzierung der Pyrolyseversuche.....	243
3.1.	Gesamtmassenbilanz und mittlere Produktverteilung.....	243
3.2.	Wiederfindungsrate der Elemente.....	243
3.2.1.	Stickstoffbilanz.....	244
3.2.2.	Chlorbilanz.....	244
3.2.3.	Schwefelbilanz.....	244
3.2.4.	Wasserstoffbilanz.....	244
3.2.5.	Sauerstoffbilanz.....	245
3.2.6.	Kohlenstoffbilanz.....	245
3.2.7.	Aschebilanz.....	245
3.3.	Bewertung der Pyrolyseversuche.....	245
4.	Massen- und Kohlenstoffbilanz der vollständigen Prozesskette.....	246
4.1.	EBS-Aufbereitung.....	246
4.2.	Pyrolyse.....	247
4.3.	Pyrolyseölaufbereitung.....	247
4.4.	Steamcracking.....	247
4.5.	Gesamtkohlenstoffeffizienz.....	248
5.	Zusammenfassung.....	249
6.	Literatur.....	249

Angesichts wachsender Mengen an kunststoffhaltigen Abfällen steigt der Bedarf an Lösungen für das Recycling der enthaltenen Kunststoffe deutlich [2, 9]. Neue Lösungen können die begrenzten Kapazitäten zur Behandlung dieser Abfälle entlasten, gebundenen Kohlenstoff zurückgewinnen und Umweltauswirkungen durch die Substitution von Primärrohstoffen verringern [6]. Eine Kunststofffraktion, die heute überwiegend energetisch verwertet wird, sind automobile Kunststoffabfälle [3, 5, 8]. Die enthaltenen technischen Kunststoffe sind für das mechanische Recycling aufgrund des hohen Funktionalisierungsgrades und der ausgeprägten Heterogenität des Abfallstroms kaum zugänglich [3, 5]. Das chemische Recycling mittels Pyrolyse bietet einen Lösungsansatz, da im Vergleich zum mechanischen Recycling eine bedeutend geringere Aufbereitungstiefe des Abfallstroms notwendig ist und gleichzeitig ein hochwertiges Recycling zu Neukunststoffen bei entsprechender Aufbereitung der erhaltenen Pyrolyseöle möglich ist [7]. Im Fall dieser Studie wird angenommen, dass aufbereitetes Pyrolyseöl fossiles Naphtha als Rohstoff des Steamcrackers, der die Hauptquelle für die Monomere der Kunststoffproduktion darstellt, substituiert. Um das Potenzial des chemischen Recyclings abschätzen zu können, ist es notwendig, für die gesamte Prozesskette von der Abfallaufbereitung bis zur Erzeugung der chemischen Grundstoffe und Basisprodukte (Ethen, Propen, Butadien, Pyrolysebenzin) geschlossene Massenbilanzen zu erstellen. Die Bilanzierung des Pyrolyseprozesses kann nur auf Basis experimenteller Daten erfolgen. Daher wurden am Karlsruher Institut für Technologie (KIT) automobile Kunststoffabfälle aus Werkstätten (AKAW) in einem Schneckenreaktor im Pilotmaßstab pyrolysiert. Massenbilanzen für weitere Prozessschritte in der Kette vom Abfall zu den o.g. Chemikalien wurden auf Basis von Literaturdaten erstellt. Dadurch kann neben dem rezyklierten Massenanteil die aussagekräftigere erzielbare Kohlenstoffrecyclingrate als wichtige Kennzahl für die Prozessbewertung abgeschätzt werden.

1. Definition der Prozesskette

Das betrachtete System des chemischen Recyclings umfasst die Prozesskette von der Aufbereitung der AKAW bis zur Erzeugung von chemischen Grundstoffen und Basisprodukten (Bild 1). Die Prozesskette besteht aus den folgenden Verfahrensschritten: (1) Aufbereitung der AKAW zu Ersatzbrennstoff (EBS) mit Rückgewinnung enthaltener Metalle, (2) Pyrolyse des erzeugten EBS, (3) Aufbereitung des Pyrolyseöls mittels Hydrierung und (4) Steamcracken des aufbereiteten Pyrolyseöls zur Erzeugung von Ethen, Propen, Butadien sowie Pyrolysebenzin. Der in der Pyrolyse entstehende Pyrolyserückstand wird gemeinsam mit dem Pyrolysegas sowie dem wässrigen Kondensat zur Bereitstellung der notwendigen Prozessenergie und zur Erzeugung von deponiefähiger Asche verbrannt.

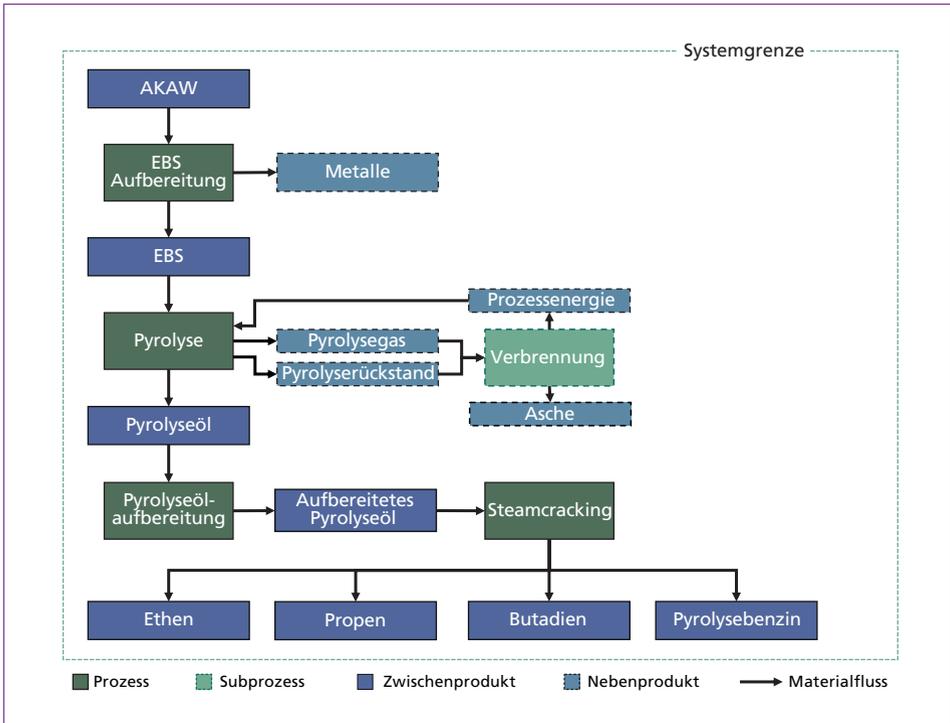


Bild 1: Systemgrenze, Prozessschritte, Materialströme sowie Zielprodukte der Prozesskette des chemischen Recyclings von AKAW

2. Pyrolyse von automobilen Kunststoffabfällen aus Werkstätten

Der Pyrolyseprozess ist wesentlicher Bestandteil der Prozesskette des chemischen Recyclings. In der Pyrolyse von Kunststoffen entstehen grundsätzlich drei Arten von Produktfraktionen: Pyrolysegas, Pyrolysekondensate und ein fester Pyrolyserückstand. Die Zusammensetzung sowie die Anteile der einzelnen Fraktionen unterscheiden sich je nach Einsatzstoff, Versuchsbedingungen und Verfahren bzw. angewandeter Technologie [10]. Daher muss die Datengrundlage für die Prozessbewertung, d.h. die Produktverteilung des Prozesses und die Charakterisierung der jeweiligen Produkte, experimentell bestimmt werden. Als Einsatzstoff für die Versuche dienten AKAW aus der Region Stuttgart. Die Versuche wurden an einem Schneckenreaktor durchgeführt. Eine detaillierte Beschreibung dieses Prozesses und der allgemeinen Versuchsbedingungen findet sich bei Zeller et al. [10]. Pro Versuchslauf wurden jeweils 5 kg AKAW gemeinsam mit Quarzsand als Moderatormedium zur Verbesserung des Wärme- und Stofftransports im Massenverhältnis 1:4 pyrolysiert. Die Prozesstemperatur lag bei 450 °C und die Feststoffverweilzeit betrug 45 min. Insgesamt wurden drei Versuche durchgeführt, wobei die Daten des ersten Versuches als Vorversuch mit geringerer

Verweilzeit im Allgemeinen nicht in die Datenbasis eingehen. Weitere Versuche zur Verbreiterung der Datenbasis sind in Vorbereitung. Die Pyrolysedämpfe und -gase wurden über Filterkerzen oberhalb des Troges, in dem die Schnecke liegt, abgezogen und zweistufig bei 60 °C und 5 °C kondensiert. Während in der ersten Kondensationsstufe ein einphasiges, öliges Kondensat (C1C2) abgetrennt wurde, fiel in der zweiten Kondensationsstufe Kondensat mit einer organischen (C3) und einer wässrigen Phase (C3W) an. Die nicht kondensierbaren Pyrolysegase wurden über eine Online-Analytik mittels μ -Gaschromatograph (μ -GC) charakterisiert. Die Kondensate (wässrig/ölig) wurden hinsichtlich ihrer Elementarzusammensetzung sowie ihres Wassergehalts charakterisiert. Der Einsatzstoff wurde durch Bestimmung der Elementarzusammensetzung sowie des Aschegehalts charakterisiert; der Metallgehalt wurde auf Basis einer manuellen Sortierung bestimmt. Die Pyrolyserückstände wurden aufgrund der Vermischung mit dem verwendeten Moderatormedium nicht weiter hinsichtlich ihrer Elementarzusammensetzung untersucht.

2.1. Charakterisierung des Einsatzstoffs

Der Einsatzstoff besteht aus Bauteilen aus allen Fahrzeugbereichen, z.B. Bauteile der Fahrzeuginnen- und -außenverkleidung sowie Teile aus dem Motorraum (Bild 2). Entsprechend der Anforderungen an die verschiedenen Bauteile findet sich im Einsatzstoff eine große Anzahl unterschiedlicher Kunststofftypen. Der größte Anteil besteht aus polyolefinischen Kunststoffen, insbesondere Polypropylen (PP) und Polyethylen (PE), die meist signifikante Anteile an mineralischen Bestandteilen wie Talkum oder Glasfaser enthalten. Zusätzlich enthält der Einsatzstoff etwa 9 % Metalle, so dass der nicht verbrennbare Rückstand (Asche) mehr als 20 % beträgt. Neben PE und PP enthält der Einsatzstoff Polyamid, Polycarbonat, Polyester, Gummi sowie weitere Polymertypen, wodurch der Einsatzstoff einen hohen Gehalt an kohlenwasserstoffgebundenen Heteroatomen (N, S, O, Cl) aufweist (vgl. Tabelle 3). Diese müssen zur Erzeugung eines hochwertigen Pyrolyseöls während des Pyrolyseprozesses oder in einer nachgeschalteten Aufreinigung abgetrennt werden [4].



Bild 2: AKAW unzerkleinert (links) und geschreddert auf < 10 mm (rechts) für den Einsatz im Schneckenreaktor

2.2. Produktverteilung der Pyrolyseversuche

In den Versuchen konnte jeweils ein Anteil von etwa 46 % des aufgegebenen Einsatzstoffes in öliges Kondensat überführt werden. Davon fällt etwa 44 % des Kondensats in der ersten Kondensationsstufe sowie 2 % in der zweiten Kondensationsstufe an (vgl. Tabelle 1). Die Verteilung des Kondensats auf die Kondensationsstufen ist technisch bedingt und nicht als idealer Siedeschnitt aufzufassen. Neben den öligen Kondensaten fällt etwa 2 % wässriges Kondensat an. Die zweitgrößte Fraktion mit einem Massenanteil von 25 % bildet der Pyrolyserückstand. Dieser enthält im Wesentlichen mineralische Füllstoffe aus den Kunststoffen, sowie die im Einsatzstoff enthaltenen Metalle, welche für die Versuche nicht vorher abgetrennt wurden. Außerdem findet sich im Pyrolyserückstand ein kohlenstoffhaltiger Pyrolysekoks. In der Pyrolysegasmasse zeigt sich zwischen den beiden Versuchsläufen ein signifikanter Unterschied mit 23 % Massenanteil im ersten Versuch sowie 17 % Massenanteil im zweiten Versuch. Unter Berücksichtigung des Vorversuches¹ ist von einer Untererfassung der Pyrolysegasmasse im zweiten Versuch auszugehen. Der Bilanzverlust dieses Versuches beträgt daher 9 %, im Vergleich zu 6 % im ersten Versuch. Bilanzverluste können durch Ablagerungen an den Reaktorwänden, die Vermischung der Pyrolyserückstände mit dem verwendeten Moderator und durch die zur Inertisierung vorgenommene Überlagerung mit Stickstoff entstehen.

Tabelle 1: Produktverteilung der Pyrolyseversuche mit AKAW im Schneckenreaktor bei einer Feststoffverweilzeit von 45 Minuten und einer Temperatur von 450 °C

	Versuch 1	Versuch 2
	% der eingesetzten Masse an AKAW	
Pyrolysegas	22,8	16,5
öliges Kondensat (C3)	1,9	2,3
öliges Kondensat (C1C2)	43,3	44,3
wässriges Kondensat (C3W)	2,0	2,0
Pyrolyserückstand	24,0	25,8
Bilanzverlust	6,0	9,1

2.3. Charakterisierung der Pyrolysekondensate

Für die öligen und wässrigen Pyrolysekondensate wurde jeweils die Elementarzusammensetzung sowie der Wassergehalt bestimmt. Die öligen Kondensate, sowohl aus der ersten Kondensationsstufe (C1C2) als auch aus der zweiten Kondensationsstufe (C3) weisen im Mittel einen Kohlenstoffgehalt von 82 bzw. 80 % der Masse auf. Der zweitgrößte Anteil entfällt jeweils auf Wasserstoff mit 12 bzw. 11 %. Die wichtigste Heteroatomkomponente ist Sauerstoff mit einem Anteil von 5 bzw. 8 %. Neben Sauerstoff enthält das Pyrolyseöl außerdem Stickstoff und Chlor. Der Schwefelanteil konnte aufgrund der Flüchtigkeit der öligen Kondensate messtechnisch nicht bestimmt werden (vgl. Tabelle 3). Der Wassergehalt der öligen Kondensate beträgt etwa 0,2 %. Aufgrund der Anteile an Heterokomponenten ist ein direkter Einsatz des Pyrolyseöls als Naphthasubstitut

¹ Der Vorversuch wurde bei niedrigerer Verweilzeit aber ansonsten identischen Versuchsbedingungen durchgeführt und resultierte in 21 % Massenanteil Pyrolysegas

im Steamcracker nicht möglich [4], sondern es wären weitere Aufreinigungsschritte erforderlich. Das wässrige Kondensat (C3W) enthält als Hauptkomponente zu 78 % Wasser. Im Vergleich zu den öligen Kondensaten ist im wässrigen Kondensat der Stickstoffgehalt deutlich erhöht, der pH-Wert liegt im alkalischen Bereich. Dies deutet darauf hin, dass Ammoniak aus dem Pyrolysegas im wässrigen Kondensat absorbiert wurde. Die Abweichungen in den Zusammensetzungen der öligen und wässrigen Kondensate zwischen den Versuchen waren gering.

Tabelle 2: Elementarzusammensetzung der öligen und wässrigen Kondensate sowie Wassergehalt

Element	C1C2		C3		C3W	
	1. Versuch	2. Versuch	1. Versuch	2. Versuch	1. Versuch	2. Versuch
	Ma.-%					
C	81,7	82,3	79,9	80,6	2,8	2,7
H	11,8	11,7	11,0	11,0	10,1	9,3
N	1,4	1,7	0,7	0,8	4,5	4,0
S	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	0,3	0,2
O*	5,1	4,3	8,3	7,5	82,3	83,8
Cl	0,06	0,05	0,09	0,09	0,05	0,05
Wasser	0,1	0,2	0,2	0,3	77,7	77,9

n.b.: Nicht bestimmt

* Bestimmt als Differenz zu 100 %

2.4. Charakterisierung des Pyrolysegas

Das Pyrolysegas enthält die nicht kondensierbaren Bestandteile der aus dem Reaktor abgezogenen Pyrolysedämpfe. Mit einem Massenanteil von 56 % bildet CO₂ die Hauptkomponente des Pyrolysegas. Weitere Bestandteile sind Propen (C₃H₆, 14 %), Isobuten (i-C₄H₈, 8 %), Ethan (C₂H₆, 6 %), Isobutan (i-C₄H₁₀, 5 %), Propan (C₃H₈, 4 %), weitere Kohlenwasserstoffe der C1-C4 Fraktion sowie ein geringer Anteil an Wasserstoff (Bild 3).

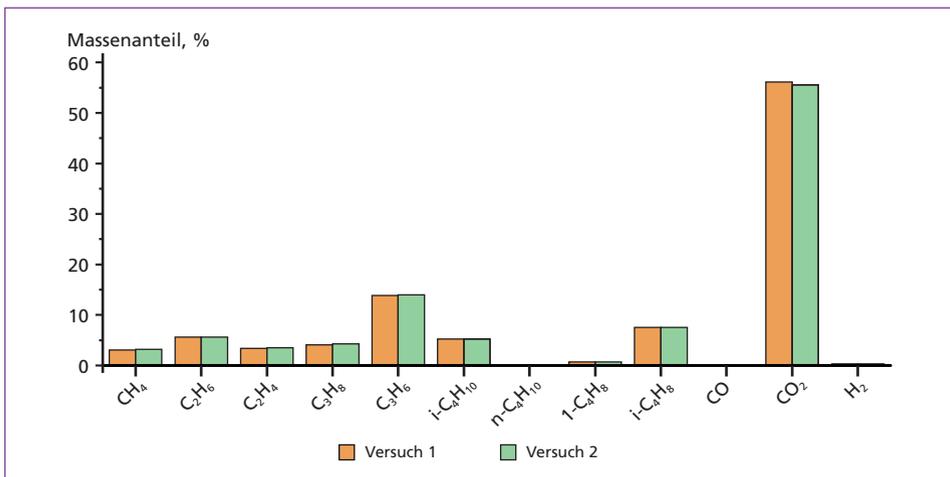


Bild 3: Normalisierte Zusammensetzung der Pyrolysegase nach Massenanteil

3. Bilanzierung der Pyrolyseversuche

Als Grundlage für die Bestimmung der Recyclingraten der Prozesskette ist es notwendig, die Elementbilanzen der Pyrolyse zu schließen. Die Basis der Gesamtmassenbilanz sowie der Elementbilanzen bilden die experimentell ermittelten Produktverteilungen und Produktzusammensetzungen. Bilanzverluste werden auf Basis von Annahmen ausgeglichen, die im Folgenden erläutert werden.

3.1. Gesamtmassenbilanz und mittlere Produktverteilung

Da der Pyrolyserückstand im Gemisch mit dem Moderatormedium aus dem Reaktor ausgetragen wird, wird die Masse des Pyrolyserückstands durch die Differenz zwischen dem ausgetragenen Gemisch sowie dem eingewogenen Moderatormedium bestimmt. Allerdings können sich während des Versuches Ablagerungen im Reaktor bilden, so dass die erfasste Menge an Pyrolyserückstand versuchsbedingt zu gering ausfallen kann. Basierend auf den Erfahrungen mit dem beschriebenen Reaktorsystem wird angenommen, dass dieser Fehler Messunsicherheiten in der Erfassung der Pyrolysegasmasse überwiegt. Daher wird der Bilanzverlust der Gesamtmasse vollständig dem Pyrolyserückstand zugeschlagen. Für die Produktverteilung wird mit Ausnahme der Pyrolysegasmasse der Mittelwert des Produktanteils aus beiden Versuchen verwendet. Da im zweiten Versuch wahrscheinlich eine Untererfassung des Pyrolysegasmassenanteils vorliegt und sich die Pyrolysegasmassenanteile aus dem Vorversuch und dem ersten Versuch bei Konsistenz der übrigen Parameter über beide Versuche decken, wird als mittlerer Pyrolysegasmassenanteil der Anteil aus dem ersten Versuch verwendet.

3.2. Wiederfindungsrate der Elemente

Bei der Bilanzierung der einzelnen Elemente kann zwischen zwei Fällen unterschieden werden:

- (1) Die Wiederfindungsraten sind deutlich kleiner als 100 % (N, Cl, S) für Elemente mit geringen Massenanteilen im Einsatzstoff.
- (2) Die Wiederfindungsraten liegen im Bereich von 100 ± 15 % (C, H, O).

Geringe Wiederfindungsraten erklären sich durch die unbekannte Zusammensetzung des Pyrolyserückstands, die Heterogenität des Einsatzstoffes sowie messtechnische Limitierungen für Komponenten mit teils geringen Konzentrationen. Für die Elemente mit geringen Wiederfindungsraten wird zur Schließung der jeweiligen Elementbilanz definiert, in welcher Produktfraktion die nicht gefundenen Anteile enthalten sind. Elementbilanzen mit hohen Wiederfindungsraten werden durch Anpassung der Einsatzstoffzusammensetzung oder ebenfalls durch Zuordnung zu einer Produktfraktion geschlossen. Die getroffenen Annahmen sind im Folgenden zusammengefasst und begründet. Die experimentell, d.h. durch Beprobung des Einsatzstoffes, und bilanziell ermittelte Einsatzstoffzusammensetzung ist in Tabelle 4 gegenübergestellt. Die Abweichung zwischen experimenteller und bilanzieller Zusammensetzung entspricht näherungsweise der Messunsicherheit der experimentell bestimmten Einsatzstoffzusammensetzung.

Tabelle 3: Gegenüberstellung der experimentell und auf Basis der getroffenen Annahmen bilanziell ermittelten Einsatzstoffzusammensetzung sowie die relative Abweichung der Zusammensetzungen

Element	Experimentell	Bilanziell	Relative Abweichung
	Masse-%		%
C	52,9 ± 1,8	53,8	1,7
H	6,3 ± 0,5	7,0	11,1
N	4,0 ± 0,6	4,0	0
S	0,1	0,1	0
O	13,4*	11,8	-12,6
Cl	1,5 ± 0,5	1,5	0
Asche (inkl. Metalle)	21,8	21,8	0

* Bestimmt als Differenz zu 100 %

3.2.1. Stickstoffbilanz

Die Wiederfindungsrate für Stickstoff im öligen und wässrigen Pyrolysekondensat beträgt etwa 20 %. Der hohe Stickstoffgehalt im wässrigen Kondensat ist ein starkes Indiz dafür, dass ein wesentlicher Teil des eingetragenen Stickstoffs in die Gasphase übergeht und im Verlauf der Kondensation in der wässrigen Phase zumindest teilweise absorbiert wird. Für die Bilanzierung wird angenommen, dass die nicht erfasste Menge an Stickstoff über das Pyrolysegas ausgetragen wird, wo keine Messung von stickstoffhaltigen Verbindungen durchgeführt wurde. Der Anteil der übrigen Pyrolysegaskomponenten verringert sich entsprechend, die Pyrolysegasmasse bleibt gleich.

3.2.2. Chlorbilanz

Chlor weist in den Versuchen die geringste Wiederfindungsrate von nur etwa 2 % im öligen und wässrigen Pyrolysekondensat auf. Stammt das Chlor aus chlorhaltigen Kunststoffen, insbesondere PVC, geht es während der Pyrolyse überwiegend als HCl in die Gasphase über [1]. Es wurde keine Messung von chlorhaltigen Komponenten in der Gasphase durchgeführt. Aufgrund des geringen Chlorgehalts in den wässrigen und öligen Kondensaten wird für die Bilanzierung die Einbindung des Chlors in den Pyrolyserückstand angenommen.

3.2.3. Schwefelbilanz

Die Schwefelwiederfindungsrate liegt nur bei etwa 5 %, da die Bestimmung des Schwefelgehalts nur für die wässrigen Kondensate erfolgen konnte. Zur Schließung der Bilanz wird angenommen, dass der Bilanzverlust im Pyrolyserückstand verbleibt.

3.2.4. Wasserstoffbilanz

Die in den Kondensaten und im Pyrolysegas enthaltene Menge an Wasserstoff übersteigt die Menge an Wasserstoff, die entsprechend der Charakterisierung des Einsatzstoffs

in das System eingetragen wurde, um 12 %, d.h. die Wiederfindungsrate ist > 100 %. Unter der Annahme, dass der Pyrolyserückstand keinen Wasserstoff mehr enthält, wird für die Bilanzierung davon ausgegangen, dass der Anteil an Wasserstoff im Einsatzstoff höher liegt, als auf Basis der Beprobung des Einsatzstoffes angenommen. Um die Elementbilanz zu schließen, wird daher der Wasserstoffanteil im Einsatzstoff auf den Anteil festgelegt, der in den Produkten detektierten Menge an Wasserstoff entspricht.

3.2.5. Sauerstoffbilanz

Sauerstoff ist ausschließlich in der Gasphase in Form von CO und CO₂ messtechnisch direkt zugänglich. Im Einsatzstoff sowie in den Kondensaten kann Sauerstoff nur als Differenz auf Basis der anderen ermittelten Elementanteile bestimmt werden und ist damit der größten Unsicherheit unterworfen. Zur Schließung der Sauerstoffbilanz wird daher angenommen, dass der in Pyrolysegas und Pyrolysekondensaten enthaltene Sauerstoff dem gesamten in den Prozess eingetragenen Sauerstoff entspricht und der Pyrolyserückstand keinen organisch gebundenen Sauerstoff mehr enthält. Der Sauerstoffgehalt des Einsatzstoffes wird in Analogie zur Vorgehensweise beim Wasserstoff auf den Anteil festgesetzt, der der Menge der in den Produkten gefundenen Sauerstoff entspricht.

3.2.6. Kohlenstoffbilanz

Kohlenstoff ist in allen Produktfraktionen in signifikanten Anteilen enthalten. Der Kohlenstoffanteil im Einsatzstoff wird so festgesetzt, dass die Summe der Elementanteile im Einsatzstoff (C, H, N, S, O, Cl, Asche) 100 % entspricht. Zur Schließung der Kohlenstoffbilanz wird angenommen, dass der Bilanzverlust als Pyrolysekoks im Nebenprodukt Pyrolyserückstand enthalten ist. Um eine Verzerrung der später berechneten Kohlenstoffeffizienz zu vermeiden, wird grundsätzlich konservativ mit dem höheren Kohlenstoffanteil im Einsatzstoff (experimentell oder bilanziell ermittelt) als Grundlage gerechnet. Dies ist in diesem Fall der bilanziell ermittelte Kohlenstoffgehalt. Die im Hauptprodukt Pyrolyseöl experimentell bestimmte Menge an recyceltem Kohlenstoff wird durch dieses Vorgehen nicht verändert.

3.2.7. Aschebilanz

Die Aschemasse ist näherungsweise auf Basis der erfassten Menge an Pyrolyserückstand abschätzbar. Es wird daher angenommen, dass die im Einsatzstoff enthaltenen mineralischen und metallischen Bestandteile vollständig mit dem Pyrolyserückstand ausgeglichen werden.

3.3. Bewertung der Pyrolyseversuche

Die Versuche zur Pyrolyse von AKAW in einem Schneckenreaktor zeigen trotz der hohen Komplexität des Einsatzstoffes und der Herausforderungen bei der Schließung der Massenbilanzen die grundsätzliche Pyrolysierbarkeit des Materials. Im Vergleich zur Pyrolyse einer Mischkunststofffraktion, die mittels Post-Shredder-Technologie aus einer rein automobilen Schredderleichtfraktion gewonnen wurde [10], ergeben sich große Parallelen hinsichtlich Produktverteilung und Produktzusammensetzung.

Dies ist insbesondere der Fall, wenn der Metallanteil aus dem Anteil des Pyrolyserückstands herausgerechnet wird, da sich somit eine jeweils höhere Ausbeute an Pyrolysekondensaten und Pyrolysegas bezogen auf den pyrolysierbaren Anteil des Einsatzstoffes ergibt. Eine Herausforderung bleibt der im Vergleich zu rein polyolefinischen Einsatzstoffen hohe Anteil an Heterokomponenten im Pyrolyseöl, wenngleich selbst ohne optimierte Prozessführung bereits ein wesentlicher Teil dieser Verunreinigungen aus dem Einsatzstoff abgetrennt werden konnte. So geht der im Einsatzstoff enthaltene Sauerstoff z.B. bevorzugt in die Gasphase über und die mineralischen Bestandteile können als Pyrolyserückstand abgetrennt werden (Bild 5). Die verbleibenden Heterokomponenten mit einem Anteil von etwa 6 % am Pyrolyseöl (C1C2 und C3) müssen in einem zusätzlichen Aufbereitungsschritt vor einem Einsatz als Crackerfeedstock abgetrennt werden.

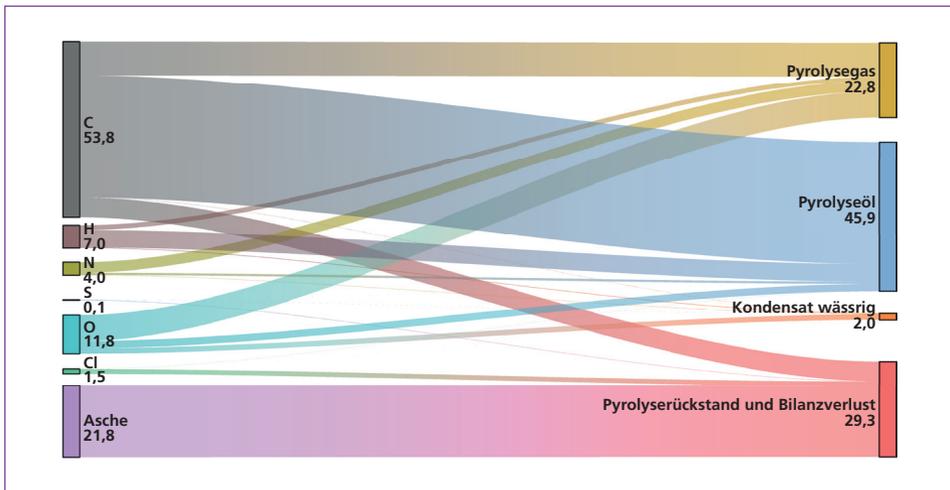


Bild 4: Geschlossene Gesamtmassen- und Elementbilanzen des untersuchten Pyrolyseprozesses im Schneckenreaktor

4. Massen- und Kohlenstoffbilanz der vollständigen Prozesskette

Zur Berechnung der Gesamtmassen- und Kohlenstoffbilanz der Prozesskette des chemischen Recyclings von AKAW werden alle Prozessschritte jeweils separat bilanziert. Da die Abfälle einen hohen mineralisch/anorganischen Anteil aufweisen, ist der Kohlenstoffgehalt in Abfall und Produkten ein besseres Maß für den tatsächlich rezyklierten organischen Anteil bzw. den Anteil an chemisch gebundener Energie, der wiedergewonnen wird, als ein rein massebasierter Ansatz.

4.1. EBS-Aufbereitung

AKAW wird in der EBS-Aufbereitung für den Einsatz in der Pyrolyse vorbereitet. Dazu wird das Material zerkleinert und die enthaltenen Metalle (9 %) zurückgewonnen. Diese

können dem jeweiligen Recyclingprozess zugeführt werden. Es wird hier idealisiert angenommen, dass in diesem Prozess keine Kunststoffe und damit kein Kohlenstoff ausgetragen wird, d.h. die Gesamtmasse reduziert sich nur um den Metallgehalt, während der Kohlenstoff vollständig im aufbereiteten EBS verbleibt.

4.2. Pyrolyse

Der aufbereitete EBS wird mittels Pyrolyse im Schneckenreaktor in das Zielprodukt Pyrolyseöl sowie die Nebenprodukte Pyrolysegas, Pyrolyserückstand und wässriges Pyrolysekondensat überführt. Die Nebenprodukte werden zur Deckung des Energiebedarfs der Pyrolyseanlage verbrannt. Den experimentellen Ergebnissen entsprechend beträgt die Pyrolyseölausbeute 49 % der ursprünglichen Masse, worin 70 % des im AKAW gebundenen Kohlenstoffs enthalten sind. 19 % des Kohlenstoffs gehen in das Pyrolysegas über, der verbleibende Kohlenstoff findet sich im Pyrolyserückstand als Pyrolysekoks. Bei einer energetischen Verwertung des Pyrolysegases und des Pyrolyserückstands erreicht die Pyrolyse eine Kohlenstoffeffizienz von 70 % unter nicht optimierten Prozessbedingungen. Bei einer stofflichen Verwertung des Pyrolysegases in einer integrierten Anlage wäre eine entsprechend höhere Kohlenstoffausbeute möglich.

4.3. Pyrolyseölaufbereitung

Das Pyrolyseöl muss vor dem Einsatz als Crackerfeedstock aufbereitet werden, d.h. die Heterokomponenten müssen mittels Hydrierung entfernt werden [4]. In der verfügbaren Literatur gibt es hinsichtlich der Hydrierung von Pyrolyseölen aus Mischkunststoffen keine Daten, so dass zur Berechnung der Massen- und Kohlenstoffbilanzen Annahmen getroffen werden müssen. Dabei wird die benötigte Menge an Wasserstoff auf Basis des stöchiometrischen Wasserstoffbedarfs zzgl. eines Sicherheitsfaktors von 2 abgeschätzt, so dass sich basierend auf der Zusammensetzung des Pyrolyseöls (vgl. Tabelle 2) ein spezifischer Wasserstoffbedarf von etwa 3 % der Pyrolyseölmasse ergibt. Ein Teil des Wasserstoffbedarfs lässt sich aus den Crackerprodukten des Pyrolyseöls durch Rückgewinnung aus dem Spaltgas decken, der Restbedarf muss extern bereitgestellt werden. Es wird angenommen, dass durch die Hydrierung kein Kohlenstoff aus dem Prozess ausgetragen wird und dass die beschriebene Pyrolyseölaufbereitung eine Ölqualität erzeugt, die als Naphthaersatz in den Steamcracker eingespeist werden kann.

4.4. Steamcracking

Das aufbereitete Pyrolyseöl substituiert Naphtha im Steamcracking zur Herstellung von chemischen Grundstoffen und Basisprodukten. Die Produktausbeute eines Steamcrackers beträgt im Durchschnitt etwa 30 % Ethen, 15 % Propen, 10 % Butadien sowie 20 % Pyrolysebenzin bezogen auf den Crackerfeedstock [11]. Es wird angenommen, dass sich das aufbereitete Pyrolyseöl analog zu fossilem Naphtha verhält und zu einer identischen Produktausbeute führt. Die Kohlenstoffeffizienz des Steamcracker beträgt unter diesen Annahmen 79 %.

4.5. Gesamtkohlenstoffeffizienz

Basierend auf den dargestellten Pyrolysebilanzen und den literaturbasierten Annahmen ergeben sich die in Bild 6 dargestellten Massen- und Kohlenstoffströme zwischen den jeweiligen Prozessschritten. Die Gesamtkohlenstoffeffizienz der gesamten Prozesskette und damit die erzielte Kohlenstoffrecyclingrate des chemischen Recyclings von AKAW zu chemischen Grundstoffen und Basisprodukten liegt bei etwa 55 %. 30 % des im AKAW enthaltenen Kohlenstoffs gehen durch die Pyrolyse und 15 % durch den Steamcrackingprozess verloren. Die Kohlenstoffeffizienz ließe sich durch eine rohstoffliche Nutzung des Pyrolysegases sowie durch eine Optimierung des Pyrolyseprozesses weiter erhöhen.

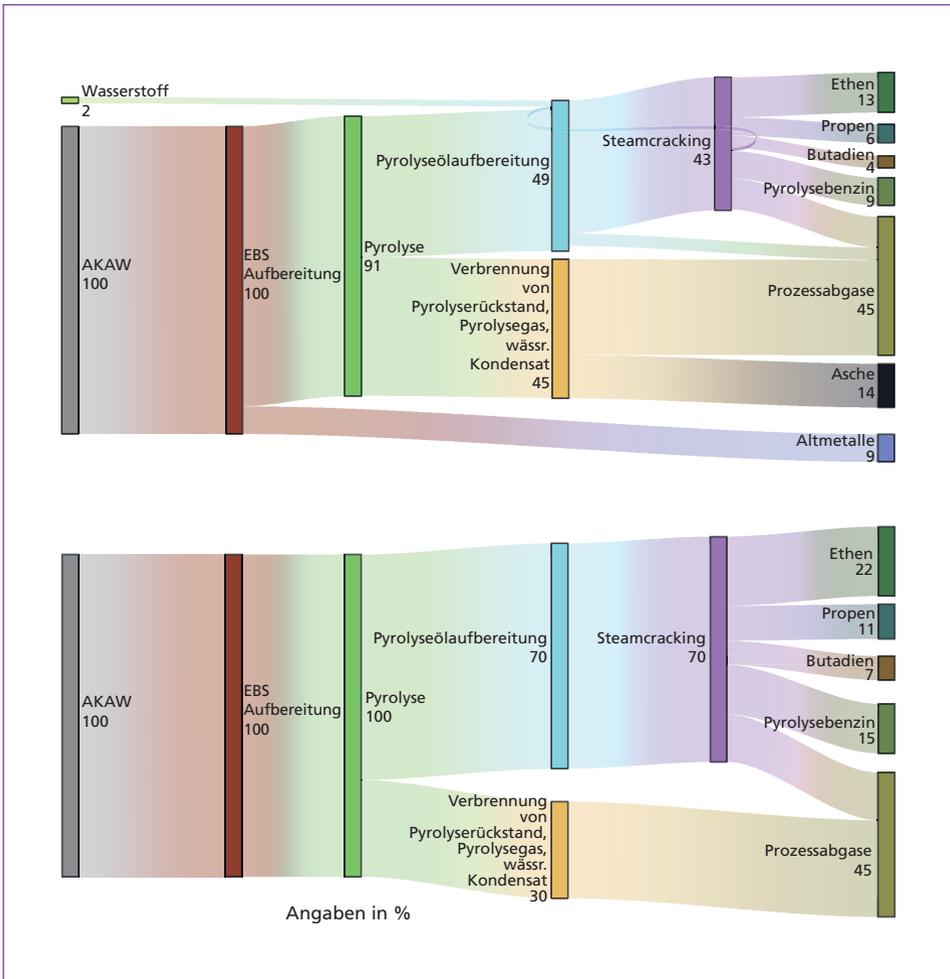


Bild 5: Massen- (oben) und Kohlenstoffströme (unten) entlang der Prozesskette des chemischen Recyclings von AKAW basierend auf der Bilanzierung der Pyrolyseversuche unter nicht-optimierten Verfahrensbedingungen; die Ströme sind jeweils normiert auf 100 % des Input an AKAW

5. Zusammenfassung

Die Untersuchungen zur Pyrolyse von automobilen Kunststoffen aus Werkstätten zeigt, dass das chemische Recycling dieser Abfallfraktion mittels Pyrolyse verfahrenstechnisch grundsätzlich realisierbar ist. Etwa 55 % des im AKAW gebundenen Kohlenstoffs können als chemische Grundstoffe und Basisprodukte zurückgewonnen werden und damit zurück in den Kreislauf gebracht werden. Vor dem Hintergrund der großen Ähnlichkeit der Versuchsergebnisse der Pyrolyse von AKAW und der Pyrolyse einer aufbereiteten Schredderleichtfraktion zeigt sich angesichts eines Aufkommens an Schredderleichtfraktion aus der Altfahrzeugverwertung von 68.000 Tonnen pro Jahr [13] das erhebliche Potenzial des chemischen Recyclings mittels Pyrolyse. Weitere Untersuchungen hinsichtlich des ökologischen Abschneidens und der Wirtschaftlichkeit der gezeigten Prozesskette sind aktuell in Arbeit. Dies umfasst auch die Ermittlung von Pyrolysegaszusammensetzungen zur Aufklärung der Heteroatombilanzen. Zusätzlich sollten die experimentellen Untersuchungen auf die nachfolgenden Verfahrensschritte – insbesondere die Pyrolyseölaufbereitung aber auch das Steamcracking der aufbereiteten Pyrolyseöle – erweitert werden, um für die Prozessbewertung eine breitere und verlässliche Datengrundlage zu schaffen. Ebenfalls steht die Demonstration der vollständigen Prozesskette für diesen Abfallstrom auch im kleinen Maßstab noch aus.

Danksagung

Die Autoren danken dem öffentlich durch das Land Baden-Württemberg geförderten Thinktank Industrielle Ressourcenstrategien sowie der AUDI AG für die finanzielle und organisatorische Unterstützung dieser Arbeit. Der OTLG GmbH danken die Autoren für die Bereitstellung des Einsatzstoffes.

6. Literatur

- [1] Bockhorn, H.; Hornung, A.; Hornung, U.; Teepe, S.; Weichmann, J. (1996): Investigation of the Kinetics of Thermal Degradation of Commodity Plastics. In: *Combustion Science and Technology* 116-117 (1-6), S. 129–151. DOI: 10.1080/00102209608935546.
- [2] *Conversio: Stoffstrombild Kunststoffe in Deutschland 2019*. Unter Mitarbeit von Christoph Lindner, C.; Schmitt, J.; Hein, J. Mainaschaff, 2020.
- [3] Cossu, R.; Lai, T. (2015): Automotive shredder residue (ASR) management: An overview. In: *Waste Management* 45, S. 143–151. DOI: 10.1016/j.wasman.2015.07.042.
- [4] Kusenberg, M.; Eschenbacher, A.; Djokic, M. R.; Zayoud, A.; Ragaert, K.; Meester, S. de; van Geem, K. M. (2022): Opportunities and challenges for the application of post-consumer plastic waste pyrolysis oils as steam cracker feedstocks: To decontaminate or not to decontaminate? In: *Waste management* 138, S. 83–115. DOI: 10.1016/j.wasman.2021.11.009.
- [5] Mehlhart, G.; Möck, A.; Goldmann, D. (2018): Effects on ELV waste management as a consequence of the decisions from the Stockholm Convention on decaBDE. Oeko-Institut e.V. Darmstadt. Online verfügbar unter <https://www.oeko.de/fileadmin/oekodoc/ACEA-DecaBDE-final-report.pdf>.
- [6] Meys, R.; Frick, F.; Westhues, S.; Sternberg, A.; Klankermayer, J.; Bardow, A. (2020): Towards a circular economy for plastic packaging wastes – the environmental potential of chemical recycling. In: *Resources, Conservation and Recycling* 162, 105010. DOI: 10.1016/j.resconrec.2020.105010.

- [7] Solis, M.; Silveira, S. (2020): Technologies for chemical recycling of household plastics - A technical review and TRL assessment. In: Waste management 105, S. 128–138. DOI: 10.1016/j.wasman.2020.01.038.
- [8] Umweltbundesamt: Altfahrzeugverwertung und Fahrzeugverbleib. <https://www.umweltbundesamt.de/daten/ressourcen-abfall/verwertung-entsorgung-ausgewaehlter-abfallarten/altfahrzeugverwertung-fahrzeugverbleib#2019-knapp-eine-halbe-million-altfahrzeuge>, abgerufen am 03.02.2022.
- [9] Umweltbundesamt: Kunststoffabfälle. <https://www.umweltbundesamt.de/daten/ressourcen-abfall/verwertung-entsorgung-ausgewaehlter-abfallarten/kunststoffabfaelle#kunststoffe-produktion-verwendung-und-verwertung>, abgerufen am 30.01.2022.
- [10] Zeller, M.; Netsch, N.; Richter, F.; Leibold, H.; Stapf, D. (2021): Chemical Recycling of Mixed Plastic Wastes by Pyrolysis – Pilot Scale Investigations. In: Chemie Ingenieur Technik 93 (11) S. 1763-1770. DOI: 10.1002/cite.202100102.
- [11] Zimmermann, H.; Walzl, R. (2012): Ethylene. In: Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry: Wiley.

Ansprechpartner



Malte Hennig, M.Sc.

Karlsruher Institut für Technologie (KIT),
Institut für Technische Chemie (ITC)
Wissenschaftlicher Mitarbeiter/Doktorand
Hermann-von-Helmholtz-Platz 1
76344 Eggenstein-Leopoldshafen, Deutschland
+49 721 608-24351
malte.hennig@kit.edu

Bibliografische Information der Deutschen Nationalbibliothek

Die Deutsche Nationalbibliothek verzeichnet diese Publikation in der Deutschen Nationalbibliografie; detaillierte bibliografische Daten sind im Internet über <http://dnb.dnb.de> abrufbar

Stephanie Thiel, Elisabeth Thomé-Kozmiensky, Peter Quicker, Alexander Gosten (Hrsg.):

Energie aus Abfall, Band 19

ISBN 978-3-944310-59-6 Thomé-Kozmiensky Verlag GmbH

Copyright: Elisabeth Thomé-Kozmiensky, M.Sc., Dr.-Ing. Stephanie Thiel
Alle Rechte vorbehalten

Verlag: Thomé-Kozmiensky Verlag GmbH • Neuruppin 2022
Redaktion: Dr.-Ing. Stephanie Thiel, Elisabeth Thomé-Kozmiensky, M.Sc.
Erfassung und Layout: Elisabeth Thomé-Kozmiensky, M.Sc., Claudia Naumann-Deppe,
Martin Graß, Janin Burbott-Seidel, Roland Richter, Cordula Müller,
Dr.-Ing. Olaf Holm
Druck: Universal Medien GmbH, München

Dieses Werk ist urheberrechtlich geschützt. Die dadurch begründeten Rechte, insbesondere die der Übersetzung, des Nachdrucks, des Vortrags, der Entnahme von Abbildungen und Tabellen, der Funk-sendung, der Mikroverfilmung oder der Vervielfältigung auf anderen Wegen und der Speicherung in Datenverarbeitungsanlagen, bleiben, auch bei nur auszugsweiser Verwertung, vorbehalten. Eine Vervielfältigung dieses Werkes oder von Teilen dieses Werkes ist auch im Einzelfall nur in den Grenzen der gesetzlichen Bestimmungen des Urheberrechtsgesetzes der Bundesrepublik Deutschland vom 9. September 1965 in der jeweils geltenden Fassung zulässig. Sie ist grundsätzlich vergütungspflichtig. Zuwiderhandlungen unterliegen den Strafbestimmungen des Urheberrechtsgesetzes.

Die Wiedergabe von Gebrauchsnamen, Handelsnamen, Warenbezeichnungen usw. in diesem Werk berechtigt auch ohne besondere Kennzeichnung nicht zu der Annahme, dass solche Namen im Sinne der Warenzeichen- und Markenschutz-Gesetzgebung als frei zu betrachten wären und daher von jedermann benutzt werden dürfen.

Sollte in diesem Werk direkt oder indirekt auf Gesetze, Vorschriften oder Richtlinien, z.B. DIN, VDI, VDE, VGB Bezug genommen oder aus ihnen zitiert worden sein, so kann der Verlag keine Gewähr für Richtigkeit, Vollständigkeit oder Aktualität übernehmen. Es empfiehlt sich, gegebenenfalls für die eigenen Arbeiten die vollständigen Vorschriften oder Richtlinien in der jeweils gültigen Fassung hinzuzuziehen.