
**Chemisches Recycling von gemischten Polyolefinen,
gefülltem PMMA und atmosphärischem
Destillationsrückstand im Wirbelschichtreaktor
und ergänzende Untersuchungen mit Pyrolyse-GC/MS**

DISSERTATION

zur Erlangung des Doktorgrades
des Fachbereichs Chemie
der Universität Hamburg

vorgelegt von
Martin Predel
aus Hamburg

Hamburg 2000

Diese Arbeit wurde in der Zeit von April 1997 bis Oktober 2000 am Institut für Technische und Makromolekulare Chemie der Universität Hamburg angefertigt und nach dem Hamburgischen Gesetz zur Förderung des wissenschaftlichen und künstlerischen Nachwuchses (HmbNFG) gefördert.

Gutachter: Prof. Dr. W. Kaminsky
Prof. Dr. H.-U. Moritz

Datum der letzten mündlichen Prüfung: 27. November 2000

An dieser Stelle möchte ich mich bei denjenigen bedanken, die in der einen oder anderen Weise zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Ich danke meinem Doktorvater Herrn Prof. Dr. Walter Kaminsky für die Überlassung der interessanten Themen, die wohlwollende Förderung sowie für die gewährte Freiheit bei der Durchführung dieser Dissertation.

Allen aktiven und ehemaligen Mitarbeitern des Arbeitskreises „Pyrolyse“ sowie den Angestellten des Instituts „Technische und Makromolekulare Chemie“ gilt mein besonderer Dank für die tatkräftige Unterstützung dieser Arbeit.

Insbesondere Herrn Dipl.-Chem. André Kirsten danke ich für die Einführung in die Pyrolyse-GC/MS. Für technische Verbesserungen und Reparaturen aller Art standen mir Jens Pagel (Gas, Wasser, Öl), Holger Stockhusen (Strom und Elektronik), Peter Harry (Glas) und die Forschungswerkstatt unter Leitung von Frau Marie Zeise stets mit Rat und Tat zur Seite. Weiterhin bedanke ich mich bei Frau Dörthe Hagemeister für verschiedene Labortätigkeiten, Frau Birgit Alpers für die Durchführung von Elementaranalysen, Frau Ingrid Wasum für die Messung von Massenspektren, Herrn Dipl.-Chem. Thomas Plantenberg für die Aufnahme von GPC-Messungen sowie bei Frau Ingrid Ruopp und Herrn Andreas Christophel.

Mein Dank gilt auch Herrn Dr. Heinrich Predel von der Mineraloelraffinerie Oberrhein für die Überlassung des atmosphärischen Destillationsrückstandes für den Technikumsversuch.

Abschließend bedanke ich mich bei meiner Familie und meinen Freunden, die mich von den ersten Überlegungen an bis zum Druck dieser Arbeit begleitet, unterstützt und ermutigt haben.

Inhaltsverzeichnis

1	Zusammenfassung	1
1.1	Pyrolyse von gemischten Polyolefinen zur Wachserzeugung – Wechselwirkung von Polyolefinmischungen	1
1.2	Chemisches Recycling von gefülltem PMMA durch Pyrolyse	2
1.3	Pyrolyse von atmosphärischem Destillationsrückstand	3
2	Summary	4
2.1	Pyrolysis of mixed polyolefins to yield waxes – interaction of polymer blends	4
2.2	Chemical recycling of filled PMMA by pyrolysis	5
2.3	Pyrolysis of an atmospheric distillation residue	6
3	Allgemeiner Teil	7
3.1	Kunststoffe	7
3.1.1	Produktionszahlen und Verwendung	7
3.1.2	Wichtige Kunststoffsorten	8
3.1.2.1	Polyolefine (PE, PP)	9
3.1.2.2	Polystyrol	11
3.1.2.3	Polyvinylchlorid	12
3.1.2.4	Polymethylmethacrylat	12
3.2	Altkunststoffe – gesetzliche Vorschriften	13
3.2.1	Verpackungsverordnung	13
3.2.2	Europäische Verpackungsrichtlinie	14
3.2.3	Kreislaufwirtschafts- und Abfallgesetz	14
3.2.4	Technische Anleitung Siedlungsabfall	14
3.2.5	Altautoverordnung und EG-Altautorichtlinie	15
3.3	Verbleib des in Deutschland gesammelten Kunststoffverpackungsabfalls	16
3.4	Werkstoffliche Recyclingverfahren	17
3.5	Rohstoffliche Recyclingverfahren für DSD-Kunststoffabfälle	17
3.5.1	Reduktionsverfahren	17
3.5.2	Synthesegas- und Methanolerzeugung (SVZ-Vergasung)	17
3.5.3	Hydrierung	18
3.5.4	PARAK-Verfahren	18
3.6	Weitere rohstoffliche Recyclingverfahren	19
3.6.1	BASF-Thermolyse-Verfahren	19
3.6.2	Fuji-Prozeß	19
3.6.3	BP-Verfahren	19
3.6.4	Metallbadverfahren und Degradative Extrusion für PMMA	20
3.7	Erdöl und Erdölverarbeitung	22
3.7.1	Preise und Förderung	22
3.7.2	Verarbeitung und Verwendung	23
3.8	Pyrolyse	26
3.8.1	Pyrolysemechanismen	26
3.8.2	Wechselwirkung von Kunststoffen bei der Pyrolyse	30
3.9	Wirbelschichten	34
3.10	Das Hamburger Wirbelschichtverfahren	36
3.11	Pyrolyse-Gaschromatographie/Massenspektrometrie (Pyro-GC/MS)	39

4	Aufgabenstellung	41
4.1	Pyrolyse von gemischten Polyolefinen zur Wachserzeugung – Wechselwirkung von Polyolefinmischungen.....	41
4.2	Chemisches Recycling von gefülltem PMMA durch Pyrolyse	41
4.3	Pyrolyse von atmosphärischem Destillationsrückstand	42
5	Pyrolyse von gemischten Polyolefinen zur Wachserzeugung - Wechselwirkung von Polyolefinmischungen.....	43
5.1	Einleitung.....	43
5.2	Pyrolyse von gemischten Polyolefinen im Wirbelschichtreaktor	45
5.2.1	Versuchsdurchführung und -parameter	45
5.2.2	Pyrolyse von PE und PP	48
5.2.3	Pyrolyse von PE und PS	51
5.2.4	Pyrolyse von PP und PS	54
5.2.5	Pyrolyse von PE, PP und PS	59
5.2.6	Verbleib des Polystyrols.....	61
5.2.7	Zusammenfassung der Wirbelschichtversuche	62
5.3	Experimente mit gemischten Polyolefinen am Pyro-GC/MS	63
5.3.1	Probenvorbereitung	63
5.3.2	Pyrolyse von PE und PP	63
5.3.3	Pyrolyse von PE und PS	65
5.3.4	Pyrolyse von PP und PS	68
5.3.5	Zusammenfassung der Pyro-GC/MS-Experimente.....	68
5.4	Pyrolyse der hochsiedenden Wachsfraktion am Pyro-GC/MS	71
5.4.1	Versuche bei gleicher Pyrolysetemperatur.....	71
5.4.2	Versuche bei höheren Pyrolysetemperaturen	73
6	Chemisches Recycling von gefülltem PMMA durch Pyrolyse	75
6.1	Pyrolyse von ATH-gefülltem PMMA im Wirbelschichtreaktor.....	76
6.1.1	Das Einsatzmaterial ATH-PMMA	76
6.1.2	Versuchsparameter	76
6.1.3	Zusammensetzungen der Produktfraktionen	78
6.1.3.1	Gasfraktion.....	78
6.1.3.2	Flüssige Produkte.....	79
6.1.3.3	Feststofffraktionen	81
6.1.4	Gesamtmassenbilanz	81
6.1.5	Energiebetrachtungen zum Wirbelschichtversuch	83
6.2	Untersuchungen durch Pyro-GC/MS	85
6.2.1	Temperaturabhängigkeit der Pyrolyseprodukte	85
6.2.2	Vergleich von ATH-PMMA zu ungefülltem PMMA	87
6.2.3	Einfluß des Füllmaterials und der Additive	87
6.2.3.1	Proben und Experimente.....	88
6.2.3.2	Ergebnisse	89
6.2.3.3	Diskussion der Meßreihen	93
6.2.4	Einfluß von Wasser	94
6.2.5	Pyrolyse von getempertem Material.....	96
6.2.5.1	Tempern von ATH-PMMA	97
6.2.5.2	Pyrolyseexperimente mit getempertem ATH-PMMA.....	98
6.3	Zusammenfassung der ATH-PMMA-Experimente und Ausblick.....	100

7	Pyrolyse von atmosphärischem Destillationsrückstand	101
7.1	Einleitung.....	101
7.2	Der atmosphärische Destillationsrückstand.....	102
7.3	Technikumsversuch	102
7.4	Auswertung.....	103
7.5	Gesamtmassenbilanz	104
7.6	Vergleich mit anderen Versuchen	107
7.7	Energiebilanz des Technikumsversuchs	108
8	Methoden	110
8.1	Pyrolyseexperimente in Wirbelschichtreaktoren.....	110
8.1.1	Ermittlung des Wirbelpunktes der LWS 4.....	110
8.1.2	Vorbereitung der Pyrolyseexperimente	112
8.1.2.1	Versuche mit Polyolefinmischungen an der LWS 4 und ATH-PMMA an der LWS 5	112
8.1.2.2	Technikumsversuch mit atmosphärischem Destillationsrückstand	113
8.1.3	Durchführung der Pyrolyseexperimente	113
8.1.4	Aufarbeitung der Pyrolyseprodukte	115
8.1.4.1	Experimente an der LWS 4 mit Polyolefinen.....	115
8.1.4.2	ATH-PMMA-Experiment an der LWS 5	115
8.1.4.3	Technikumsversuch mit atmosphärischem Destillationsrückstand	115
8.1.5	Berechnung der mittleren Gasverweilzeit im Reaktor.....	115
8.2	Analyse der Produktfraktionen aus den Wirbelschichtexperimenten.....	116
8.2.1	Untersuchung von Pyrolyseproduktfraktionen durch GC, GC/MS und GPC	116
8.2.1.1	Gasfraktionen.....	116
8.2.1.2	Ölfraktionen und Wasserfraktionen.....	117
8.2.1.3	Niedrigsiedende Wachsfraktionen.....	118
8.2.1.4	Rechnerische Korrektur der niedrigsiedenden Wachsfraktion	119
8.2.1.5	GPC der hochsiedenden Wachsfraktion	120
8.2.1.6	Herausrechnen von PS-Pyrolyseprodukten aus den Gesamtbilanzen der Wirbelschichtversuche mit gemischten Polyolefinen.....	121
8.2.2	Berechnung von Responsefaktoren.....	121
8.2.3	Messung von Responsefaktoren	121
8.2.4	Elementaranalysen	122
8.2.5	Bestimmung des Glühverlustes.....	122
8.2.6	Wasseranalyse nach Karl Fischer	122
8.2.7	pH-Werte.....	123
8.2.8	Berechnung von Heizwerten für Gasmischungen nach DIN 51858	123
8.2.9	Berechnung der Gasdichte nach DIN 858	123
8.2.10	Berechnung der benötigten Heizenergie für Wirbelgaserwärmung.....	123
8.3	Durchführung von Pyro-GC/MS-Experimenten	124
8.3.1	Herausrechnen von PS-Pyrolyseprodukten aus den Gesamtbilanzen der Versuche mit gemischten Polyolefinen am Pyro-GC/MS	125
9	Literaturverzeichnis.....	126
10	Anhang	135

1 Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit kamen zwei Pyrolysetechniken zum Einsatz. Zum einen wurde das Hamburger Wirbelschichtverfahren verwendet. Hierbei handelt es sich um ein technisches Pyrolyseverfahren, bei dem das Einsatzmaterial in einer Wirbelschicht aus Sand thermisch zersetzt wird und anschließend alle Pyrolyseprodukte geborgen und analysiert werden.

Zum anderen wurde eine Pyrolyse-GC/MS-Apparatur verwendet. Bei dieser analytischen Methode wird die Probe in einem Pyrolyseofen schlagartig erhitzt und die dabei entstehenden Pyrolyseprodukte werden dann direkt durch GC/MS analysiert.

1.1 Pyrolyse von gemischten Polyolefinen zur Wachserzeugung – Wechselwirkung von Polyolefinmischungen

Mischungen aus Polyethylen (PE), Polypropylen (PP) und Polystyrol (PS) wurden mit Durchsätzen von 1 kg/h in einem Wirbelschichtreaktor bei 510°C pyrolysiert. Die Pyrolyseprodukte bestanden aus einer kleinen Gasfraktion, einer aliphatischen Ölfraction, sowie aus Wachsen, die in niedrigsiedende (Sdp.<500°C) und hochsiedende Wachse (Sdp.>500°C) eingeteilt wurden.

Produktfraktionen einiger Wirbelschichtversuche bei 510°C (Angaben in Gewichtsprozent)

Zusammensetzung des Einsatzmaterials (in %)	PE 100 PP 0	100 0	60 40	40 60	0 100	0 100
Gase	2,6	2,4	4,5	5,1	6,8	6,9
Summe Aliphaten und Alicyclen	10,4	10,6	16,8	18,5	28,2	28,6
==> gesättigt	3,0	3,1	3,5	3,9	4,6	4,3
==> einfach ungesättigt	6,6	6,8	11,8	13,0	22,0	22,7
==> doppelt ungesättigt	0,78	0,76	1,5	1,6	1,6	1,6
Aromaten	0,0071	0,033	0,018	0,0042	0,021	0,031
nicht identifiziert bzw. detektiert	2,7	3,0	2,6	4,8	8,5	6,8
Öle (Sdp.< 300°C)	13,2	13,7	19,4	23,2	36,7	35,4
niedrigsiedende Wachse	24,0	28,5	23,2	22,4	21,6	20,2
hochsiedende Wachse (Sdp.> 500°C)	60,0	55,2	52,8	49,1	34,6	37,3
Ruß	0,17	0,18	0,11	0,18	0,26	0,078
Summe	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0

Eine Zumischung von 10% PS zu PE, PP oder einer PE/PP-Mischung übte bei der gemeinsamen Pyrolyse einen produktverändernden Einfluß aus. Bei PP wurden bevorzugt doppelt ungesättigte Wachse (anstelle einfach ungesättigter Wachse ohne PS-Einfluß) gebildet. Die Ausbeute an Styrol aus PS verringerte sich ebenfalls etwas; es wurden dafür mehr gesättigte Aromaten (Ethylbenzol, Toluol) gebildet.

Bei Untersuchungen am Pyrolyse-GC/MS bei gleicher Temperatur auch mit höheren Anteilen von PS im Einsatzmaterial zeigte sich eine Verstärkung dieser Effekte. Neben den

Änderungen in der Zusammensetzung der PP-Wachsfraction (mehr doppelt ungesättigte Wachse) traten auch Veränderungen in den Anteilen der Produktfraktionen auf. Die hochsiedende Wachsfraction verringerte sich und die Menge der Gase und Öle, die aus PE bzw. PP gebildet wurden, nahm mit steigendem PS-Gehalt im Einsatzmaterial stark zu.

Bei Versuchen am Pyrolyse-GC/MS mit hochsiedenden Wachsen aus den Pyrolyseexperimenten in der Wirbelschicht wurde festgestellt, daß bei erneuter Pyrolyse bei 510°C nur ein geringer Umsatz erfolgt. Bei höheren Pyrolysetemperaturen ließ sich dieser jedoch steigern.

1.2 Chemisches Recycling von gefülltem PMMA durch Pyrolyse

Bei der Wirbelschichtpyrolyse eines Verbundmaterials aus einem Drittel Polymethylmethacrylat (PMMA) und zwei Dritteln Aluminiumtrihydroxid (ATH) bei 450°C wurden statt der bei anderen Versuchen mit PMMA sonst üblichen hohen Monomerausbeuten (> 95%) nur 58% MMA erhalten.

Pyrolyse-GC/MS-Untersuchungen zeigten, daß sich diese Ausbeute durch eine tiefere Prozeßtemperatur (400°C) steigern läßt. Als verantwortliche Verbindungen für die geringe Monomerausbeute aus dem Verbundmaterial wurden Wasser, das sich beim Erhitzen des Aluminiumtrihydroxids abspaltet und zur Hydrolyse der MMA-Estergruppe führte, und das verwendete chemische Starter-/Initiatorsystem im Verbundmaterial ausgemacht.

Wirbelschichtversuch mit dem PMMA-Verbundmaterial
(Bilanz auf Gas und Ölfraktion normiert)

Material PMMA mit Al(OH)₃		
	Masse, kg	12
	Temperatur, °C	450
	Durchsatz, kg/h	3
	Gasverweilzeit im Reaktor, s	3,2
Gew. %	Kohlenmonoxid	1,3
	Kohlendioxid	3,7
	andere Gase	1,6
	Aliphaten, Alicyclen	0,24
	Aromaten	0,40
	Aldehyde und Ketone	2,3
	Methanol	8,4
	Methylmethacrylat, MMA	57,9
	andere Methylester	1,5
	Glycoldimethacrylat	0,70
	Propionsäure	0,16
	Isobutansäure	1,6
	Methacrylsäure	11,4
	nicht identifiziert bzw. detektiert	8,8
	Summe	100,0

1.3 Pyrolyse von atmosphärischem Destillationsrückstand

Ein Rückstand, der aus der atmosphärischen Destillation eines Rohölgemisches hervorging, wurde durch Pyrolyse in der Technikumwirbelschichtanlage (TWS) bei 750°C zu aromatischen Komponenten und wertvollen Gasen umgesetzt. Die erhaltenen Pyrolyseprodukte ließen sich mit denen aus Versuchen mit DSD-Kunststoffmaterial und mit Polyethylen vergleichen. Die Ausbeute der Zielfraktion (Aromaten) lag bei über 35 %. Davon waren über 20% BTX-Aromaten (Benzol, Toluol und Xylol).

Mit diesem Versuch wurde gezeigt, daß sich durch das Hamburger Wirbelschichtverfahren Rückstände aus der Erdölverarbeitung mit geringem Aufwand veredeln lassen können.

Technikumsversuch mit atmosphärischem Rückstand

Material		atm. Rückstand
Masse, kg		181
Temperatur, °C		755
Durchsatz, kg/h		12,8
Gasverweilzeit im Reaktor, s		8,9
Gew. %	Wasserstoff	0,75
	Methan	23,2
	Ethan	4,9
	Ethen	14,9
	Propen	3,0
	andere Gase	2,3
	Gasfraktion	49,1
Aliphaten, Alicyclen		1,1
Benzol		13,3
Toluol		6,2
Xylol, Ethylbenzol		1,0
Styrol		2,8
andere Aromaten		10,2
Summe Aromaten		33,5
Ölfraktion		35,7
Wasserfraktion		0,56
Destillationsrückstand		8,9
Ruß		5,7
Summe		100,0

2 Summary

Two different pyrolysis methods were applied in this thesis. The first one is a technical pyrolysis process (Hamburg Pyrolysis Process), in which the input material is thermally decomposed in a fluidised sand bed. Afterwards the pyrolysis products are collected and analysed.

The other method used is thermal decomposition in a Pyrolysis-GC/MS apparatus. This is an analytical pyrolysis method. The sample is heated up to reaction temperature rapidly and the decomposition products are analysed using GC/MS.

2.1 Pyrolysis of mixed polyolefins to yield waxes – interaction of polymer blends

Blends of polyethylene (PE), polypropylene (PP) and polystyrene (PS) were pyrolysed in a fluidised-bed reactor with throughputs of 1 kg/h. The pyrolysis products consisted of a small gas fraction, an aliphatic oil fraction and waxes, which can be divided in a low boiling bp. < 500°C) and a high boiling wax fraction (bp. > 500°C).

Product fractions of some fluised-bed experiments at 510°C (in mass percent)

Composition of input material (in %)	PE PP	100 0	100 0	60 40	40 60	0 100	0 100
Gases		2.6	2.4	4.5	5.1	6.8	6.9
Sum Aliphatics und Alicyclics		10.4	10.6	16.8	18.5	28.2	28.6
==> <i>saturated</i>		3.0	3.1	3.5	3.9	4.6	4.3
==> <i>mono unsaturated</i>		6.6	6.8	11.8	13.0	22.0	22.7
==> <i>double unsaturated</i>		0.78	0.76	1.5	1.6	1.6	1.6
Aromatics		0.0071	0.033	0.018	0.0042	0.021	0.031
Not identified or detected		2.7	3.0	2.6	4.8	8.5	6.8
Oils (bp.< 300°C)		13.2	13.7	19.4	23.2	36.7	35.4
Low boiling waxes (300°C> bp.>500°C)		24.0	28.5	23.2	22.4	21.6	20.2
High boiling waxes (bp.> 500°C)		60.0	55.2	52.8	49.1	34.6	37.3
Soot		0.17	0.18	0.11	0.18	0.26	0.078
Sum		100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0

When 10% PS was added to PE, PP or PE/PP-blends a product-changing influence was discovered in mixed plastic pyrolysis. Pyrolysing PP yielded more double unsaturated waxes (instead of monounsaturated waxes without PS-influence). The yield of styrene from PS was reduced, too. Therefore more saturated aromatic compounds (ethylbenzene and toluene) were found.

These interaction-effects were increased using pyrolysis-GC/MS at the same pyrolysis temperature and with higher contents of PS in the input material. Apart from the composition of the PP-wax fraction (more double unsaturated waxes with PS present) the shares of the product fractions were altered. The high boiling wax fractions was reduced and the amount of gases and oils yielded from PE or PP increased with a higher PS-content in the input material.

Pyrolysis-GC/MS experiments on high boiling waxes from the fluidised-bed experiments revealed that a second pyrolysis at 510°C only results in little conversion. Applying higher pyrolysis temperatures than 510°C led to a higher conversion of the high boiling wax fraction into more volatile pyrolysis products.

2.2 Chemical recycling of filled PMMA by pyrolysis

The pyrolysis of a composite material made from one third of polymethylmethacrylate (PMMA) and two thirds of aluminium trihydroxide (ATH) yielded in only 58% MMA-monomer instead of the high monomer yields (> 95%) usually found with other PMMA-materials. Hydrolysis products from MMA were found to be the main by-products from the thermal decomposition of this composite material.

Pyrolysis-GC/MS-experiments showed that the yield of the monomer (MMA) can be risen by lowering the process temperature down to 400°C.

Water released during pyrolysis of ATH and the chemical starter/stabiliser in the composite material were found to be responsible for the low monomer yield.

Fluidised-bed experiment with the PMMA composite material
(normalised to the gas and oil fraction)

Material		PMMA/Al(OH)₃
	Mass, kg	12
	Temperature, °C	450
	Throughput, kg/h	3
	Gas residence time in the reactor, s	3.2
mass %	Carbon monoxide	1.3
	Carbon dioxide	3.7
	other gases	1.6
	Aliphatics, Alicyclics	0.24
	Aromatics	0.40
	Aldehydes and Ketones	2.3
	Methanol	8.4
	Methylmethacrylate, MMA	57.9
	other Methylesters	1.5
	Glycoldimethacrylate	0.70
	Propionic acid	0.16
	Isobutanic acid	1.6
	Methacrylic acid	11.4
	not identified or detected	8.8
Sum		100,0

2.3 Pyrolysis of an atmospheric distillation residue

A residue from an atmospheric distillation of an crude oil was pyrolysed in the pilot plant (TWS) according to the Hamburg Pyrolysis Process at 750°C to yield aromatic compounds and valuable gases. The pyrolysis products from this experiment can be compared to the products yielded from DSD polymer light fraction or from polyethylene. The amount of aromatics from this input material exceeded 35%. More than 20% consisted from BTX-aromatics (benzene, toluene, xylene).

This experiments proved that using the Hamburg Pyrolysis Process oil residues from crude oil processing can be upgraded with little effort.

Experiment on the pilot plant with an atmospheric distillation residue

Material		atm. residue
Mass, kg		181
Temperature, °C		755
Throughput, kg/h		12.8
Gas residence time in reactor, s		8.9
mass%	Hydrogen	0.75
	Methane	23.2
	Ethane	4.9
	Ethene	14.9
	Propene	3.0
	other Gases	2.3
	Gas fraction	49.1
	Aliphatics, Alicyclics	1.1
	Benzene	13.3
	Toluene	6.2
	Xylenes, Ethylbenzene	1.0
	Styrene	2.8
	other Aromatics	10.2
	Sum Aromatics	33.5
Oil fraction		35.7
Water fraction		0.56
Distillation residue		8.9
Soot		5.7
Sum		100.0

3 Allgemeiner Teil

3.1 Kunststoffe

Die Verbreitung von Kunststoffen begann in den dreißiger Jahren des letzten Jahrhunderts und verstärkte sich während des 2. Weltkrieges, als Naturprodukte, wie z.B. Kautschuk, knapp wurden. Bereits in den 30er Jahren wurde Polystyrol in technischem Maßstab hergestellt. Die Hochdruckpolymerisation von Low Density Polyethylene (LDPE) wurde 1933 entdeckt. Die großtechnische Produktion begann 1939. Durch Einführung der heterogenen Ziegler-Natta-Katalysatoren (Patenteinreichung 1953) wurde die Polymerisation von High Density Polyethylene (HDPE) und von Polypropylen (PP) möglich. Heute stehen homogene Metallocenkatalysatoren zur Verfügung, die mit hohen Aktivitäten die Herstellung von Kunststoffen mit gewünschten Taktizitäten ermöglichen [Aguero & Serrano 1999], [Römpf 1996-99].

Seitdem haben Kunststoffe fast jeden Bereich unseren Lebens erschlossen und sind zu wichtigen Werkstoffen mit günstigen Eigenschaften geworden:

- geringes Gewicht
- geringe Wärmeleitfähigkeit
- hoher elektrischer Widerstand (Isolatoren)
- gute Verarbeitungseigenschaften (Thermoplaste)
- Wetterbeständigkeit
- geringer Preis

Kunststoffe werden aus Erdölprodukten hergestellt. Weltweit gehen 4 % der Ölförderung in die Produktion von Kunststoffen [Aguado & Serrano 1999]. In Deutschland fließen 6% des Ölverbrauchs in die Herstellung von Kunststoffen [Niemöller 1995].

3.1.1 Produktionszahlen und Verwendung

Die Weltproduktion von Kunststoffen lag 1999 bei etwa 168 Mio. t/a (1998 158 Mio. t/a). Westeuropa hat daran einen Anteil von 27% und Deutschland von 8,5% [VKE 1999].

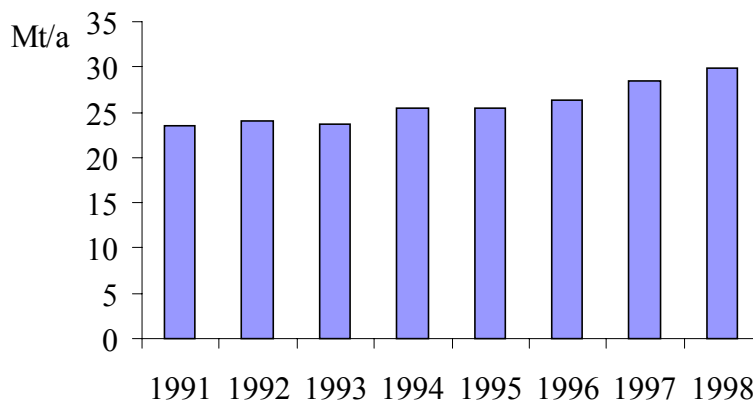
Kunststoffe werden in Thermoplaste und Duroplaste eingeteilt. Die Massenkunststoffe gehören zu den Thermoplasten und machen den größten Teil der Kunststoffproduktion aus; sie lassen sich unter Wärmezufuhr verformen und sind daher leicht zu bearbeiten.

Duroplaste haben vernetzte Strukturen und lassen sich nach der Verarbeitung nur schwer bearbeiten. Zu dieser Gruppe gehören auch die Kunststoffharze.

Der Verbrauch der Kunststoffverarbeiter in Westeuropa (EU, Schweiz und Norwegen) lag 1999 bei 30,381 Mio. t/a an Thermoplasten, wobei der deutsche Verbrauch 7,118 Mio. t/a betrug.

Insgesamt wurden im gleichen Jahr in Westeuropa 32,673 Mio. t Thermoplaste und 5,360 Mio. t Duroplaste und Thermosets verbraucht. Diese Werte schließen auch den Verbrauch außerhalb der kunststoffverarbeitenden Industrie ein. Der Kunststoffverbrauch nimmt stetig zu (**Abb. 3.1**) [APME 2000].

Abb. 3.1 - Verbrauch westeuropäischer Kunststoffverarbeiter an Thermoplasten
[APME 2000]

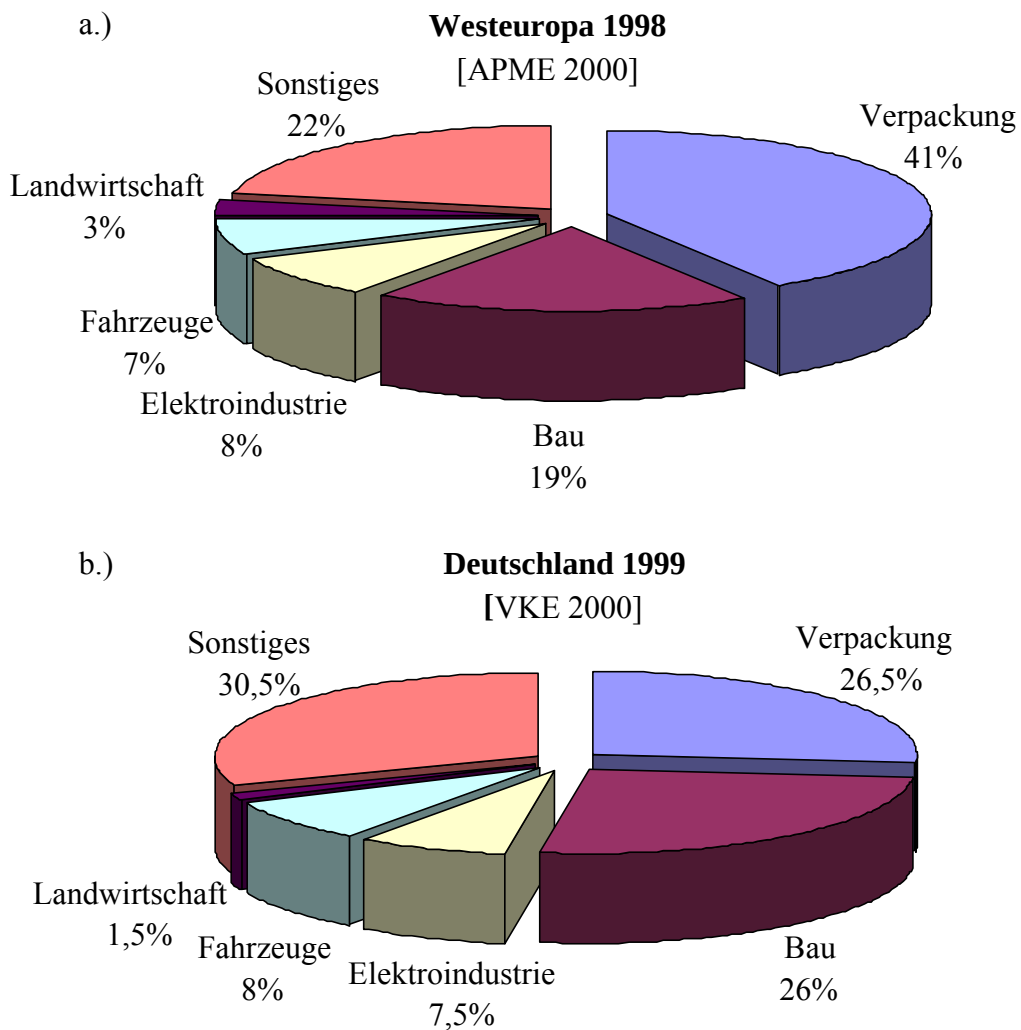


Die Kunststoffproduktion wird zu einem großen Teil zur Herstellung von Verpackungen verwendet. In Westeuropa sind es über 40%. In Deutschland wird Kunststoff in weitaus größerem Maße für spezielle Anwendungen eingesetzt als im europäischen Durchschnitt; über 30 % werden in „sonstigen“ Anwendungen verbraucht. Dadurch beträgt der Anteil am Verpackungssektor in Deutschland lediglich 26,5%. Weitere wichtige Anwendungsgebiete sind die Fahrzeugindustrie sowie die Elektroindustrie (**Abb. 3.2**).

3.1.2 Wichtige Kunststoffsorten

Der größte Teil der Kunststoffproduktion entfällt auf nur wenige Kunststoffsorten (**Abb. 3.3**). Die Polyolefine Polyethylen (PE) und Polypropylen (PP) sind mit einem Anteil von 55% die wichtigsten Standardkunststoffe. Der Anteil dieser Kunststoffarten macht bei den Verpackungen über 75% aus.

Der hohe Anteil von Polyvinylchlorid (PVC) am Gesamtverbrauch geht auf den hohen Einsatz dieses Kunststoffes im Baugewerbe zurück. Bei Verpackungen beträgt sein Anteil nur 5%. Durch mechanische Trennverfahren (z.B. Windsichten oder Dichtentrennung im Wasserbad) kann es von den anderen Verpackungskunststoffen relativ gut abgetrennt werden.

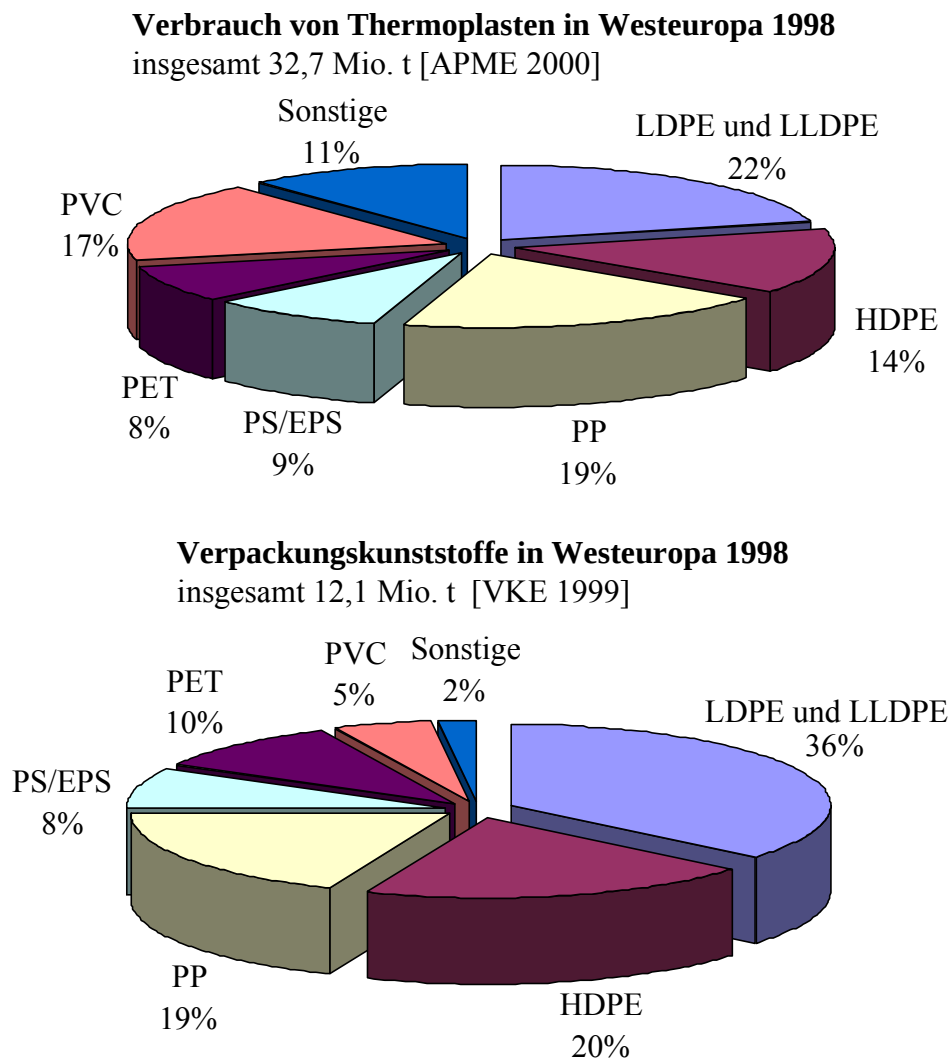
Abb. 3.2 - Einsatzgebiete von Kunststoffen a.) in Westeuropa b.) in Deutschland

3.1.2.1 Polyolefine (PE, PP)

Die Standardkunststoffe Polyethylen (PE) und Polypropylen (PP) sind Thermoplaste, die durch Polymerisation von Ethen bzw. Propen hergestellt werden [Billmeyer 1984], [Aguerdo & Serrano 1999], [Römpp 1996-99].

Bei PE unterscheidet man drei Arten:

Seit Ende der 30er Jahre des letzten Jahrhunderts wird LDPE (Low Density Polyethylene) bei hohen Temperaturen (250°C) und sehr hohen Drücken (1000-3000 bar) radikalisch polymerisiert. Im Gegensatz zu HDPE ist es daher viel stärker verzweigt und hat einen geringeren Kristallisationsgrad (50-60%) und eine geringere Dichte (0,91-0,93 t/m³), womit eine größere mechanische Flexibilität verbunden ist. Der Schmelzpunkt liegt bei etwa 115°C.

Abb. 3.3 - Verbrauch von Thermoplasten und Verwendung als Verpackungskunststoff

HDPE (High Density Polyethylene) wird seit 1957 kommerziell hergestellt. Es wird bei relativ geringer Temperatur (60-200°C) und geringen Drücken (1-100 bar) mit Ziegler-Katalysatoren polymerisiert. Die spezifische Dichte liegt bei 0,94 - 0,97 t/m³ und der Kristallisationsgrad ist mit 80 - 95% sehr hoch. Der Schmelzpunkt liegt höher als beim LDPE. Er liegt über 127°C. Üblich sind Schmelzpunkte von 135°C.

Ein Anteil von 34% des HDPE in Westeuropa wurde 1998 zu Hohlkörpern verarbeitet. Mit jeweils etwa 20% Anwendungsanteil folgen Spritzgießen, die Verarbeitung zu Folien und die Herstellung von Rohren und Platten [Beer et al. 1999].

LLDPE (Linear Low Density Polyethylene) ist ein Polyethylen, welches zusammen mit einigen Gewichtsprozenten α -Olefinen (meist 1-Buten oder 1-Hexen) copolymerisiert wird. Die Polymerisation erfolgt durch Ziegler-Katalyse. Durch den Einbau der kleinen Seitenketten verringert sich die Kristallinität des Kunststoffes und das Material wird flexibler. Dabei hat LLDPE aber noch den Vorteil einer relativ engen Molmassenverteilung,

die bei einer radikalischen Polymerisation (z.B. bei LDPE) nicht gegeben ist. Dadurch ist LLDPE sehr reißfest.

75 % der Produktion von LDPE und LLDPE wurde 1998 in Westeuropa zur Herstellung von Folienmaterial verbraucht [Müller & Jagdmann 1999]

Bei Polypropylen unterscheidet man zwei Sorten:

Fast die gesamte Produktion von Polypropylen ist isotaktisches PP (i-PP). Bei i-PP liegen alle Methylseitengruppen auf der gleichen Seite der Polymerkette, wodurch ein hoher Kristallisationsgrad (80 - 85%) erreicht wird. i-PP wird bei 50-80°C und Drücken von 5 - 25 bar mit Ziegler-Katalysatoren hergestellt. Im Gegensatz zu PE hat PP höhere Schmelztemperaturen. Sie betragen etwa 160-170°C. Die Dichte von PP liegt bei etwa 0,91 t/m³. Damit ist i-PP der leichteste aller Massenkunststoffe. Seine Einsatzmöglichkeiten sind sehr vielfältig.

Syndiotaktisches PP (s-PP) wird durch Metallocen-Katalysatoren hergestellt. Die Methylseitengruppen an der Polymerkette liegen auf alternierenden Positionen. Dadurch hat s-PP eine geringere Dichte als i-PP. Auch die mechanische Festigkeit und der Schmelzpunkt sind geringer. Es wird überwiegend als Schutzdeckschicht (coating) verwendet.

3.1.2.2 Polystyrol

Polystyrol (PS) ist ein amorphes, hartes Polymer mit einer Dichte von 1,04 t/m³. Hergestellt wird es bisher meist durch radikalische Polymerisation, wodurch es ataktisch ist. Es ist spröde, schlagempfindlich und hat nur eine geringe Temperaturbeständigkeit (Erweichung schon unter 100°C). Durch Copolymerisation mit verschiedenen Comonomeren erhält man auch schlagfestes Polystyrol (HIPS, High Impact Polystyrene). Verwendung findet PS in der Verpackungsindustrie und zur Herstellung von Gehäuseteilen sowie als Material zum Spritzgießen.

EPS (Expanded Polystyrene) ist Polystyrol, das während der Polymerisation mit einem Treibmittel (meist iso-Pentan) aufgeschäumt wurde. Durch seine geringe Dichte und gute Isolationseigenschaften findet es im Bausektor und in der Verpackungsindustrie Anwendung [Römpp 1996-99] [Billmeyer 1984].

Durch den Einsatz homogener Ziegler-Katalysatoren ist es gelungen, Polystyrol mit hoher Taktizität herzustellen. Isotaktisches Polystyrol ist teilkristallin, spröde und hat eine Schmelztemperatur von 230°C. Die niedrige Kristallisationsgeschwindigkeit verhinderte bisher eine technische Einführung. Interessanter erscheint das syndiotaktische Polystyrol mit einem Schmelzpunkt von 270°C, weil es schneller kristallisiert. Bisher gibt es aber noch keine großtechnischen Anwendungen, was auch daran liegen könnte, daß eine Verarbeitung bei so hohen Temperaturen schwierig ist [Römpp 1996-99].

3.1.2.3 Polyvinylchlorid

Polyvinylchlorid (PVC) ist ein Kunststoff mit einem sehr geringen Kristallisationsgrad. Hart-PVC ist reines PVC, welches direkt durch die radikalische Polymerisation entsteht. Es hat eine Dichte von 1,39 - 1,40 t/m³. Weich-PVC wird aus PVC durch Zumischung von Weichmachern und anderen Additiven hergestellt [Aguerdo & Serrano 1999].

PVC wird überwiegend als langlebiges Baumaterial verwendet. In Verpackungen sinkt sein Anteil in Westeuropa kontinuierlich. Dieser Umstand ist durch die schwierige Entsorgung bedingt. Diese ist problematisch, da bei der Verbrennung Salzsäure und bei ungünstigen Bedingungen polychlorierte Dibenzofurane und -dioxine (PCDF und PCDD, umgangssprachlich: Dioxine und Furane) freigesetzt werden können.

3.1.2.4 Polymethylmethacrylat

Polymethylmethacrylat (PMMA) zählt nicht zu den Standardkunststoffen. Sein Verbrauch in Westeuropa lag 1998 bei 305.000 t (1996: 257.000 t) und damit bei unter 1% des Gesamtkunststoffverbrauches [APME 2000]. Die Weltproduktion 1995 wurde mit etwa 2 Mio. t angegeben, wobei jeweils ein Drittel auf Amerika, Asien und Europa entfielen [Michaeli & Breyer 1997].

PMMA wird meist radikalisch in Masse aus seinem Monomer Methylmethacrylat hergestellt. Aufgrund seines amorphen Charakters ist es sehr transparent und wird vor allem als Glasersatz verwendet. Es ist sehr hart und steif, dafür aber spröde; durch Zugabe von Copolymeren (z.B. Butylmethacrylat) kann die Schlagfestigkeit erhöht werden. Die Glasübergangstemperatur liegt bei etwa 115 °C. Die maximale Anwendungstemperatur liegt zwischen 78 und 110°C [Römpp 1996-99].

3.2 Altkunststoffe – gesetzliche Vorschriften

Der Gesetzgeber hat den Umgang mit gebrauchten Kunststoffen geregelt, um Abfälle zu vermeiden und, wenn dieses nicht möglich ist, diese zumindest zu vermindern und den anfallenden Abfall zu verwerten. Die Beseitigung soll nur als letzte aller Möglichkeiten erfolgen.

Beim Verwerten soll zunächst ein erneuter Gebrauch (Re-Use) erfolgen bzw. eine Rückführung in die Produktion. Erst dann sollen werkstoffliche oder rohstoffliche Wiederverwertungsverfahren zum Einsatz kommen.

Die wichtigsten gesetzlichen Bestimmungen werden in chronologischer Reihenfolge im folgenden aufgeführt.

3.2.1 Verpackungsverordnung

Der Verordnung über die Vermeidung und Verwertung von Verpackungsabfällen (Verpackungsverordnung, VerpackV) vom 12. Juni 1991, die am 28. August 1998 novelliert wurde, liegt das alte Abfallgesetz (AbfG) von 1986 zugrunde. Sie verpflichtet Handel und Industrie zur Rücknahme und stofflichen Verwertung von Transport-, Um- und Verkaufsverpackungen. Ziel ist die Abfallvermeidung und Verminderung bzw. die Rückführung der Verpackungswertstoffe in den Stoffkreislauf. Eine energetische Verwertung von Wertstoffen wird ausgeschlossen.

Bei Verkaufsverpackungen können Handel und Industrie von ihrer individuellen Rücknahmepflicht freigestellt werden, wenn sie sich einem flächendeckenden und haushaltsnahen System zur Erfassung, Sortierung und Verwertung von gebrauchten Verkaufsverpackungen anschließen.

Die Novelle der Verpackungsverordnung schreibt Quoten für die Verwertung gebrauchter Verkaufsverpackungen vor, die nach Materialarten gestaffelt sind. Für Kunststoffe liegt die Verwertungsquote bei 60%. Von diesem Wert sollen über 60 % werkstofflich recycelt werden [DSD 2000a].

In den letzten Jahren hat sich in Deutschland der Entsorgungs- bzw. Verwertungsweg über die Duales System Deutschland AG (DSD) etabliert. Hersteller und Händler entgehen ihrer individuellen Rücknahmepflicht, indem sie an diesem Entsorgungs- und Verwertungssystem teilnehmen.

Das DSD unterhält ein Sammelsystem für Verpackungsabfälle und führt diese nach Sortierung und Aufarbeitung den Verwertern zu. Dafür müssen die Hersteller ihre Waren mit dem Symbol „Grüner Punkt“ kennzeichnen und eine Lizenzgebühr an das DSD zahlen, die aber letztendlich vom Endverbraucher getragen wird.

3.2.2 Europäische Verpackungsrichtlinie

Nachdem in einigen europäischen Staaten nationale Regelungen für das Vermeiden und Verwerten von Verpackungen geschaffen wurden, strebte die europäische Union eine Harmonisierung an. In der Europäischen Verpackungsrichtlinie (Richtlinie 94/62/EG des Europäischen Parlaments und des Rates vom 20. Dezember 1994 über Verpackungen und Verpackungsabfälle) wurden nur Rahmenbedingungen festgelegt zur Errichtung von Rücknahme-, Sammel- und Verwertungssystemen, die von jedem Mitgliedsstaat in nationales Recht umgesetzt werden müssen. Es werden jedoch keine konkreten Vorgaben gemacht.

Die Richtlinie besagt, daß zwischen 50 und 65% der gebrauchten Verpackungen verwertet werden sollen. Die Verwertung kann sowohl energetisch (Müllverbrennung) als auch stofflich erfolgen. Der Anteil, der stofflich verwertet werden soll, liegt zwischen 25 und 45 % des gesamten Verpackungsmaterials.

Diese Quoten müssen in jedem Mitgliedsstaat (Ausnahmen: Irland, Griechenland und Portugal) spätestens 5 Jahre nach der Umsetzung in nationales Recht erfüllt werden.

Mitgliedsstaaten, die die Obergrenzen der Verwertung überschreiten wollen, dürfen ihre Ziele im Interesse eines hohen Umweltschutzniveaus weiter verfolgen, sofern dadurch der Wettbewerb im Binnenmarkt nicht verzerrt wird.

Die deutsche Umsetzung dieser Richtlinie ist das Kreislaufwirtschafts- und Abfallgesetz.

3.2.3 Kreislaufwirtschafts- und Abfallgesetz

Seit dem 7. Oktober 1996 gilt in Deutschland das Gesetz zur Förderung der Kreislaufwirtschaft und Sicherung der umweltverträglichen Beseitigung von Abfällen (Kreislaufwirtschafts- und Abfallgesetz, KrW/AbfG). Es löste das Abfallgesetz von 1986 ab. Das Gesetz überträgt das Prinzip der Produktverantwortung aus der Verpackungsverordnung auf weitere Bereiche.

Produktion und Konsum sind so zu gestalten, daß Abfälle von vornherein vermieden oder so gering wie möglich gehalten werden. Unvermeidbare Abfälle sollen einer qualitativ möglichst hochwertigen Verwertung zugeführt werden. Beseitigung steht ganz zuletzt an.

Im Gesetz werden „Abfälle zur Beseitigung“ und „Abfälle zur Verwertung“ unterschieden. Dadurch wurde die Verwertung von „Reststoffen und Wirtschaftsgütern“ erstmals gesetzlich geregelt.

3.2.4 Technische Anleitung Siedlungsabfall

Die Technische Anleitung zur Verwertung, Behandlung und sonstigen Behandlung von Siedlungsabfall (TASi) ist eine allgemeine Verwaltungsvorschrift und trat am 1. Juni 1993 in Kraft. In ihr werden Vorgaben für die Deponierung von Hausmüll, Sperrmüll, hausmüllähnlichen Gewerbeabfällen und Bauabfällen festgeschrieben. Voll zum Tragen kommt die TASi nach einer Übergangsfrist ab dem 1. Juni 2005. Kunststoffabfall wird dann in Deutschland aufgrund des hohen Organikanteils nicht mehr deponierbar sein.

Zum einen gelten ab 2005 strengere Auflagen für die Deponien selbst. Deponien müssen über eine Basisabdichtung und über Entwässerungssysteme verfügen. Da viele Deponien den Ansprüchen nicht mehr genügen werden, wird heute Deponieraum zu Dumpingpreisen angeboten, um bis zur Schließung der Deponien noch einen maximalen wirtschaftlichen Ertrag einzufahren.

Neben den Auflagen an die Deponien gelten zum anderen auch strengere Regelungen an das abzulagernde Material. Ab 2005 dürfen nur noch Siedlungsabfälle in „erdkrustenartiger Konsistenz“ abgelagert werden. Für Bodenaushub, Bauschutt und andere mineralische Abfälle gilt diese Regelung bereits ab 1. Juni 2001.

Durch inertes Material soll das Gefahrenpotential für Boden, Wasser und Luft minimiert werden. Das bedeutet, daß kein Material mit einem Organikanteil über 3% (bestimmt als Glühverlust) bzw. 1% (bestimmt als TOC, Gesamtkohlenstoff) für die Deponieklasse I oder mit einem Organikanteil von 5% (Glühverlust) bzw. 3 % (TOC) für die Deponieklasse II auf Deponien entsorgt werden darf. Obwohl in der TASI eine thermische Vorbehandlung nicht zwingend vorgeschrieben ist, kann nur sie zu den vorgeschriebenen strengen Werten führen.

Es wird jedoch diskutiert, ob eine mechanisch-biologische Vorbehandlung ebenfalls zu TASI-konformen Material führen kann und ob hierfür besondere Regeln angewendet werden müssen oder ob die TASI geändert werden muß [UBA 1999].

Dabei sollen die maximal zulässigen Glühverluste für mechanisch-biologisch vorbehandelten Siedlungsabfall bis zu 18% bzw. 30% (je nach Deponieklasse) betragen dürfen [BMU 2000], [UBA 1999].

3.2.5 Altautoverordnung und EG-Altautorichtlinie

Die seit dem 1. April 1997 gültige Altauto-Verordnung (Altauto-V) verpflichtet Besitzer von Altautos, diese bei anerkannten Annahmestellen abzugeben oder sie einem Verwerterbetrieb zu überlassen. Der Verwerter verpflichtet sich, Altautos und Restkarossen nach vorgegebenen Umweltstandards zu verwerten. In Deutschland sind jährlich 3 Millionen Kraftfahrzeuge zu entsorgen. Kraftfahrzeuge enthalten heute zwischen 10-12 Gewichtsprozent Kunststoffe (ohne Reifen).

Die EG-Altautorichtlinie besagt, daß Autohersteller ab 2006 alle Altfahrzeuge kostenlos zurücknehmen und verwerten müssen. Für Neuwagen, die nach dem 1. Januar 2001 zugelassen werden, gilt die Rücknahmepflicht schon früher. Sie wird bereits 18 Monate nach Inkrafttreten der Richtlinie wirksam (voraussichtlich 2002). Die Richtlinie enthält auch feste Recyclingquoten. Bis 2006 sollen mindestens 85 % eines Autos wiederverwertet werden. Bis 2015 sollen sogar 95 % wiederverwertbar sein.

3.3 Verbleib des in Deutschland gesammelten Kunststoffverpackungsabfalls

Insgesamt wurden 1999 über 5,5 Mio. t Verpackungen durch das DSD eingesammelt. **Tab. 3.1** zeigt die Verteilung nach Verpackungsklassen. Verpackungen aus Kunststoff machen dabei 11 % des eingesammelten Verpackungsmaterials aus.

Verwertungsquoten von über 100% kommen dadurch zustande, daß auch nicht lizenzierte Verpackungen und andere Gebrauchsgegenstände den Entsorgungswegen des DSD zugeführt wurden.

Tab. 3.1 - Entgelte und Verwertungsmengen des DSD 1999 [DSD 2000a,b]

	Lizenzgebühr*	Lizenzierte Menge , t	Verwertete Menge, t	Verwertungs- quote, %
	DM/kg			
Glas	0,15	3.080.068	2.708.585	87,9
Papier, Pappe, Karton	0,40	879.194	1.484.786	168,9
Kunststoffe	2,95	565.054	610.165	108,0
Verbunde	2,10**	591.380	390.538	66,0
Weißblech	0,56	306.804	322.314	105,1
Aluminium	1,50	42.453	37.144	87,5
Gesamt		5.464.953	5.553.532	

* Gewichtsentsgelt, abzüglich 9,5% Preissenkung auf das Gesamtlinienentsgelt für 1999 und 2000

** für Flüssigkeitskartons 1,69 DM/kg

Stand: Juli 2000 1,95583 DM = 1 €

Der in Deutschland gesammelte Kunststoffmüll aus Sammlungen des DSD belief sich 1998 auf 632.000 t. Davon wurden 271.000 t (43%) werkstofflich und 361.000 t (57%) rohstofflich verwertet [DKR 1999].

1999 wurden 610.000 t und 19.000 t aus dem Vorjahr verwertet, obwohl insgesamt nur 565.000 t Tonnen vom DSD lizenziert wurden. Damit wurde der vorgegebene Wert (60% lt. Novelle der Verpackungsverordnung) mit 108% weit übertroffen. Von der lizenzierten Menge mußten 60% werkstofflich verwertet werden, das entspricht 203.400 t. Es wurden 287.000 t werkstofflichen (46%) und 341.000 t rohstofflichen (54%) Verwertungen zugeführt. 1.000 t wurden anderweitig zu Versuchszwecken verbraucht [DKR 2000].

Zur Verwertung des Kunststoffabfalls sind thermische Verwertungen (Verbrennung) nach der Verpackungsverordnung nicht zugelassen.

Deutschland ist das einzige Land in Westeuropa, in dem Kunststoffe auch rohstofflich wiederverwertet werden. In den anderen Ländern ist die Wiederverwertung allein auf werkstoffliche Verfahren beschränkt [APME 2000].

3.4 Werkstoffliche Recyclingverfahren

Werkstoffliches Recycling bedeutet nichts anderes als einfaches Umschmelzen der Kunststoffe, wobei die Molekülstruktur der Polymere nicht verändert wird. Die Kunststoffe werden durch Extrudieren, Spritzgießen oder durch andere Preß- oder Schmelzverfahren in neue Formen gebracht, wobei auf Sortenreinheit zu achten ist, da Kunststoffe im allgemeinen nicht miteinander mischbar sind.

Neue Produkte aus Altkunststoffen sind z.B. Lärmschutzwände oder Transportpaletten. Da bei dem Umschmelzen oder der Verarbeitung im Extruder immer Gemische aus Kunststoffen verarbeitet werden, sinkt die Qualität des neuen Produktes. Kritiker sprechen dabei von „Downcycling“.

3.5 Rohstoffliche Recyclingverfahren für DSD-Kunststoffabfälle

Die 1998 rohstofflich verwertete Menge an Altkunststoffen von 361.000 t wurde in vier Verfahren eingesetzt. Für die ersten drei wurden Mischkunststoffe eingesetzt, die nach dem Abtrennen der Hohlkörperfraktion und der Folien verbleiben. Diese Mischkunststoffe werden durch mechanische Verfahren (Windsichten oder Schwimm-Sink-Verfahren) an PVC angereichert und dann agglomeriert, wodurch ein geringeres Transportvolumen erreicht wird.

Das vierte Verfahren (PARAK) benutzt ausschließlich sortenreine Fraktionen, wie z.B. die Folienfraktion, die fast ausschließlich aus PE besteht.

3.5.1 Reduktionsverfahren

Mit 162.500 t wurde 1998 der größte Teil der vom DSD gesammelten Kunststoffabfälle im Hochofenprozeß bei den Bremer Stahlwerken (früher: Klöckner) als Reduktionsmittel eingesetzt. Das Kunststoffagglomerat wird in den auf rund 2000°C erhitzten Hochofen eingeblasen und vergast schlagartig. Die entstehenden Gase wirken als Reduktionsmittel. Das Kunststoffgemisch ersetzt dabei die herkömmlichen Reduktionsmittel Kohle oder Öl [DKR 1999], [Niemöller 1995].

Das DSD bezahlt bei diesem Verfahren einen Kostenzuschuß von etwa 100 €/t für die Verwertung des Kunststoffmülls [TNO 1999].

Heute wird das Reduktionsverfahren ebenfalls in einem Stahlwerk in Eisenhüttenstadt (Ekostahl) angewendet [DSD 2000c].

3.5.2 Synthesegas- und Methanolerzeugung (SVZ-Vergasung)

110.000 t Kunststoffabfälle aus den Sammlungen des DSD wurden 1998 im Sekundärrohstoff-Verwertungszentrum Schwarze Pumpe (SVZ) vergast, um daraus Synthesegas herzustellen. Der Kunststoff wird zusammen mit anderen Abfällen und Braunkohle (Kunststoffanteil bei bis zu 85%) unter Zugabe von Sauerstoff, Wasserdampf und unter Druck auf

800 bis 1300 °C erhitzt. Das daraus entstehende Gasgemisch aus Kohlenmonoxid, Kohlendioxid, Wasserstoff und Methan wird schlagartig abgekühlt. Zu rund 60% wird daraus Methanol hergestellt, der Rest wird in elektrischen Strom umgewandelt [DKR 1999 und 2000], [Seifert & Buttke 2000].

Das Verfahren ist nicht auf Kunststoffmüll beschränkt. Organischer Abfall jeglicher Art kann eingesetzt werden. Der ursprüngliche Verwendungszweck dieses Verfahrens war die Vergasung von Braunkohle. Die Kapazität der Anlagen wird mit 410.000 t/a für feste Einsatzstoffe und 50.000 t/a für flüssige Einsatzstoffe angegeben. Der Verarbeitungszuschuß des DSD (gate fee) für diesen Prozeß liegt bei etwa 150 €/t [TNO 1999].

3.5.3 Hydrierung

87.000 t Altkunststoffe wurden 1998 in der Kohleöl-Anlage Bottrop nach dem Veba-Combi-Cracking-Verfahren (VCC) in synthetisches Öl umgewandelt.

Seit 1981 arbeitete die Kohleölanlage in Bottrop; zunächst wurde Kohle zu Naphtha und Gasöl verarbeitet. 1987 wurde die Anlage zur Verarbeitung von Vakuumrückständen aus der Erdölverarbeitung umgebaut. 1992/93 erfolgte erneut ein Umbau, indem eine Depolymerisationseinheit (Visbreaker) zum Vorcracken von Kunststoffmüll vorgeschaltet wurde. Die Anlage lief von nun an nur noch mit Kunststoffmüll aus den Sammlungen des DSD mit einer Kapazität von 80.000 t/a [TNO 1999].

Nach dem Visbreaking bei etwa 420°C erfolgt die Hydrierung bei 450°C unter Drücken von etwa 200 bar Wasserstoff. Das Produkt „Syncrude“ wird Rohöl beigemischt und durchläuft den Raffinerieprozeß [DKR 1999], [Niemann, 1995].

Zwischen der Veba und dem DSD wurde vereinbart, den Betrieb der Anlage zum 31.12.1999 zu beenden, obwohl noch Verträge bis 2003 bestanden. Es wird berichtet, daß dieser Prozeß aus wirtschaftlichen Gründen nicht mehr betreiben wird, weil er nicht mit dem Reduktionsverfahren und der Vergasung der SVZ konkurrieren konnte [DKR 2000], [TNO 1999].

Der Zuschuß des DSD lag bei diesem Verfahren bei 250 €/t [TNO 1999].

3.5.4 PARAK-Verfahren

Mit 1.500 t machte das PARAK-Verfahren (PARAK = Paraffine aus Altkunststoffen) 1998 nur einen sehr geringen Anteil am rohstofflichen Recycling aus. Hierbei handelt es sich um ein pyrolytisches Verfahren. In einem Schmelzkessel werden die Kunststoffmoleküle in einem kombinierten Spalt- und Destillationsprozeß thermisch in inerter Atmosphäre zersetzt. Die Produkte werden bei 40 mbar Druck abdestilliert.

Produkte sind zu über 50% Wachse und Paraffine. Weitere Produkte sind Ölgemische, die in Raffinerien weiterverarbeitet werden sollen. Das Verfahren wird nur auf Folien und Hohlkörper angewandt, die fast ausschließlich aus Polyethylen bestehen [Gebauer & Utzig 1997], [Gebauer 1998], [DKR 1999].

3.6 Weitere rohstoffliche Recyclingverfahren

Neben diesen zur Zeit in Deutschland angewandten Recyclingmethoden für DSD-Kunststoffabfall gibt es noch weitere Verfahren, die entweder im Versuchsstadium betrieben wurden oder bereits in anderen Ländern benutzt werden. Für PMMA werden spezielle Verfahren angewandt.

3.6.1 BASF-Thermolyse-Verfahren

Das BASF-Thermolyse-Verfahren für Altkunststoffe wurde in Ludwigshafen von Mai 1994 bis Herbst 1996 mit einer Pilotanlage von 15.000 t/a erprobt. In einer ersten Stufe wird der Kunststoff in einer Rührkesselskaskade bei etwa 350°C aufgeschmolzen und dabei gleichzeitig dehalogeniert. Anschließend wird das Gemisch in einem Röhrenspaltoven bei 450°C thermisch zersetzt. Die Produkte entsprechen nach einer Fraktionierung in der Zusammensetzung dem üblichen Naphtha und sollen in Crackern weiterverarbeitet werden [BASF 1995] [Sasse & Emig 1998].

Eine Umsetzung auf eine geplante Menge von 300.000 t/a erfolgte nicht. Zur Zeit der Errichtung der Pilotanlage ging das DSD von 750.000 t/a an Kunststoffmüll zum rohstofflichen Recycling aus. Ein Jahr später wurde dieser Wert auf 400.000 t/a stark nach unten korrigiert, so daß die Zuteilung an Kunststoffabfall für eine Anlage mit einem Durchsatz von 300.000 t/a nicht gewährleistet war. Daraufhin entschied sich die BASF AG, das Projekt ruhen zu lassen. Die Pilotanlage wurde inzwischen demontiert [TNO 1999].

Die Verarbeitungsgebühren (gate fee) wurden für eine 300.000 t/a Anlage mit 325 DM/t (160 €) angegeben. Für eine Anlage mit einem Durchsatz von nur 150.000 t/a würde die Gebühr auf 510 DM/t (250 €) steigen [TNO 1999].

3.6.2 Fuji-Prozeß

In Japan werden von Fuji Recycle Industries KK zwei Anlagen zur Erzeugung von Kraftstoffen aus Kunststoffabfällen betrieben.

Die Kunststoffe werden gewaschen und mit einem Extruder in einen Schmelzkessel eingetragen. Dort werden die Kunststoffmoleküle bei 400°C gecrackt. Anschließend werden die gasförmigen Pyrolyseprodukte mit einem Zeolith-Katalysator (ZSM 5) zu Ölen umgesetzt. Es werden Ölausbeuten von über 80% erhalten. Zwei Anlagen mit Kapazitäten von 400 t/a (seit 1988) und 5.000 t/a (seit 1992) sind in Betrieb [Sasse & Emig 1998], [Gebauer 1995].

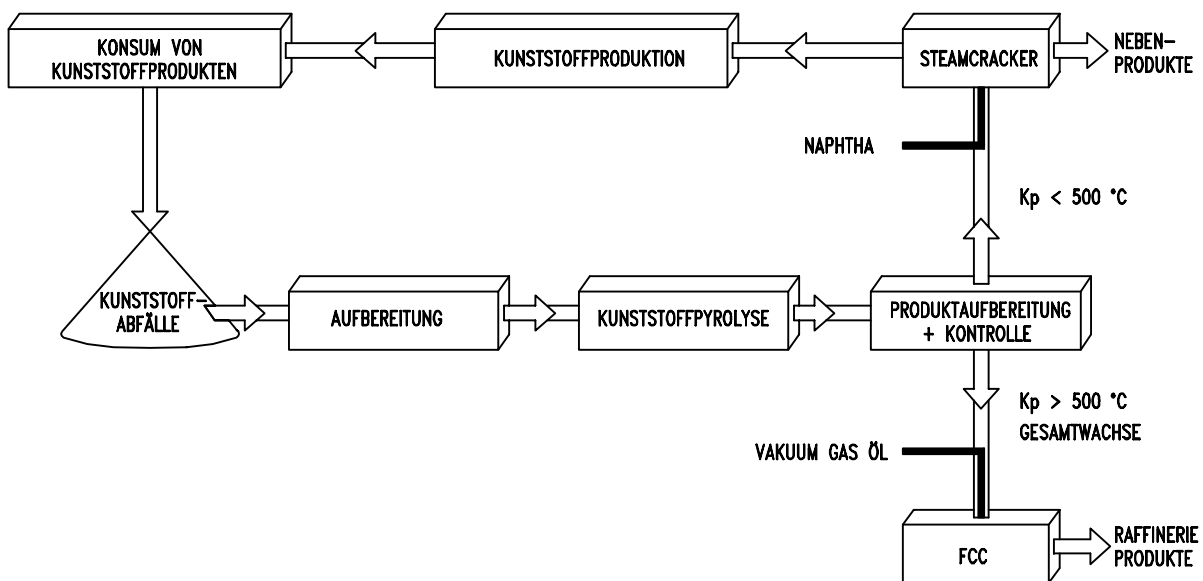
Die Verarbeitungskosten werden mit 255 \$/t angegeben [TNO 1999].

3.6.3 BP-Verfahren

Das BP-Verfahren ist eine Variante des Hamburger Wirbelschichtverfahrens (siehe Abschnitt 3.10). Gebrauchte Altkunststoffe werden in einer indirekt beheizten Wirbelschicht bei

Temperaturen von etwa 500°C gespalten. Die Pyrolyseprodukte sollen als Co-Feed für Steamcracker und für katalytische Cracker dienen. Die Produktfraktion im Siedebereich unter 500°C kann zusammen mit herkömmlichen Naphtha im Steamcracker eingesetzt werden. Die Produktfraktion mit Siedepunkten oberhalb von 500°C soll in katalytischen Crackern (FCC-Prozeß) weiterverarbeitet werden. Die Gasfraktion wird zum Betrieb der Anlage als Brennergas genutzt. Das Verfahrenskonzept wird in **Abb. 3.4** vorgestellt [BP 1996a], [Kastner 1998], [Williams & Williams 1999].

Abb. 3.4 - Das BP Verfahren – Verfahrenskonzept [Kastner 1998]



In Grangemouth (Schottland) wird von einem Konsortium aus BP, Fina, DSM, EniChem und Elf-Atochem und der APME (Association of Plastic Manufactureres in Europe) eine Pilotanlage mit einem Durchsatz von 50 kg/h betrieben, die 1994 ihren Betrieb aufnahm [BP 1996b].

Die Errichtung einer Anlage nach diesem Verfahren mit einer Kapazität von 25.000 t/a in Westeuropa würde zwischen 15 bis 20 Millionen £ kosten. Durch Verrechnen mit den Betriebskosten und dem Produkterlös wäre eine Subventionierung (gate fee) von £172 (etwa 250 €) pro Tonne Kunststoffmüll notwendig. Für eine Anlage mit 50.000 t/a würde dieser Betrag auf £100 je Tonne (etwa 150 €) sinken. Für diese Beträge werden Ungenauigkeiten von +/- 30% angenommen [TNO 1999].

3.6.4 Metallbadverfahren und Degradative Extrusion für PMMA

Die Wiedergewinnung von MMA aus PMMA durch pyrolytische Verfahren ist besonders interessant, weil hohe Monomerausbeuten erzielt werden. Zudem ist der Preis des zurückgewonnenen Monomers mit 1,56 \$/kg (Stand 1993) sehr hoch [Kirk-Othmer 1995].

Neben der PMMA-Pyrolyse in der Wirbelschicht (Abschn. 3.10 und Kap. 6) wurden auch andere Verfahren erprobt.

Ein Depolymerisationsreaktor besteht aus einem beheizten Metallbad aus Zinn (Schmp. 232°C) oder Blei (Schmp. 327°C). Das granuliert Alt-PMMA wird in das Metallbad eingetragen. Durch Einhalten bestimmter Rührbedingungen wird für optimalen Wärmeübergang gesorgt. Anbackungen von Feststoffen verschlechtern den Wärmeübergang im Metallbad und führen zu Ausbeuteverlusten. Außerdem sind dadurch Reinigungsmaßnahmen notwendig, die einen kontinuierlichen Prozeß nur bedingt zulassen. Das zurückgewonnene Roh-MMA muß durch destillative Verfahren weiter aufgearbeitet werden [Brand 1995].

Ein weiterer Nachteil dieses Verfahrens ist die Bildung von metallorganischen Verbindungen, die sich auch im Rohprodukt wiederfinden. Von der Degussa AG (heute: Degussa-Hüls AG) wurde dieses Verfahren zur Monomerrückgewinnung aus Acrylatglas betrieben [Sasse & Emig 1998].

Ein weiteres spezielles Verfahren ist die degradative Extrusion in einem Doppelschneckenextruder. Durch thermische und mechanische Energiezufuhr wird das Polymer PMMA aufgeheizt und zersetzt. Die Pyrolyseprodukte werden in einer Auffangvorrichtung kondensiert. Es werden Temperaturen von 380 - 400° angewendet; der Durchsatz beträgt 5 kg h⁻¹ und die Monomerausbeute liegt zwischen 87-98% [Michaeli & Breyer 1997]. Eine technische Anwendung dieses Verfahrens ist für PMMA bisher nicht bekannt.

Extruder oder Extruderkaskaden werden auch zur Dehydrochlorierung von gemischten Kunststofffraktionen und sogar zur Pyrolyse von Mischkunststoff eingesetzt. Eine Pilotanlage zur Dehydrochlorierung wurde mit einem Durchsatz von 400 kg h⁻¹ erprobt, um eine Kunststoffmischung für den Hochofenprozeß an Chlor abzureichern [Menges & Lackner 1995].

3.7 Erdöl und Erdölverarbeitung

Erdöl ist weltweit nicht nur der wichtigste Energieträger, sondern auch Hauptrohstoffquelle für die chemische Industrie. Erdöl ist im Laufe der Erdgeschichte unter anaeroben Fäulnisbedingungen und unter Druck- und Temperatureinwirkungen aus Kohlenhydraten, Eiweißstoffen und Fetten von Kleinpflanzen und Kleintieren hervorgegangen. Es besteht aus einem Gemisch verschiedener Kohlenwasserstoffe, gehört zu den natürlichen, fossilen Brennstoffen und ist hellgelb bis fast schwarz gefärbt. Die Dichte liegt zwischen 0,65 und 1,02 t/m³ meist aber zwischen 0,82 und 0,94 t/m³. Analysen ergeben bei den meisten Rohölen eine Elementarzusammensetzung von 85-90% Kohlenstoff, 10-14% Wasserstoff, 0-1,5% Sauerstoff, 0,1-3% (max. 7%) Schwefel und 0,1-0,5% (max. 2%) Stickstoff. Daneben sind auch Spuren andere Elemente vorhanden [Römpp 1996-99].

Obwohl Erdöl schon seit dem Mittelalter vom Menschen gekannt und sporadisch verwendet wurde, begannen die ersten kommerziellen Förderungen erst um 1850 in Rußland, Rumänien und den USA. Das Öl wurde in kleinen Raffinerien destilliert.

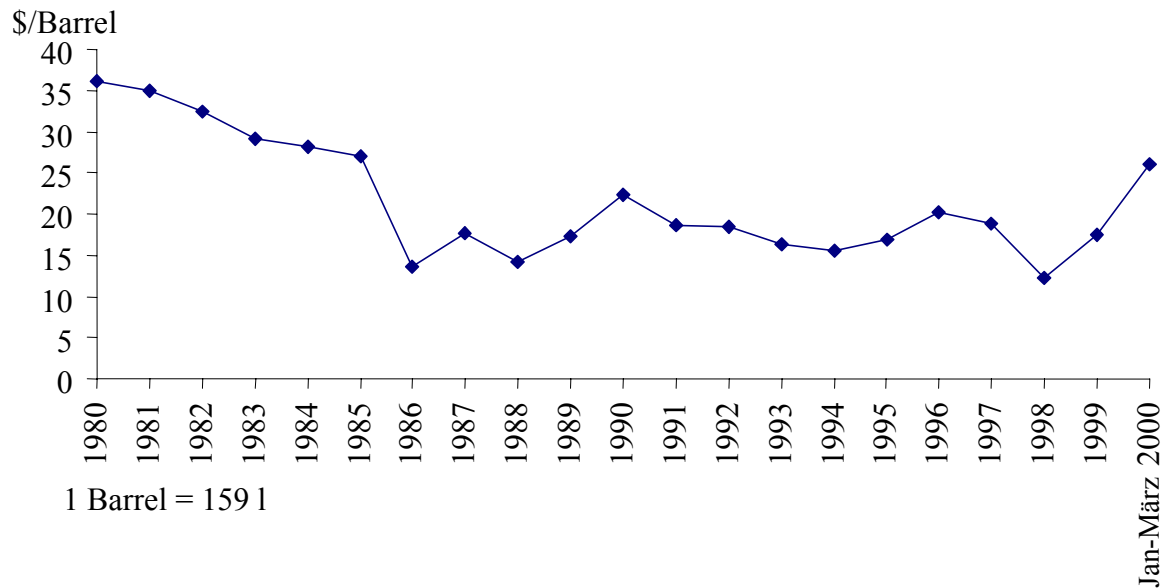
Mit dem 20. Jahrhundert verschob sich die Nachfrage im Produktspektrum. Lampenöl war nach Einführung der Elektrizität weniger und Benzin mit der Einführung der Verbrennungsmotoren mehr gefragt. Die ersten thermischen Crackprozesse wurden entwickelt. In den dreißiger Jahren des vergangenen Jahrhunderts wurden katalytische Prozesse eingeführt, die die Qualität des Kraftstoffs erhöhten und bei niedrigeren Temperaturen arbeiteten [Irion & Neuwirth 1991].

3.7.1 Preise und Förderung

Der Preis des Rohöls und damit auch seiner Folgeprodukte ist starken Schwankungen auf dem Weltmarkt unterworfen. Da Rohöl in US\$ gehandelt wird, kommen noch etwaige Währungsschwankungen hinzu. In den letzten 20 Jahren betrug der Rohölpreis zwischen fast 40 \$/Barrel (1980) und nur 10 \$/Barrel (Februar 1999, **Abb. 3.5**). Dabei unterscheiden sich die Preise auch nach Ölqualität.

Die Weltrohölförderung nimmt stetig zu. Seit 1993 hat sie sich um 10% erhöht (**Tab. 3.2**). Weltweit werden jährlich etwa 3,4 Mrd. t Rohöl gefördert. Etwa 1 Mrd. t/a kommen aus dem Nahen Osten, dem wichtigsten Fördergebiet. In Europa sind die Hauptförderländer Norwegen und Großbritannien, die zu gleichen Teilen zusammen fast 90% der europäischen Ölförderung (ohne GUS-Länder) leisten. Der Anteil der anderen europäischen Länder ist sehr gering. Deutschland ist fast ausschließlich auf den Import angewiesen; die eigene Förderung ist zu vernachlässigen.

Abb. 3.5 - Weltmarktpreise für Rohöl [MVW 2000]
(OPEC-Basket, Durchschnittswerte ausgewählter OPEC-Rohöle)



Tab. 3.2 -Rohölförderung ausgewählter Länder in Mio. t/a [MWV 2000]

	1993	1994	1995	1996	1997	1998	1999
Argentinien	31,6	35,1	38,1	41,6	44,1	44,9	42,9
Deutschland	3,1	2,9	2,9	2,9	2,8	2,9	2,7
Europa (ohne GUS)	256,6	299,8	311,2	327,6	327,8	325,1	328,6
Welt	3183,0	3225,2	3272,0	3371,5	3469,8	3519,0	3439,8

Im Norden Argentiniens gibt es im Vergleich zu Deutschland zwar große, weltweit betrachtet jedoch nur unbedeutende Ölvorkommen. Das Öl ist zudem sehr aliphatisch und enthält nur wenige aromatische Bestandteile. Otto-Kraftstoff, welcher aus ihm destilliert wird, hat nur eine Oktanzahl von etwa 60 ROZ, was unserem Vorkriegsbenzin entspricht (s. Kapitel 7 der vorliegenden Arbeit) [Quimica Nova 1999].

3.7.2 Verarbeitung und Verwendung

Der Ausstoß moderner Raffinerien kann dem Bedarf und der Marktsituation gut angepaßt werden.

In einer atmosphärischen Destillation wird das Rohöl zunächst bis etwa 350°C fraktioniert. Der Rückstand wird in einer Vakuumdestillation bei 50 mbar weiter destilliert. Der maximale Siedpunkt eines Vakuumöls würde 550°C bei atmosphärischem Druck entsprechen [Irion & Neuwirth 1991].

Die Bezeichnungen und Siedebereiche für die Fraktionen sind fließend und zum Teil auch widersprüchlich.

Naphtha ist ein Benzingemisch als Rohstoffquelle für die chemische Industrie. Als Naphtha werden beispielsweise sowohl Fraktionen von 30-180°C als auch von 100-200°C oder sogar noch höhersiedende Fraktionen bezeichnet [Römpp 1996-99].

Folgende Produktfraktionen werden bei der atmosphärischen Destillation erhalten [Beyer & Walter 1991]. Darüber hinaus gibt es noch spezielle Bezeichnungen für kleinere Siedebereiche:

< 200°C	Benzine (Leicht-, Mittel- und Schwerbenzine)
175-350°C	Mitteldestillate (Petroleum und Gasöl, Diesel)
> 350°C	Atmosphärischer Rückstand (schweres Heizöl)

Da die Produktfraktionen, so wie sie bei den Destillation erhalten werden, nicht den Marktbedürfnissen entsprechen, werden durch Crackprozesse die höhersiedenden Fraktionen in die stärker nachgefragten Bestandteile umgesetzt.

Man unterscheidet zwischen thermischen und katalytischen Crackverfahren sowie dem Hydrocracken.

Beim thermischen Cracken wurde das Einsatzmaterial bei 400-500°C oder noch höheren Temperaturen bei Drücken von 1 bar (Dampfphase) bis zu 85 bar (Flüssigphase) gecrackt. Dieses Verfahren wurde erstmals 1913 in den USA zur Spaltung von Mitteldestillaten und Rückständen angewendet [Beyer & Walter 1991]. Heute finden rein thermische Verfahren kaum noch Anwendung zur Benzinherstellung.

Eine spezielle Anwendung für ein thermisches Crackverfahren ist der Steamcracker. In ihm wird Naphtha unter Zuspeisung von Wasserdampf in einen Röhrenofen hinein verdampft. Dort wird das Gasgemisch weiter erhitzt (auf etwa 1000°C) und gecrackt. Zielprodukte sind gasförmige Olefine für die Kunststoffproduktion und Leichtbenzin. Durch Auskondensieren der Produkte kann das Benzin leicht mit Phasentrennung vom Wasser abgetrennt werden.

Auch das Visbreaking (mildes Cracken von Vakuumrückstand zu Mitteldestillaten) und das Coking (Umwandlung von Vakuumrückstand zu Petrolkoks und leichten Kohlenwasserstoffen) sind rein thermische Verfahren [MWV 1999].

Katalytische Crackverfahren wurden 1936 mit dem Houdry-Verfahren eingeführt. In der Dampfphase wurden die Öle mit Katalysatoren auf Basis von SiO_2 und Al_2O_3 auf etwa 500°C erhitzt. Zunächst war nur ein diskontinuierlicher Betrieb möglich, da der Katalysator regeneriert werden mußte. Im FCC-Prozeß (fluid catalytic cracking) wird der hochsiedende Ölrückstand in einer zirkulierenden Wirbelschicht aus pulverförmigem Katalysatoren (Zeolithe) erhitzt und zu Benzin umgewandelt. Der berußte Katalysator wird mit dem Produkt ausgetragen, in einem Zyklon von den noch gasförmigen Produkten getrennt und in einem zweiten Reaktor durch Abbrennen mit Luft regeneriert, bevor er erneut in den ersten Reaktor gelangt.

Beim Hydrocracking wird der hochsiedende Rückstand in einer Wasserstoffatmosphäre bei 80 bis 150 bar auf 400°C erhitzt. Dabei überlagern sich Crackprozesse und Hydrierungen. Benzin hoher Qualität wird erhalten. Bei der Hydrierung wird der Schwefelanteil im Öl fast vollständig in Schwefelwasserstoff überführt. Auch wasserstoffarme, höherkondensierte Aromaten können zu Benzinen verarbeitet werden („H-in“).

Daneben gibt es noch verschiedene Konversionsprozesse, die zwar nicht die Siedepunkte der Ölfractionen verändern, dafür aber deren chemische Zusammensetzung. Ein Beispiel für diese Prozesse ist das Catalytic Reforming, bei dem Benzin mit geringer Oktanzahl in höherwertigen Kraftstoff verarbeitet wird [Irion & Neuwirth 1991].

3.8 Pyrolyse

Die thermische Zersetzung unter Luftausschluß oder Sauerstoffunterschuß wird als Pyrolyse bezeichnet. Durch Zuführen von thermischer Energie werden dabei chemische Bindungen aufgebrochen, so daß kleinere Moleküle entstehen. Im Gegensatz zur Verbrennung erfolgt aber kein vollständiger Abbau; ein Teil der ursprünglichen Molekülstruktur bleibt erhalten.

Da bei hohen Temperaturen alle organischen Verbindungen thermodynamisch instabil sind, würden diese in die Elemente Kohlenstoff, Wasserstoff und in Kohlenoxide zerfallen, wenn nicht die Verweilzeit begrenzt würde (kinetische Kontrolle).

Je nach Reaktionstemperatur unterscheidet man Tieftemperaturpyrolyse (auch Schwelung genannt, bis 500°C), Mitteltemperaturpyrolyse (500-800°C) und Hochtemperaturpyrolyse (über 800°C).

Mit steigender Pyrolysetemperatur sind folgende Prozesse zu beobachten [Thomé-Kozmiensky 1995]:

100 - 200°C Trocknung, Entwässerung

250°C Desoxidation, Desulfurierung, Abspaltung von Konstitutionswasser und Kohlendioxid aus Verbindungen, Depolymerisation, Beginn der Abspaltung von Schwefelwasserstoff

340°C Bindungsspaltung von Aliphaten, Beginn der Entwicklung von Methan und anderer aliphatischer Kohlenwasserstoffe

380°C Anreicherung des Schwelguts mit Kohlenstoff

400°C Spaltung von Kohlenstoff-Sauerstoff- und Kohlenstoff-Stickstoffbindungen

400 - 600°C Umwandlung von Bitumenstoffen zu Teeren und Schweröl

600°C Cracken von bitumenartigen Verbindungen zu thermodynamisch stabileren Verbindungen (Gase, kurzkettige Aliphaten)

> 600°C Aromatenbildung nach folgendem Schema:

- Dimerisation von Olefinen (Ethen)
- Wasserstoffabspaltung zu Butadien
- Dien-Reaktion mit Ethen zu Cyclohexen
- thermische Aromatisierung von cyclischen Verbindungen (Dehydrierung)

Die Bindungsenergien, die bei der Pyrolyse überwunden werden müssen, liegen üblicherweise im Bereich von 330 bis 380 kJ/mol für C-C-Einfachbindungen. Bei C-H-Bindungen liegen die Werte um 40-60 kJ/mol höher.

3.8.1 Pyrolysemechanismen

Der Mechanismus der Spaltung von Paraffinen (und somit auch von Polyolefinen) verläuft über radikalische Zwischenstufen nach einem freien Radikalkettenmechanismus („free-radical-mechanism“) [Rice & Herzfeld 1934]. Später wurden Ergänzungen im Mechanismus

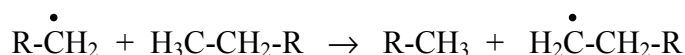
eingeführt, die auch Radikalisomerisierungen berücksichtigten [Rice und Kossiakoff 1943]. Dadurch wurde auch die Pyrolyse von höheren Alkanen beschrieben. Der Mechanismus wird als Rice-Herzfeld- bzw. Rice-Kossiakoff-Mechanismus bezeichnet.

Wie alle Radikalkettenmechanismen verläuft die Pyrolyse von Alkanen über drei Reaktionsschritte: Startreaktion, Kettenfortpflanzung und Kettenabbruch.

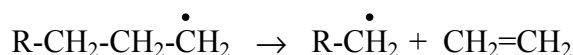
Die Radikalreaktionen werden durch eine zufällige homolytische Spaltungen (random scissions) initiiert. Dieser Reaktionsschritt ist endotherm.



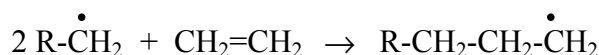
Die Kettenfortpflanzung erfolgt entweder durch Wasserstoffabstraktion unter Bildung eines gesättigten Moleküls und eines neuen Radikals



oder durch Spaltung der C-C-Bindung in β -Stellung zur Radikalposition unter Bildung eines Olefins sowie eines neuen Radikals:

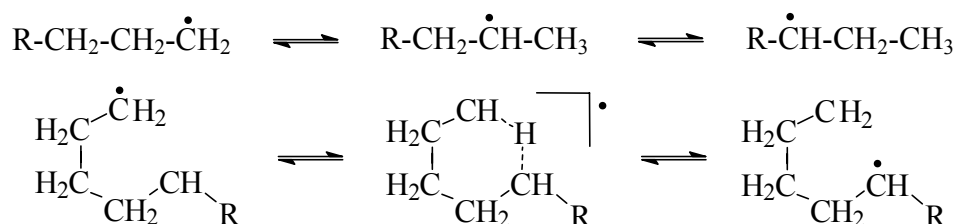


Die Addition eines Radikals an ein Olefin ist auch möglich:

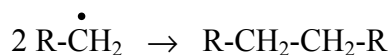


Die Erweiterung durch Rice und Kossiakoff schließt auch Radikalisomerisierungen ein:

Dabei sind Isomerisierungen (intramolekulare Wasserstoffübertragungen) über cyclische Übergangszustände bevorzugt:

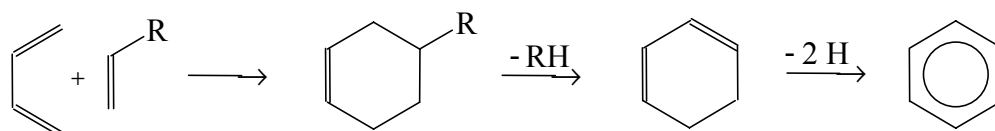


Der Abbruch der Radikalreaktion erfolgt über eine Rekombination zweier Radikale unter Bildung eines gesättigten Moleküls oder durch Disproportionierung zweier Radikale zu einem Alken und einer gesättigten Verbindung:



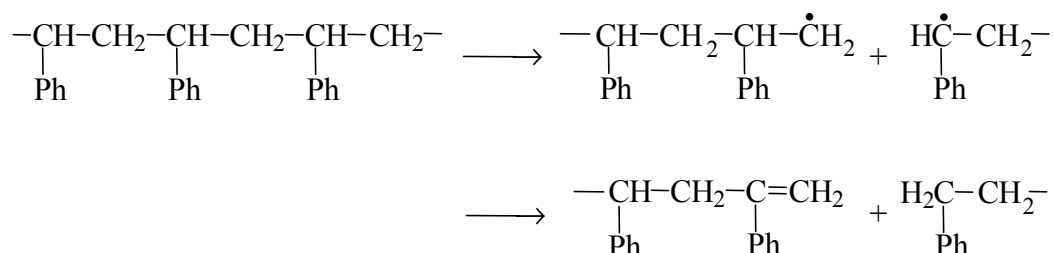
Neben diesem Radikalkettenmechanismus treten noch Sekundärreaktionen auf, die u.a. für Cyclisierungen und die Bildung von Aromaten verantwortlich sind. Die Sekundärreaktionen müssen nicht über radikalische Mechanismen erfolgen.

Die Bildung von Benzol wird durch eine Diels-Alder-Reaktion eingeleitet, nach der Aromatisierung erfolgt [Wheeler & Laurence 1930], [Sakai 1983].

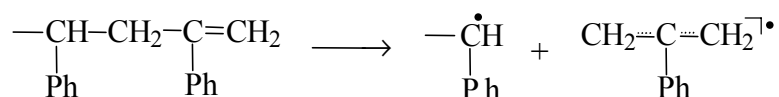


Die Pyrolysemechanismen von PS und PMMA verlaufen ebenfalls über Radikalmechanismen. Sobald die ursprüngliche Polymerkette einmal aufgebrochen ist, tritt aber ein Reißverschlußmechanismus (Unzip-Mechanismus) an der radikalischen Polymerkette in Aktion, der für die hohe Monomerausbeute verantwortlich ist.

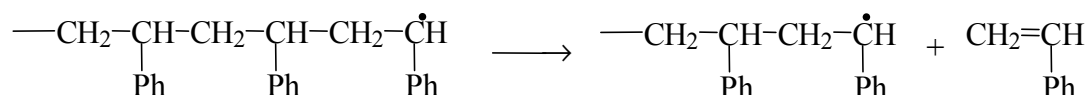
Bei PS zerfällt das Makromolekül nach einer homolytischen Spaltung in zwei Radikale, die entweder sofort wieder miteinander rekombinieren (cage effect) oder sich in einen gesättigten und einen ungesättigten Teil umlagern [Cameron 1967].



Der Teil mit dem ungesättigten Kettenende zerfällt in ein resonanzstabilisiertes Radikal, das wegdiffundieren kann, und ein sekundäres Makroradikal [Grassie & Kerr 1957], [Costa et al. 1982].



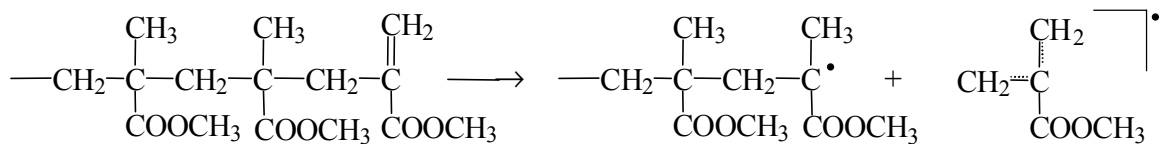
Von diesem sekundären Makroradikal spaltet sich Styrol in einem Reißverschlußmechanismus ab, wobei die β -Bindung zum Radikal gespalten wird (β -Spaltung). Dabei entsteht wiederum ein sekundäres Makroradikal, das erneut Styrol abspalten kann.



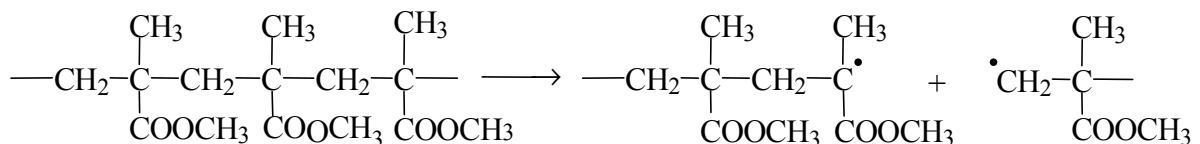
Durch verschiedene Wasserstoffverschiebungen zu tertiären, stabileren Radikalen werden aber auch Nebenprodukte gebildet, auf die hier nicht weiter eingegangen werden soll. Diese sind von Mertinkat zusammenfassend dargestellt worden [Mertinkat 1999].

Beim PMMA kann die Initiierung auf zwei Wegen erfolgen [Morrow & Rae 1987] [Buekens et al. 1989]. Zum einen können die ungesättigten Kettenenden gespalten werden, wenn diese bei der Herstellung nicht abgesättigt wurden. Diese Initiierung erfolgt bereits ab 220°C [Buekens et al. 1989]. Bis zu Temperaturen von 280 °C tritt aber auch erneute Polymerisation des gebildeten MMA ein [Brand 1995].

Grund für die leichte Depolymerisation vom ungesättigten Kettenende ist, daß die zu spaltende Bindung schwach ist; bei der Spaltung entsteht ein resonanzstabilisiertes, flüchtiges Radikal. Eine direkte Rekombination ist daher erschwert.

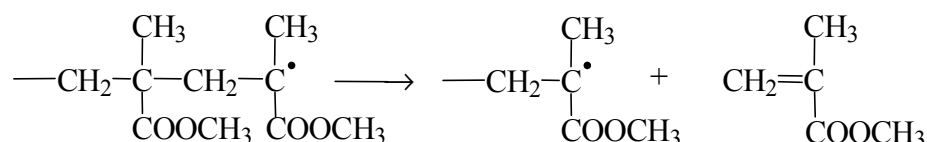


Zweitens kann bei etwas höheren Temperaturen eine homolytische Spaltung der Polymerkette erfolgen, wobei ein tertiäres und ein primäres Makroradikal entstehen [Kashiwagi & Inabi 1989], [Chiantore et al. 1989]. Die Temperatur, bei der die Spaltung einsetzt, liegt bei 270°C [Buekens et al. 1989]; es werden aber auch Starttemperaturen von über 300°C angegeben [MacCallum 1965]. Es wird ebenfalls eine Abspaltung der Carboxylgruppe diskutiert [Manring 1991].



Das dabei entstehende primäre Makroradikal lagert sich in mehreren Schritten unter Abspaltung kleinerer Moleküle ebenfalls in ein tertiäres Makroradikal um, so daß der anschließende Unzip-Mechanismus an beiden Seiten der Kettenbruchstelle erfolgen kann [Kashiwagi & Inabi 1989], [Manring 1991].

Von den bei den Startreaktionen gebildeten tertiären Makroradikalen geht dann die Unzip-Reaktion aus, bis der Radikalkettenmechanismus durch Rekombination oder Disproportionierung beendet wird. Bei jedem Reaktionsschritt wird ein Monomermolekül MMA frei.



Im Gegensatz zu PS werden bei der Pyrolyse höhere Ausbeuten erreicht, weil sich das an der Unzip-Reaktion beteiligte tertiäre Makroradikal nicht unter Wasserstoffverschiebungen umlagert. Bei der Pyrolyse von PS hingegen kann sich das sekundäre Makroradikal leicht in stabilere, tertiäre Radikale umlagern, wodurch Nebenprodukte gebildet werden, die die Ausbeute am Monomer Styrol senken.

3.8.2 Wechselwirkung von Kunststoffen bei der Pyrolyse

Es ist bekannt, daß Kunststoffmischungen andere Pyrolyseprodukte ergeben können, als durch Aufsummieren der Pyrolyseprodukte bei der Pyrolyse der reinen Kunststoffen zu erwarten wären.

Koo, Kim & Seo untersuchten das Pyrolyseverhalten von Mischungen (20-40 g) aus PE und PS (in Verhältnissen von 1:1 und 1:4) in einer Quarzretorte, die mit $48^\circ\text{C min}^{-1}$ auf Endtemperatur (500, 600 und 700°C) aufgeheizt wurde [Koo, Kim & Seo 1991]. Dabei wurde festgestellt, daß die PE-Pyrolyse beschleunigt wird, wenn Polystyrol in der Mischung enthalten war. Die maximale Produktion an Ölen oder Gasen erfolgte bei dem Polymermischungen schneller und somit auch bei tieferen Temperaturen als bei purem PE. Die Autoren erkennen einen Verstärkungseffekt des PS auf die Pyrolyse von PE [Koo, Kim & Seo 1991].

Ähnliche Experimente von Williams und Williams mit Zweistoffmischungen aus jeweils HDPE, LDPE, PP, PVC oder PET zusammen mit der gleichen Menge an PS führten zu ähnlichen Ergebnissen. Sowohl die ungemischten Polymere als auch Mischungen der beiden zu untersuchenden Polymere (max. 3 g) wurden in einem mit Stickstoff gespülten Festbett-Reaktor (200cm^3) mit $25^\circ\text{C min}^{-1}$ auf Endtemperatur (700°C) aufgeheizt.

Aus den Experimenten mit den reinen, unvermischten Polymeren wurden Vorhersagen für die Pyrolyseprodukte der Mischungen gemacht. Diese weichen z.T. stark von den Ergebnissen und Werten der realen Pyrolyseprodukte aus Polymermischungen ab (**Tab. 3.3**).

Warum einzig bei den Messungen mit Polymermischungen 100% der eingesetzten Polymermasse in den Produktfraktionen wiedergefunden wurde und ob eine Normierung auf diesen Wert stattfand, bleibt unklar.

Tab. 3.3 - Pyrolyse von Kunststoffmischungen im Festbettreaktor (Ergebnisse in m%)
[Williams & Williams 1999a]

a.) reine Polymere		HDPE	LDPE	PP	PVC	PET	PS
	Gase	18,0	15,1	15,3	2,5	38,7	3,4
	Öle/Wachse	79,7	84,3	84,4	31,7	41,3	83,8
	Ruß	0,0	0,0	0,2	13,8	15,6	3,5
	HCl	0,0	0,0	0,0	52,9	0,0	0,0
	Summe	97,7	99,4	99,9	100,9	95,6	90,7
b.) Polymermischungen (1:1)		HDPE/PS	LDPE/PS	PP/PS	PVC/PS	PET/PS	
	Gase	31,5	33,8	16,0	13,8	25,5	
	Öle/Wachse	67,3	64,0	83,6	49,5	64,0	
	Ruß	1,2	2,2	0,4	12,7	10,5	
	HCl	0,0	0,0	0,0	24,0	0,0	
	Summe	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	
c.) Vorhersagen aus den Werten von a.)		HDPE/PS	LDPE/PS	PP/PS	PVC/PS	PET/PS	
	Gase	10,7	9,3	9,4	3,0	21,1	
	Öle/Wachse	81,7	84,1	84,1	57,8	62,6	
	Ruß	1,8	1,8	1,9	8,7	9,6	
	HCl	0,0	0,0	0,0	26,5	0,0	
	Summe	94,2	95,2	95,4	96,0	93,3	

Der Anteil der Gasfraktion bei der Pyrolyse von Kunststoffmischungen aus Polystyrol mit den Polyolefinen LDPE, HDPE und PP wurde gegenüber der Pyrolyse der individuellen Kunststoffe verdoppelt bis verdreifacht. Die Bildung von Alkenen in den Gasfraktionen war besonders bevorzugt.

Bei der Analyse der Produktfraktionen wurde festgestellt, daß sich die Molekulargewichtsverteilungen der Öl/Wachsfraktionen in Mischungen mit PS zu kleineren Molgewichten hin verschieben. Bei den Polyolefinen wurden ohne PS Molmassen zwischen 60 und 1500 g mol⁻¹ gefunden. In Mischungen mit Polystyrol lagen die höchsten Molekulargewichte bei nur 600 g mol⁻¹ [Williams & Williams 1999a und 1999b].

Bei Experimenten zur gestuften Pyrolyse in einer Kaskade aus drei hintereinandergeschalteten Kugelreaktoren (max. 3 kg Durchsatz, 1. Stufe 330°C Enthologenierung, 2. Stufe 380°C Monomerrückgewinnung, 3. Stufe 440°C Spaltung von Polyolefinen, mittlere Polymerverweilzeit in jedem Reaktor: 26 min) fiel auf, daß sich Mischungen von Polyethylen mit PS bei der Pyrolyse anders verhalten, als aufgrund der Experimente mit ungemischten, reinen Polymeren zu erwarten gewesen wäre. Die kinetischen Parameter der Einzelkomponenten konnten die Pyrolyse von Polymermischungen nicht beschreiben [Bockhorn et al. 1998 und 1999].

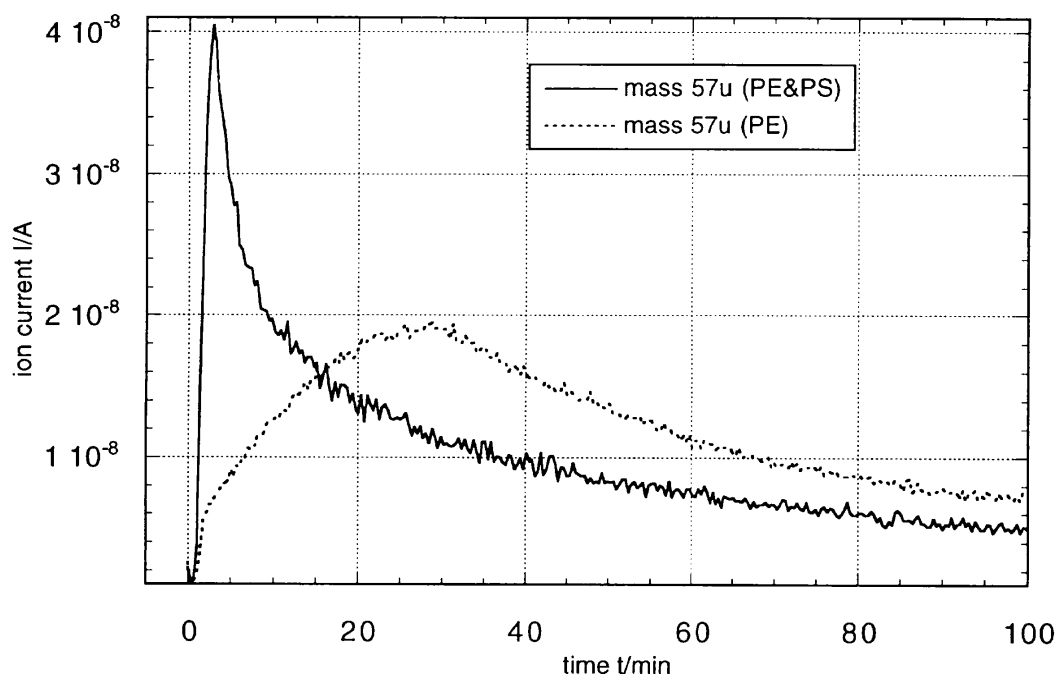
Bei Experimenten mit PE/PS-Mischungen wird mehr Ethylbenzol gebildet als bei Versuchen mit purem PS. Zudem entstehen aus PE mehr olefinische Verbindungen als bei Versuchen mit

reinem PE. Die Autoren erklären dies mit einem intermolekularen Wasserstofftransfer von der PE-Kette auf die PS-Kette während der Pyrolyse [Bockhorn et al. 1998].

Um diese Wechselwirkung der Polymere bei der Pyrolyse zu erklären, wurden weitere Experimente durchgeführt. Mischungen und Blends von 30 mg aus PE und PS (50:50, 80:20 und 20:80) wurden in inerter Atmosphäre in einem isothermalen Pyrolyseofen (410 - 450°C) eingebracht. Die Produktentwicklung wurde mit einem Online-Massenspektrometer verfolgt. Bei PS/PE-Mischungen erfolgt die Detektion des Massenpeaks $m/z = 57$ schlagartig und fällt mit der Reaktionszeit ab. Bei reinem PE steigt die Zählrate des Signals $m/z = 57$ langsam an, erreicht ein Maximum und fällt dann ab. Das Signal $m/z = 57$ ist charakteristisch für aliphatische Alkane und Alkene und zeigt somit den Pyrolyseumsatz von PE an (**Abb. 3.6**). Der Umsatz von PE bei der Pyrolyse ist beim Vorhandensein von PS also stark beschleunigt. Auch hier war der Anteil der Olefine an den detektierten Produkten höher als bei der Pyrolyse von reinem PE. Der Anteil an Ethylbenzol lag höher als bei reinem PS. Zahlenwerte werden jedoch nicht genannt.

Die Autoren schließen mit den Folgerungen, daß die radikalische PS-Zersetzung das Polyethylen mit Radikalen für dessen eigene Zersetzung versorgt. Durch diesen Umstand wird die scheinbare Aktivierungsenergie für die Depolymerisation von PE um etwa 90 kJ mol⁻¹ (von ursprünglich 356 kJ mol⁻¹) gesenkt. Zusätzlich kommt während der Pyrolyse auch ein produktverändernder Wasserstofftransfer auf das Styrol bzw. Polystyrol zum Tragen [Bockhorn et al. 1999].

Abb. 3.6 -Beginn der Depolymerisation von Polyethylen bei Abwesenheit und in Gegenwart von Polystyrol, dargestellt durch den Massenpeak $m/z = 57$ der Online-Massenspektrometrie [Bockhorn et al. 1999]



Allen diesen Verfahren ist gemeinsam, daß die Polymere in Schmelze und mit hohen Verweilzeiten pyrolysiert wurden, so daß die Polymere über größere Zeiträume miteinander wechselwirken können.

Bei der Wirbelschichtpyrolyse gab es bisher noch keine Untersuchungen über die Wechselwirkung von Kunststoffen. Sowohl bei der Wirbelschichtpyrolyse als auch bei Pyro-GC/MS-Experimenten erfolgt eine schlagartige Erhitzung auf die vorgesehene Pyrolysetemperatur. Außerdem werden die Produkte schnell abgeführt.

Im Rahmen der Versuche von Kastner zur Erzeugung von Crackerfeed (BP-Verfahren) wurden mit Mischungen aus PE, PP und PS Abweichungen der Pyrolyseprodukte gegenüber der Addition der Pyrolyseprodukte der Einzelkomponenten beobachtet. Die Ursachen wurden nicht näher untersucht. Die Abweichungen könnten aber auch auf apparative Einflüsse zurückzuführen sein, da die Pyrolyseapparatur zwischen den Versuchen modifiziert wurde. Außerdem war das Einhalten von konstanten Prozeßtemperaturen schwierig, da der Reaktor mit einer Propanfeuerung beheizt wurde, die ständig nachreguliert werden mußte und zu Temperaturschwankungen führte [Kastner 1998].

3.9 Wirbelschichten

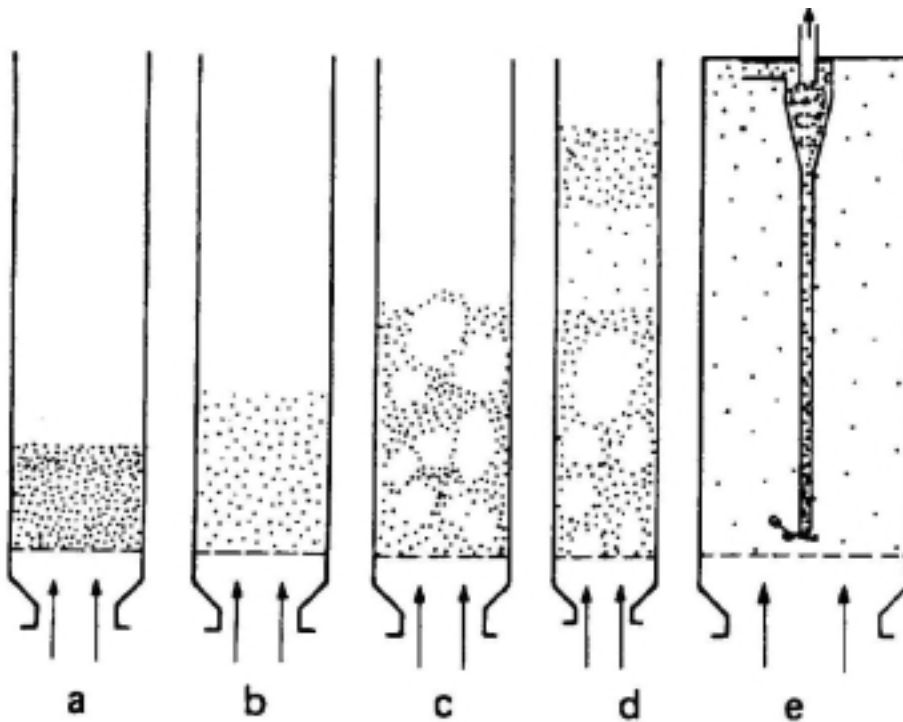
In der Wirbelschicht (auch Fließbett) wird eine Schüttung feinkörniger Teilchen durch ein aufwärtsströmendes Fluid (Gas bzw. Flüssigkeit) so weit aufgelockert oder getragen, daß die Feststoffschicht als Ganzes flüssigkeitsähnliches Verhalten zeigt [Wirth 1991].

Mit zunehmender Strömungsgeschwindigkeit des Fluids werden folgende Zustände durchlaufen. Bis zum Wirbelpunkt (Strömungsgeschwindigkeit zur Minimalfluidisation) bleibt die Schüttschicht bestehen, ohne daß es zu einer Bewegung der Feststoffpartikeln kommt.

Wird der Wirbelpunkt überschritten, so entsteht das Wirbelbett. Der Druckverlust über die Wirbelschicht ist jetzt im Idealfall unabhängig von der Strömungsgeschwindigkeit.

Bei höheren Strömungsgeschwindigkeiten kommt es erst zur brodelnden und dann, besonders bei schlanken Apparaturen, zur stoßenden Wirbelschicht. Bei noch höherem Volumenstrom erfolgt Feststoffaustrag, wenn dieser nicht durch apparative Maßnahmen (z.B. zirkulierende Wirbelschicht) verhindert wird (**Abb. 3.7**).

Abb. 3.7 - Wirbelschichtzustände [Wirth 1991]



- a. Festbett
- b. homogene Wirbelschicht
- c. blasenbildende Wirbelschicht
- d. stoßende Wirbelschicht
- e. Feststoffaustrag (hier: zirkulierende Wirbelschicht)

Die Wirbelschicht zeichnet sich aus durch:

- Gute Mischeigenschaften im Reaktor
- Gute und schnelle Wärmeübertragung zwischen Feststoff/Gas und Feststoff/Wärmeaus-tauscherfläche, nahezu isothermale Bedingungen
- Der Reaktor beinhaltet keine beweglichen Teile und ist leicht abzudichten.
- Kurze An- und Abfahrzeiten
- Hohe Raum-Zeit-Ausbeuten des Reaktors

Folgende Nachteile sind zu berücksichtigen:

- Feststoffe, die beim Aufheizen auf Reaktortemperatur eine Erweichung erfahren, können verklumpen.
- Feststoffaustrag ist bei hohen Gasgeschwindigkeiten möglich.
- Abrieb ist möglich.
- Die Maßstabsvergrößerung ist schwierig.

Für weitere Informationen über die Wirbelschichttechnik sei auf die einschlägige Literatur verwiesen [Werther 1992], [Kunii & Levenspiel 1991], [Wirth 1991].

3.10 Das Hamburger Wirbelschichtverfahren

Seit Anfang der 70er Jahre des letzten Jahrhunderts werden an der Universität Hamburg Forschungen zur Pyrolyse betrieben. Das Hamburger Verfahren wurde von Sinn und Kaminsky entwickelt [Sinn 1974], [Sinn et al. 1976], [Kaminsky & Sinn 1978], [Kaminsky 1981].

Das Hamburger Verfahren basiert auf der thermischen Zersetzung von organischem Material in einer indirekt beheizten, stationären Wirbelschicht aus Quarzsand. Die Wirbelschicht wird entweder durch im Kreis geführtes Wirbelgas oder durch inerte Gase (Stickstoff, Argon oder Wasserdampf) fluidisiert. Die Beheizung der Technikumsanlage der Universität Hamburg erfolgt durch in das Wirbelbett eintauchende Strahlheizrohre, wobei die Brennerabgase nicht in den Reaktor gelangen. Bei kleineren Laborwirbelschichtanlagen erfolgt die Zuführung von Wärme durch äußere, elektrische Heizschalen.

Das Einsatzmaterial wird in die Wirbelschicht eingebracht, in der die thermische Zersetzung stattfindet. Die Pyrolyseprodukte verlassen den Reaktor; zunächst werden Feststoffe in einem Zyklon abgeschieden. Die flüssigen Pyrolyseprodukte werden aus dem Gasstrom ausgewaschen oder auskondensiert. Das Gas wird erneut zur Fluidisierung verwendet (Kreisgasbetrieb); das Überschußgas wird abgeführt.

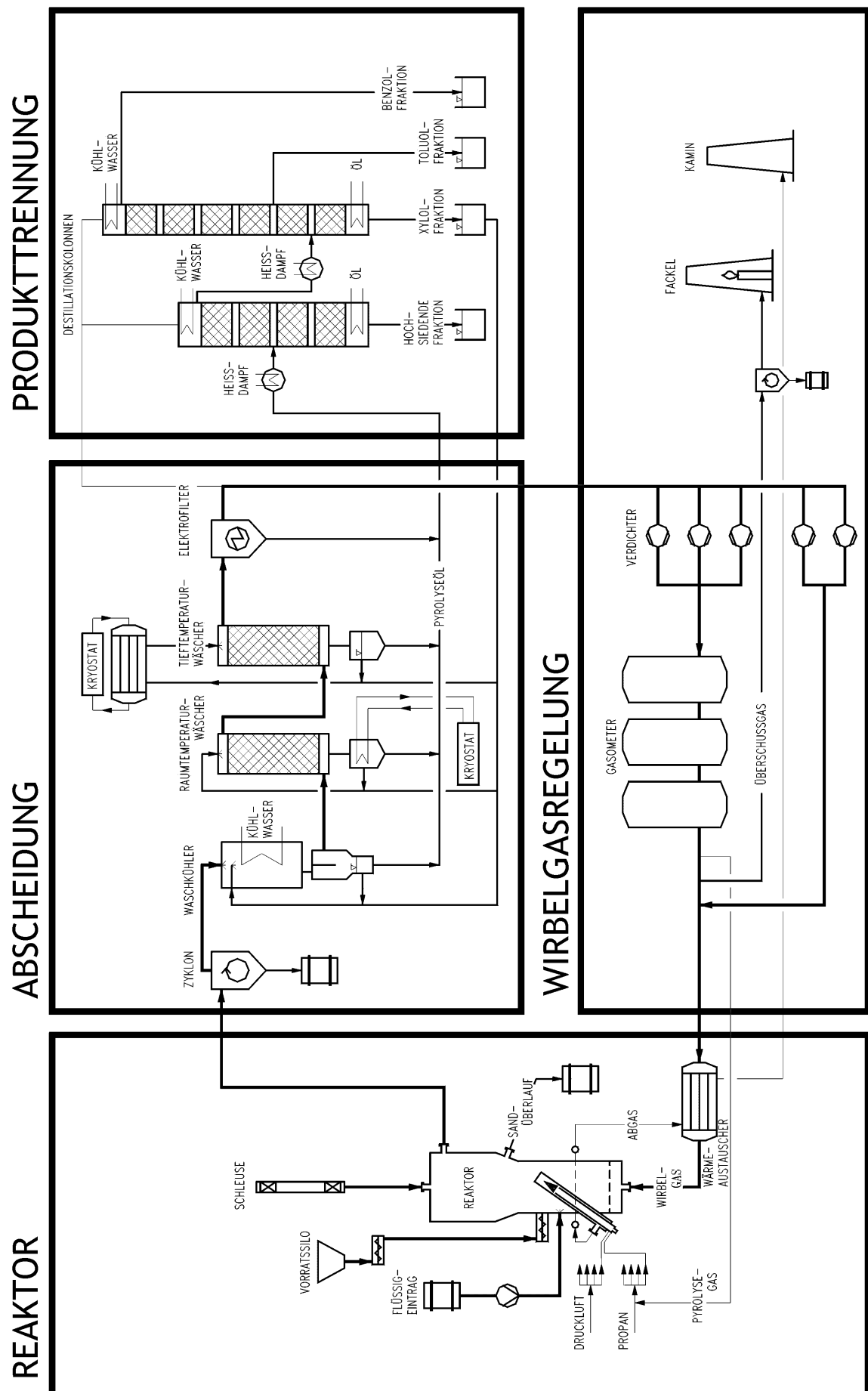
Anstelle des im Kreis geführten Pyrolysegases können auch inerte Gase zur Fluidisation verwendet werden. Ein Verfahrensfließbild der Technikumsanlage wird in **Abb. 3.8** gezeigt.

Es stehen mehrere Laboranlagen mit Durchsätzen von etwa 80 g h^{-1} bis zu 3 kg h^{-1} Eintragsmaterial zur Verfügung. Außerdem existiert eine Technikumsanlage, die für einen Durchsatz von 20 bis 30 kg h^{-1} organischen Materials ausgelegt ist.

Das Einsatzspektrum für die Pyrolyse von Kunststoffen wird in **Tab. 3.4** gezeigt. Man kann die Anwendungsgebiete grob in vier Bereiche einteilen:

- Aus gemischten Polyolefinen (z.B. DSD-Leichtfraktion) können bei hohen Temperaturen ($> 700^\circ\text{C}$) bei Kreisgasführung hohe Aromatenausbeuten erzielt werden.
- Wird Wasserdampf als Wirbelmedium eingesetzt, können Sekundärreaktionen, die zur Aromatenbildung führen, unterdrückt werden. Man erhält große Mengen an Ethen und Propen, die als Monomere für die Kunststoffproduktion verwendet werden können.
- Bei tieferen Temperaturen (500°C) erhält man aliphatische Wachse als Zielprodukte, die dann in Raffinerien als Feed eingesetzt werden können (BP-Verfahren). Die Produkte sind von der Art des Wirbelgases (Pyrolysekreisgas oder Inertgas) weitgehend unabhängig, da in diesem Temperaturbereich kaum Sekundärreaktionen auftreten. Man bedient sich meist der günstigeren Kreisgasführung.
- Aus sortenreinen Kunststoffen (PS, PMMA, PTFE) können unter bestimmten kunststoffspezifischen Bedingungen Monomere in hohen Ausbeuten erzielt werden.

Abb. 3.8 - Fließschema der Technikumswirbelschichtanlage (TWS)



Das Verfahren wurde bisher auch für andere Einsatzmaterialien erfolgreich angewendet. Dazu zählen Ölsände, Ölschiefer [Koch 1995], [Porath 1999] und Biomassen [Kaminsky 1989] [Predel & Kaminsky 1998], [Gerdes 1998]. Das Reifenpyrolyse gehört auch heute noch zu den Forschungsschwerpunkten [Mennerich 1998], [Kaminsky & Mennerich im Druck]. Als Wirbelschichtmaterial wurden neben Quarzsand auch Katalysatoren (Zeolithe) verwendet, die das Produktspektrum verändern und die benötigte Prozeßtemperatur absenken [Mertinkat 1998], [Mertinkat et al. 1999].

Abb 3.4 - Beispiele aus dem Leistungsspektrum des Hamburger Pyrolyseverfahrens
Pyrolyse von Kunststoffen

Einsatzgut	Pyrolyse-Temperatur	Wirbelgas	Produkte	Quellen
Polyolefinmischung	740°C	Pyrolysegas	BTX-Aromaten	[Kaminsky & Kim 1999], [Kaminsky et al. 1996], [Schlesselmann 1997]
Polyolefinmischung	730°C	Wasserdampf	50% Olefine (Ethylen, Propylen)	[Simon et al. 1996], [Kaminsky et al. 1995], [Simon 1996], [Schmidt 1999]
Polyolefinmischung	510°C	Pyrolysegas	aliphatische Wachse	[Kastner 1995 und 1998], [BP 1996] [Predel & Kaminsky 2000]
PS	520°C	Pyrolysegas	> 70% Styrol, andere Aromaten	[Rahmenführer 1993], [Mertinkat 1998] [Mertinkat et al. 1999]
PMMA	450°C	Pyrolysegas	> 95% MMA	[Eger 1999], [Kaminsky & Franck 1991]
PTFE	650°C	Wasserdampf	75% TFE, 5% HFP, 9% OFCB*	[Simon 1996]

* TFE: Tetrafluoroethylen, HFP Hexafluoropropylen, OFCB Octafluorocyclobutan

Von 1984 bis 1988 wurde in Ebenhausen eine Demonstrationsanlage mit zwei Reaktoren zur Pyrolyse nach dem Hamburger Verfahren betrieben. Ein Reaktor war auf den Einsatz von Kunststoffabfall (0,3 – 0,5 t/h) ausgelegt, der zweite wurde zur Pyrolyse von Altreifen (bis zu 1,2 t/h Durchsatz) errichtet. Zielprodukt war aromatenreiches Pyrolysebenzin [Timmann 1985].

In der ehemaligen DDR lief ebenfalls eine Pyrolyseanlage nach dem Hamburger Verfahren zur Rückgewinnung von Ruß aus Altreifen mit einem Durchsatz von etwa 6000 t/a. Bis zu 30% der Altreifen in der DDR sollen dort behandelt worden sein. Die Anlage wurde von 1984 bis 1989 betrieben [Kaminsky 1998].

Das Hamburger Verfahren findet z.Z. als BP-Verfahren zur Erzeugung von Crackerfeed aus Mischkunststoffen Anwendung (siehe Abschn. 3.6.3).

Außerdem wird eine Versuchsanlage mit einem Durchsatz von 30 kg/h in Jujuy/Argentinien errichtet. Dort sollen vor allem Erdölrückstände, aber auch Biomassen verwertet werden [Quimica Nova 1999].

3.11 Pyrolyse-Gaschromatographie/Massenspektrometrie (Pyro-GC/MS)

Die Pyrolyse-Gaschromatographie/Massenspektrometrie (Pyro-GC/MS) ist ein analytisches Analyseverfahren, bei der die Probe in inerter Atmosphäre thermisch zersetzt wird. Die Zersetzungsprodukte werden dann durch Gaschromatographie getrennt und mit einem Massenspektrometer detektiert und analysiert. Damit ersetzt die Pyrolysevorrichtung die herkömmlichen Probenaufgabesysteme am Gaschromatographen.

Dieses Verfahren wird vor allem zur schnellen Charakterisierung von Kunststoffen und deren Additiven eingesetzt. Aber auch wissenschaftliche Untersuchungen (Reaktionsaufklärung, Pyrolyseverhalten von organischem Material, usw.) können schnell und reproduzierbar durchgeführt werden [Geißler 1997], [Blazsó 1997].

Die Chromatogramme, die mit dieser Technik aufgenommen werden, heißen Pyrogramme.

Pyrolysevorrichtungen können nach verschiedenen Verfahren arbeiten:

Bei den Curie-Punkt-Pyrolysatoren wird die Probe schnell auf die vorgesehene Pyrolysetemperatur aufgeheizt. Die Probe befindet sich auf einer ferromagnetischen Legierung. Ferromagnetische Stoffe heizen sich in einem hochfrequenten Wechselfeld induktiv auf, bis der materialspezifische Curie-Punkt erreicht wird, an dem der Ferromagnetismus dem Paramagnetismus weicht, so daß eine weitere Aufheizung nicht mehr erfolgt. Durch Wahl der Legierungen (mit verschiedenen Curietemperaturen) kann die Pyrolysetemperatur variiert werden [Hübschmann 1996].

Bei Folien-Pyrolysatoren, wird die Probe auf einer Platinfolie durch elektrische Heizungen innerhalb von Mikrosekunden auf Temperatur gebracht. Da die zugeführte Wärmemenge sowie die Temperatur der Folie leicht zu bestimmen sind, können Energie und Wärmetönung der Pyrolyse bestimmt werden [Hübschmann 1996].

Eine dritte Möglichkeit ist das Einbringen der Probe in einen vorgeheizten Ofen. Der Ofen wird meist durch einen Infrarotlaser beheizt. Die Probe wird in einen inerten Tiegel eingewogen und fällt zu Meßbeginn der Schwerkraft folgend mit dem Tiegel in den vorgeheizten Ofenraum, wo sofortige Pyrolyse eintritt [Geißler 1997]. Diese Pyro-GC/MS-Methode wurde in der vorliegenden Arbeit verwendet.

Die Messungen mit dieser Methode werden durch den MS-Detektor quantifiziert. Dieser mißt den Gesamtionenstrom (Total Ion Current, TIC). Die Ergebnisse werden meist in TIC% angegeben.

Die Pyrolyse-Gaschromatographie/Massenspektroskopie ähnelt im Pyrolyseverhalten dem Hamburger Wirbelschichtverfahren. Das Einsatzmaterial wird schnell aufgeheizt und zersetzt. Die Pyrolyseprodukte werden schnell aus dem Ofenraum abgeführt. Daher können

gewonnene Ergebnisse und Trends bei der Variation von Versuchsparametern auf die Pyrolyse in der Wirbelschicht übertragen werden.

Die Pyro-GC/MS ist einzig nicht in der Lage den Kreisgasbetrieb des Hamburger Verfahrens zu simulieren. Dadurch sind Verbindungen, die durch Sekundärreaktion bei der Pyrolyse entstehen würden, in den Pyrogrammen unterrepräsentiert [Kirsten 1997].

4 Aufgabenstellung

4.1 Pyrolyse von gemischten Polyolefinen zur Wachserzeugung – Wechselwirkung von Polyolefinmischungen

Die Pyrolyse von Polyolefinen bei 510°C führt zu aliphatischen Wachsen. Diese Variante des Hamburger Wirbelschichtverfahrens wird auch als BP-Verfahren bezeichnet (vgl. Abschn. 3.6.3). Im Rahmen der Untersuchungen von Kastner blieb unklar, ob Abweichungen im Pyrolyseverhalten von Polyolefinmischungen aus PE, PP und PS gegenüber der Aufsummierung der Produkte aus der individuellen Pyrolyse auf apparative Einflüsse oder auf Wechselwirkungen der Polymere untereinander zurückzuführen waren [Kastner 1998].

Bei anderen Pyrolyseverfahren, bei denen die Kunststoffe in Masse oder in der Schmelze aufgeheizt und zersetzt werden, sind Wechselwirkungen der Kunststoffe untereinander bekannt. Besonders Polystyrol hat einen beschleunigenden oder verstärkenden Einfluß auf die Zersetzung der anderen Polymere (vgl. Abschn. 3.8.2).

In dieser Arbeit soll untersucht werden, ob auch bei der Wirbelschichtpyrolyse, einem Verfahren bei dem die Einsatzstoffe schnell aufgeheizt und die Pyrolyseprodukte schnell aus der Crackzone abgeführt werden, eine Wechselwirkung der Kunststoffe untereinander auftritt.

Hierzu sollten Wirbelschichtexperimente unter gleichen, reproduzierbaren Versuchsbedingungen durchgeführt werden, um apparative Einflüsse auf die Zusammensetzung der Pyrolyseprodukte ausschließen zu können. Zur weiteren Untersuchung der Wechselwirkungen sollte die Pyrolyse-GC/MS als Modell für die Wirbelschichtpyrolyse wertvolle Hinweise liefern.

4.2 Chemisches Recycling von gefülltem PMMA durch Pyrolyse

PMMA kann durch das Hamburger Wirbelschichtverfahren in hohen Monomerausbeuten wiederverwertet werden. Bisherige Versuche ergaben als Temperaturoptimum 450°C.

Es sollte untersucht werden, ob sich ein PMMA-Verbundmaterial mit einem hohen Anteil von Aluminiumtrihydroxid ebenfalls mit hohen Ausbeuten durch Wirbelschichtpyrolyse in das Monomer MMA überführen läßt.

Da dies nicht der Fall war und vermehrt Nebenprodukte gebildet wurden, schlossen sich hieran weitere Untersuchungen an, in denen untersucht werden sollte, warum die Monomerausbeute beim Wirbelschichtversuch mit diesem Material geringer ausfällt als bei anderen PMMA-Materialien und ob die Ausbeute gesteigert werden kann. Hierfür sollten Pyro-GC/MS-Methoden als Modell für die Wirbelschichtpyrolyse entwickelt und verwendet werden.

4.3 Pyrolyse von atmosphärischem Destillationsrückstand

Ein Erdölrückstand aus einer Destillation bei atmosphärischem Druck sollte in Kraftstoff mit hohem Aromatenanteil überführt werden.

Bei einer Mineralölfirma in Argentinien kann der atmosphärische Destillationsrückstand bei der Erdölverarbeitung nicht verarbeitet werden, weil die technischen und finanziellen Voraussetzungen fehlen. In diesem Zusammenhang sollte das Hamburger Wirbelschichtverfahren mit seinem breiten Einsatzspektrum erprobt werden, um aus diesem Material Kraftstoffe aller Art, besonders jedoch aromatenreiches Benzin herzustellen.

Der Grund für die Wahl des Hamburger Verfahrens für diesen Einsatz liegt in seiner Flexibilität. Ohne große apparative Veränderungen können auch andere Materialien im Wirbelschichtreaktor verarbeitet werden. Das Verfahren soll in Argentinien auch für andere Einsatzstoffe (z.B. Biomassen) Anwendung finden.

5 Pyrolyse von gemischten Polyolefinen zur Wachserzeugung - Wechselwirkung von Polyolefinmischungen

5.1 Einleitung

Aus Polyolefinen können bei Pyrolysetemperaturen von etwa 500°C durch das Hamburger Wirbelschichtverfahren aliphatische Wachse erzeugt werden. Dieses Verfahren wird von einem Konsortium aus Firmen der kunststoffproduzierenden Industrie unter dem Namen BP-Verfahren erprobt (vgl. Abschn. 3.6.3).

Das Pyrolysewachs, das bei diesen Bedingungen erzeugt wird, kann in eine Fraktion mit Siedepunkten von 300 bis 500°C (niedrigsiedende Wachse) und in eine Fraktion mit Siedepunkten über 500°C (hochsiedende Wachse) eingeteilt werden. Daneben entsteht bei dieser Verfahrensvariante noch eine kleine Gasfraktion sowie die Ölfraction, deren Komponenten maximal einen Siedepunkt von 300°C haben.

Die niedrigsiedende Wachsfraktion kann zusammen mit der Ölfraction in Steamcrackern zu Monomeren für die Polyolefinerzeugung und Leichtbenzinen weiterverarbeitet werden. Die hochsiedende Wachsfraktion mit Verbindungen oberhalb eines Siedepunktes von 500°C kann in einem Steamcracker nicht mehr verdampft und umgesetzt werden. Die Weiterverarbeitung in katalytischen Prozessen (z.B. FCC-Verfahren) ist für diese Fraktion vorgesehen.

In einer vorangegangenen Dissertation von Kastner blieb unklar, ob die verschiedenen Kunststoffe während der Zersetzung im Wirbelschichtreaktor miteinander in Wechselwirkung treten und ob sich das Produktspektrum durch die Wechselwirkung verändert [Kastner 1998]. Die Pyrolyseapparatur wurde während der Versuche so oft verändert, daß die Abweichungen in den Produktzusammensetzungen sowohl auf Wechselwirkungen der Polymere als auch auf apparative Einflüsse zurückzuführen sein könnten. Zudem ließen sich die Versuchsparameter an der benutzten Pyrolyseanlage nicht genau einhalten, da der Reaktor mit einer propangefeuerten Brennkammerheizung versehen war und diese ständig manuell nachgeregelt werden mußte.

Wechselwirkungen von Polyolefinen untereinander wurden bei anderen Pyrolysemethoden, bei denen die Polymermischungen in Schmelze pyrolysiert werden, beobachtet und sind allgemein anerkannt (vgl. Abschn. 3.8.2).

Es werden hier Versuchsreihen an einer elektrisch beheizten Wirbelschichtanlage vorgestellt, die klären sollen, ob diese Wechselwirkungen bei der Pyrolyse auch bei der Wirbelschichtpyrolyse auftreten, für die kurze Verweilzeiten charakteristisch sind. Die Polymere sind nur kurze Zeit Crackbedingungen ausgesetzt und die Zersetzungsprodukte verlassen den Reaktor schnell.

Weitere Pyrolyseexperimente wurden am Pyro-GC/MS durchgeführt, um zu überprüfen, ob dort eine Wechselwirkung zu beobachten ist. Die Pyrolyse im Pyro-GC/MS ist wie auch die Wirbelschichtpyrolyse eine schnelle Pyrolysemethode. Die Ergebnisse, die dort beobachtet werden, können gut auf die Wirbelschichtmethode übertragen werden (vgl. Abschn. 3.11).

Es wurde erwogen, die hochsiedende Wachsfraktion der Wirbelschichtversuche (Siedebereich $< 500^{\circ}\text{C}$) durch Rückführung in die Wirbelschicht oder durch erneute Pyrolyse thermisch weiter zu spalten [Kastner 1998]. Um diese Möglichkeit zu überprüfen, wurden mit der hochsiedenden Wachsfraktion aus den Wirbelschichtversuchen weitere Pyro-GC/MS-Experimente durchgeführt.

5.2 Pyrolyse von gemischten Polyolefinen im Wirbelschichtreaktor

5.2.1 Versuchsdurchführung und -parameter

Insgesamt wurden neun Pyrolyseexperimente im Wirbelschichtreaktor durchgeführt. Um apparative Einflüsse auszuschließen bzw. zu verringern wurden die Prozeßparameter sehr genau kontrolliert und eingehalten.

An der LWS 4 (Laborwirbelschichtanlage 4) wurden vor Beginn der Meßreihen Verbesserungen durchgeführt. U.a. wurde ein zweites Thermoelement im Bereich der Wirbelschicht eingebaut, um die Pyrolysetemperatur und den Wirbelschichtzustand besser überwachen zu können. Ein Thermoelement befindet sich 10 cm über dem Wirbelboden, ein zweites taucht von oben 10 cm in die Wirbelschicht ein. Zur Überprüfung des Wirbelgasvolumenstroms wurde vor dem Kompressor eine Gasuhr installiert.

Das Einsatzmaterial wurde mit einem Extruder vom Typ Arburg Allrounder 100 UR direkt in die Wirbelschicht eingetragen. Dieses Vorgehen hat zwei Vorteile: Damit Wechselwirkungen der Polymere untereinander auftreten können, müssen diese auch miteinander in Kontakt kommen. Im Extruder wird eine gute Durchmischung der Polymere erreicht. Zweitens ist die Eintragsrate mit einem Extruder sehr konstant, wodurch auch die Reaktortemperatur sehr konstant gehalten werden kann.

Die Eintragsmaterialien waren Polyolefinpellets mit einem Durchmesser von 2-4 mm. Die Bezeichnungen waren:

PE: Ladene High Density Polyethylene, Sabic Marketing LTD

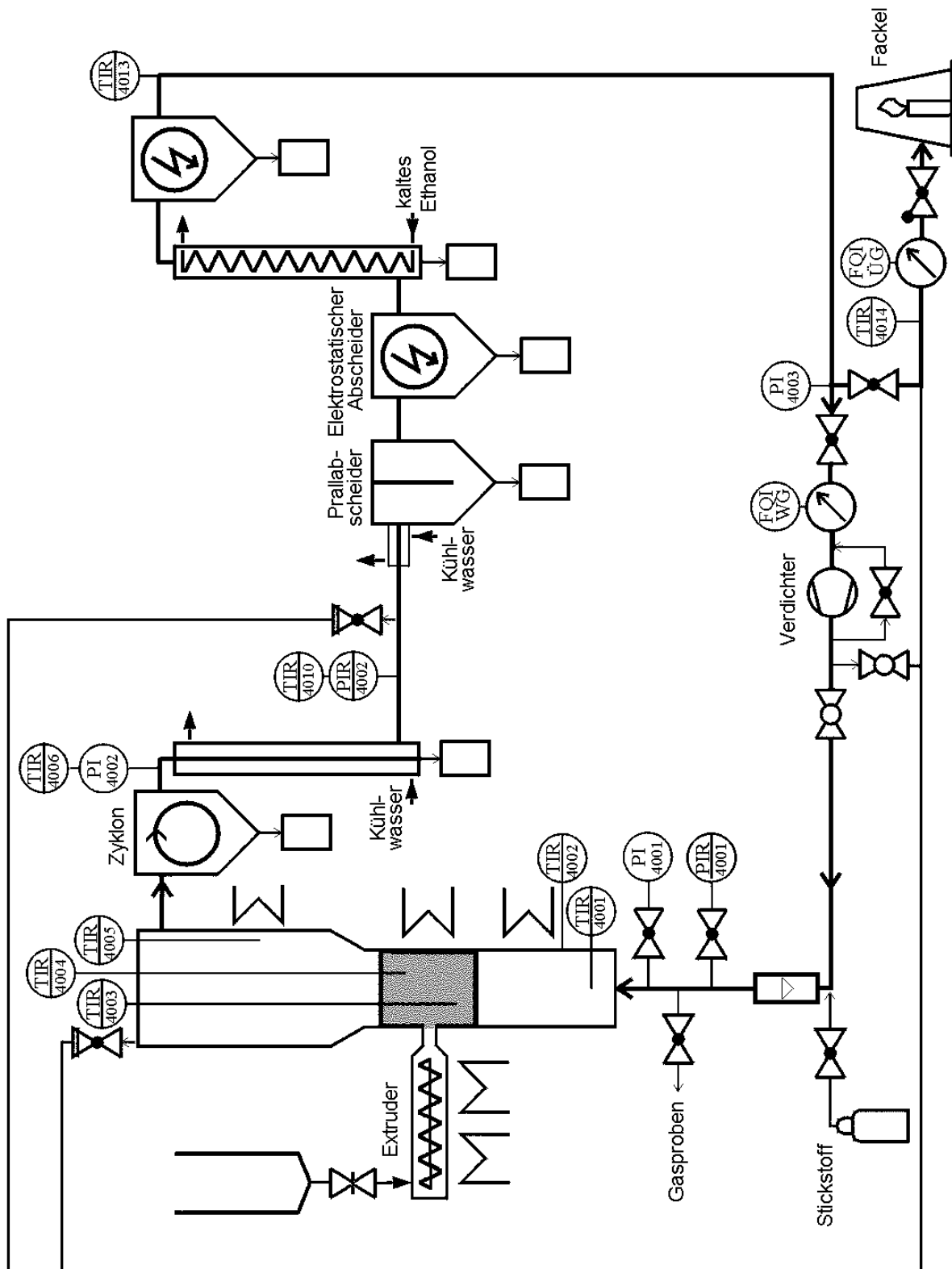
PP: Polypropylene 4L609, Shell Chemicals

PS: Polystyrene 143 E, Albis-Plastic, Hamburg

Die Abscheidung bestand aus einem Zyklon zur Feststoffabscheidung, insgesamt zwei Kühlern, zwei Elektrofiltern und einem Prallabscheider, in dem der größte Teil der Wachse gesammelt wurde. Das Fließschema ist in **Abb. 5.1** zu sehen. Die Prozeßparameter werden in **Tab. 5.1** gezeigt. Als Pyrolysetemperatur wurde 510°C gewählt; das ist die gleiche Temperatur, die auch von Kastner bei den früheren Experimenten zur Erprobung dieser Verfahrensvariante verwendet wurde.

Die Produktfraktionen wurden durch Destillationen aufgearbeitet und analysiert. Folgende Produktfraktionen wurden bei den Wirbelschichtexperimenten erhalten:

- Gasfraktion (bis C₄)
- Ölfraction (Siedebereich < 300°C, n-C₅₋₁₇, i-C₅₋₂₀)
- niedrigsiedende Wachsfraktion (Siedebereich zwischen 300 und 500°C, n-C₁₈₋₃₇, i-C₂₁₋₅₀)
- hochsiedende Wachsfraktion (Siedebereich > 500°C, > n-C₃₇, i-C₅₀)
- Ruß

Abb. 5.1 - Fließschema der LWS 4 für die Versuche mit gemischten Polyolefinen

Tab. 5.1 - Versuchsparameter und Massenbilanzen der Wirbelschichtversuche

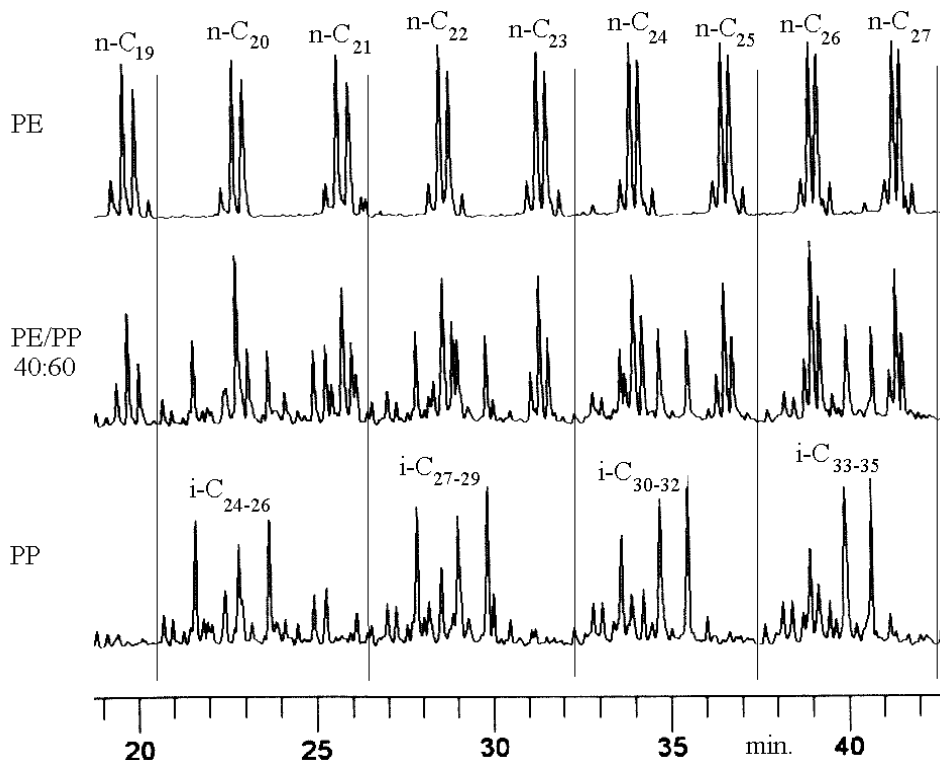
Wirbelschichtexperiment		#01	#02	#03	#04	#05	#06	#07	#08	#09
Einsatzmaterial	% PE	-	100	60	40	90	-	-	54	100
	% PP	100	-	40	60	-	100	90	36	-
	% PS	-	-	-	-	10	-	10	10	-
Parameter	Temperatur vor Wirbelschicht, °C	330 ±5	339 ±5	332 ±5	344 ±5	347 ±5	336 ±6	349 ±4	354 ±5	361 ±5
	Temperatur in der Wirbelschicht (unten), °C	513 ±3	512 ±1	510 ±2	510 ±1	512 ±2	510 ±3	512 ±1	513 ±1	514 ±2
	Temperatur in der Wirbelschicht (oben), °C	516 ±3	516 ±1	513 ±2	516 ±1	517 ±2	514 ±3	514 ±1	515 ±1	515 ±2
	Temperatur in der Beruhigungszone, °C	465 ±6	447 ±4	477 ±3	468 ±1	445 ±1	458 ±2	471 ±1	470 ±1	470 ±1
	Druck vor Wirbelschicht, mbar	186 ±4	135 ±2	183 ±5	158 ±2	143 ±5	162 ±3	133 ±3	139 ±3	117 ±2
	Eintragsdauer, h:min	4:20	5:15	3:45	3:55	3:42	3:48	3:55	3:50	3:52
	Durchsatz, g/h	826	952	1067	1021	973	1053	1020	1044	968
	mittlere Gasverweilzeit im Reaktor, s	5,6	4,6	4,3	4,1	4,1	4,2	4,0	4,1	3,9
	Wirbelgasstrom (bei Raumtemperatur, vor Verdichter), m³/h	3,70	4,40	4,80	4,90	4,90	4,85	5,00	4,95	5,10
Produktfraktionen vor Aufarbeitung										
	Gase, g	246,1	127,2	169,5	167,7	72,7	222,0	177,2	103,2	83,6
	Öle, g	1059	523,4	682,1	708,8	550,3	1225	1378	892,5	270,2
	Wachse, g	2209	4332	3124	3080	2959	2506	2435	2939	3136
	Ruß*, g	9,1	8,5	4,5	7,1	1,3	3,1	3,0	5,6	6,2
	Summe Pyrolyseprodukte, g	3518	4991	3980	3933	3583	3956	3993	3940	3496
	Einsatzmaterial, g	3500	5000	4000	4000	3600	4000	4000	4000	3500
	Bilanzverlust (-), -überschuß(+), g	18	-9	-20	-37	-17	-44	-7	-60	-4
	Wiederfindungsrate, %	100,5	99,8	99,5	99,1	99,5	98,9	99,8	98,5	99,9

* neugebildeter Ruß (durch Abbrennen des Wirbelsandes und der Zyklonfraktion bestimmt)

Bei der Bilanzierung der niedrigsiedenden Wachsfraktion wird der Umstand ausgenutzt, daß bei der GC-Analyse jedes Tripel vom Kohlenwasserstoffen mit PP-Struktur (i-Kohlenwasserstoffe) jeweils mit einem Paar Kohlenwasserstoffe mit geradliniger Struktur des PE (n-Kohlenwasserstoffe) zusammenfällt (**Abb. 5.2**).

Diese Gruppen werden daher gemeinsam bilanziert; sie beinhalten Verbindungen mit gleichem bzw. ähnlichem Siedepunkt.

Abb. 5.2 - Ausschnitt aus den GCs der leichten Wachsfraktionen
Bildung von Bilanzgruppen



5.2.2 Pyrolyse von PE und PP

Die Versuche mit PE (#1 und #6) und die Experimente mit PP (#2 und #9) wurden jeweils zweimal durchgeführt und ausgewertet, um ein Maß für die Reproduzierbarkeit zu erhalten. Die Massenbilanzen der Versuche sind in **Tabelle 5.2** dargestellt.

Die Menge an Gas und Öl, die aus PE-Einsatzmaterial erhalten wurde, entspricht nur einem Drittel des aus PP-Einsatzmaterial gewonnenen. Es ist bemerkenswert, daß ein Trimer von Propen (2,4-Dimethylhepten) in sehr hohen Mengen erhalten wird und alleine ein Viertel des gesamten Öls bei den PP-Versuchen ausmacht.

In der Ölfraction von PE-Versuchen ist das Alkan/Alken/Dien-Verhältnis 1 : 2,2 : 0,25. Bei PP werden mehr ungesättigte Verbindungen erhalten: Das Verhältnis ist 1: 5 : 0,37. Vor allem einfach ungesättigte Verbindungen nehmen im Öl aus PP-Material stark zu.

Tabelle 5.2 – Massenbilanzen der Experimente mit PE/PP-Mischungen bei 510°C (in m%)

Wirbelschichtexperiment		#2	#9	#3	#4	#1	#6
Einsatzmaterial %	PE	100	100	60	40	0	0
	PP	0	0	40	60	100	100
	Wasserstoff	0,026	0,022	0,011	0,029	0,015	0,0081
	Methan	0,19	0,19	0,33	0,34	0,42	0,34
	Ethan	0,34	0,31	0,58	0,67	0,90	0,96
	Ethen	0,46	0,44	0,54	0,39	0,31	0,26
	Propan	0,44	0,36	0,41	0,45	0,45	0,43
	Propen	0,53	0,53	1,8	2,3	3,5	3,8
	n-Butan	0,22	0,17	0,12	0,060	0,023	0,021
	i-Butan	0,0039	0,0029	0,025	0,064	0,059	0,053
	n-Butene	0,35	0,32	0,26	0,53	0,16	0,10
	i-Buten	0,032	0,028	0,42	0,26	1,0	1,0
	Butadien	0,035	0,033	0,037	0,018	0,0081	0,0064
Summe Gase		2,6	2,4	4,5	5,1	6,8	6,9
	C ₅	0,65	0,57	1,7	2,3	3,5	3,2
	C ₆	1,2	1,2	1,9	2,0	3,0	3,0
	C ₇	1,0	1,1	1,0	0,86	1,1	1,1
	C ₈	0,67	0,66	0,88	0,77	0,99	0,86
	C ₉	0,65	0,70	3,8	5,1	10,0	10,7
	=> 2,4-Dimethylhepten	-	-	2,6	3,3	7,1	8,9
	C ₁₀	0,84	0,84	1,0	0,91	1,0	1,1
	C ₁₁	0,77	0,82	0,73	0,63	0,63	0,64
	C ₁₂	0,68	0,71	0,94	0,98	1,5	1,6
	C ₁₃	0,63	0,73	0,69	0,71	0,80	0,78
	n-C _{14,15} + i-C _{14,15,16,17}	1,5	1,5	2,6	2,6	4,2	4,3
	n-C _{16,17} + i-C _{18,19,20}	1,8	1,9	1,7	1,6	1,4	1,4
	Summe Aliphaten und Alicyclen	10,4	10,6	16,8	18,5	28,2	28,6
	=> gesättigt	3,0	3,1	3,5	3,9	4,6	4,3
	=> einfach ungesättigt	6,6	6,8	11,8	13,0	22,0	22,7
	=> doppelt ungesättigt	0,78	0,76	1,5	1,6	1,6	1,6
	=> Alicyclen	0,47	0,50	0,65	0,57	0,73	0,72
	Aromaten	0,0071	0,033	0,018	0,0042	0,021	0,031
	nicht identifiziert bzw. detektiert	2,7	3,0	2,6	4,8	8,5	6,8
	Summe Öle (Sdp.< 300°C)	13,2	13,7	19,4	23,2	36,7	35,4
	nicht identifiziert oder detektiert	0,63	0,59	0,73	0,72	1,7	1,1
	n-C _{18,19} + i-C _{21,22,23}	2,1	2,5	2,1	2,1	2,2	2,5
	n-C _{20,21} + i-C _{24,25,26}	2,3	2,7	2,2	2,0	1,7	1,9
	n-C _{22,23} + i-C _{27,28,29}	2,3	2,6	2,2	2,3	2,0	2,0
	n-C _{24,25} + i-C _{30,31,32}	2,4	2,8	2,2	2,2	1,9	1,9
	n-C _{26,27} + i-C _{33,34,35}	2,5	2,9	2,3	2,2	2,1	2,0
	n-C _{28,29} + i-C _{36,37,38}	2,4	2,9	2,3	2,2	2,0	1,8
	n-C _{30,31} + i-C _{39,40,41}	2,4	2,9	2,3	2,1	2,0	1,5
	n-C _{32,33} + i-C _{42,43,44}	2,4	2,8	2,3	2,2	2,0	1,8
	n-C _{34,35} + i-C _{45,46,47}	2,4	2,9	2,3	2,2	2,0	1,8
	n-C _{36,37} + i-C _{48,49,50}	2,4	2,9	2,3	2,2	2,0	1,8
	Summe niedrigsiedende Wachse	24,0	28,5	23,2	22,4	21,6	20,2
	hochsiedende Wachse (Sdp.> 500°C)	60,0	55,2	52,8	49,1	34,6	37,3
	Ruß	0,17	0,18	0,11	0,18	0,26	0,078
	Summe	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0

Cyclische Verbindungen (Alicyclen, auch Naphthene genannt), die durch Sekundärreaktionen aus primären Pyrolyseprodukten gebildet werden, machen bei den PE Versuchen nur ein halbes Massenprozent aus. Bei PP-Versuchen werden bis zu 0,75 m% Alicyclen erhalten. Die cyclischen Verbindungen treten im Bereich von C₅ bis C₁₀ auf.

Die Bildung von Aromaten findet kaum statt. Der maximale Anteil der Aromaten macht maximal 0,03 m% aus und läßt besteht bei den Versuchen mit PE aus Benzol und bei den Versuchen mit PP aus Trimethylbenzol.

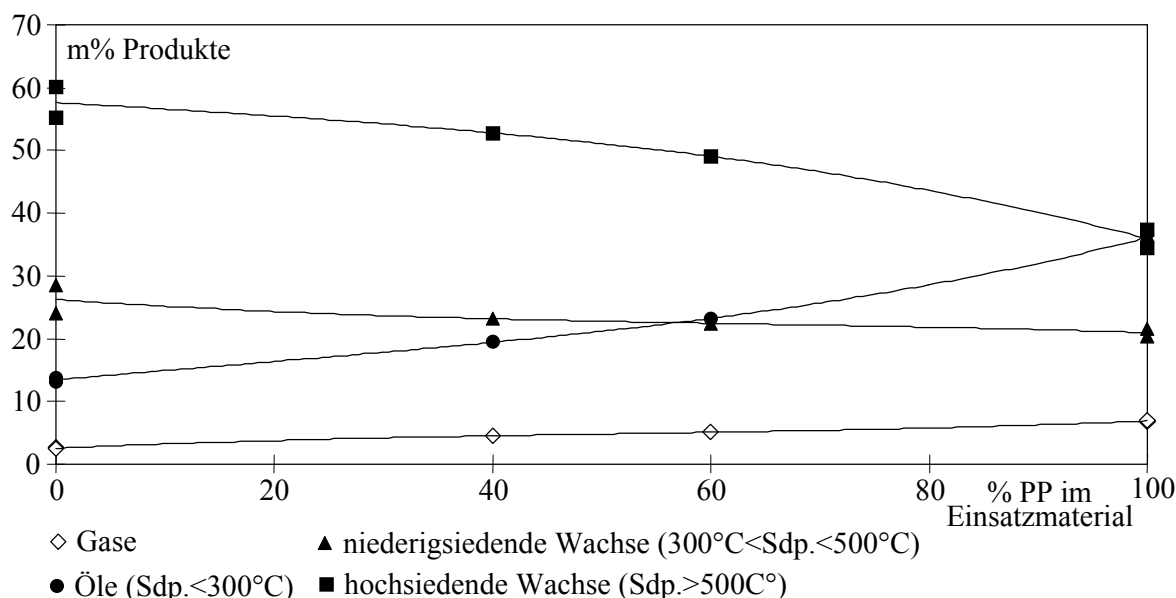
Die Rußfraktion ist ebenfalls sehr unbedeutend. Sie liegt nur zwischen 0,1 und 0,3 m%.

Der Anteil der niedrigsiedenden Wachse verringert sich geringfügig, wenn das Eintragsmaterial von PE zu PP übergeht; die hochsiedenden Wachse dagegen halbieren sich fast. Auf die Charakterisierung der hochsiedenden Wachsfraktionen einiger Versuche wird in den nächsten beiden Abschnitten eingegangen.

In **Abb. 5.3** sind die Produktfraktionen gegen die Zusammensetzung des Einsatzmaterials aufgetragen. Es wird ein linearer Zusammenhang erhalten, der anzeigt, daß zwischen PE und PP keine Wechselwirkungen auftreten, die die Produkte verändern. Die Produktfraktionen aus Mischungen der beiden Polymere verhalten sich nahezu additiv.

Die Gasfraktionen betragen 2,5 m% für PE-Versuche und knapp 7 m% für PP-Experimente. Das entstehende heizwertreiche Pyrolysegas könnte bei einem industriellen Prozeß als Brennergas Verwendung finden. Die Heizwerte der Gasfraktionen aller Versuche sind sehr ähnlich. Die oberen Heizwerte H_o aller Gase bis einschließlich C₄ betragen zwischen 50,0 - 51,4 MJ/kg bzw. 82,7 - 84,9 MJ/Nm³. Die unteren Heizwerte H_u liegen zwischen 46,0 - 47,0 MJ/kg bzw. 75,7 - 78,2 MJ/Nm³. Diese Werte entsprechen dem Heizwert von Propan (H_o = 50,45 MJ/kg bzw. 91,0 MJ/Nm³ und H_u = 46,76 MJ/kg bzw. 84,3 MJ/Nm³).

Abb. 5.3 - Produktfraktionen der Wirbelschichtexperimente mit PE/PP-Mischungen bei 510°C



5.2.3 Pyrolyse von PE und PS

Die Massenbilanzen der Versuche werden in **Tabelle 5.3** vorgestellt.

Die Werte in der Spalte Versuch #5* dieser Tabelle wurden aus dem Experiment #5 erhalten, indem alle auf PS-Pyrolyse zurückzuführenden Pyrolyseprodukte nicht berücksichtigt ausgelassen wurden. Spalte #5* zeigt also die PE-Pyrolyseprodukte unter dem Einfluß von PS.

Mit 10% wurde der Styrolanteil in der Polymermischung so gewählt, wie er auch üblicherweise in der DSD-Leichtfraktion auftritt.

Eine leichte Verschiebung in der Produktverteilung von den hochsiedenden Wachsen zu den niedrigsiedenden Wachsen wird festgestellt. Die Gasfraktion nimmt unter Einfluß von PS geringfügig zu und die hochsiedende Wachsfraktion leicht ab. Einzelne identifizierte Ölkomponten haben unter dem Einfluß von PS in der Massenbilanz einen größeren Anteil. Wenn man die Reproduzierbarkeit der Versuche berücksichtigt, die aus den beiden Experimenten mit reinem PE-Einsatzmaterial abzuschätzen ist, kann aber nicht mit Sicherheit gefolgert werden, daß es einen Mischungseffekt von PE und PS gibt.

Das Alkan/Alken/Dien-Verhältnis der Ölfraktion verändert sich nicht in Anwesenheit von PS. Abbildungen der GCs der niedrigsiedenden Wachsfraktionen werden in **Abb. 5.4** gezeigt. Das Verteilungsmuster der GC-Signale bleibt bei Zugabe von PS im Einsatzmaterial unverändert.

Die hochsiedenden Wachsfraktionen dieser Versuche wurden durch Gelpermeationschromatographie (GPC) charakterisiert (**Abb. 5.5**). Die Meßergebnisse wurden mit einer Analysemethode für Poly-1,2-butadien aufgenommen und dann durch Vergleich mit PE-Oligomerstandards auf Polyethylen umgerechnet.

Das Maximum der Molekulargewichtsverteilung liegt bei allen Versuchen mit zwischen 700 und 800 g/mol. Wachse mit einem Molekulargewicht von über 2000 g/mol finden sich kaum noch in den hochsiedenden Wachsfraktionen.

Die Werte für die hochsiedende Wachsfraktionen von reinem PE und von der PE/PS-Mischung weichen nicht signifikant voneinander ab.

Auf die aromatischen Verbindungen in der Massenbilanz, die aus dem Polystyrolanteil im Einsatzmaterial hervorgehen, wird weiter hinten eingegangen (Abschn. 5.2.6).

Tab. 5.3 - Massenbilanzen der PE/PS-Experimente bei 510°C (in m%)

Wirbelschichtexperiment	#2	#9	#5*	#5
Einsatzmaterial %	PE	100	100	100*
	PS	0	0	0
Wasserstoff	0,026	0,022	0,027	0,025
Methan	0,19	0,19	0,22	0,20
Ethan	0,34	0,31	0,37	0,33
Ethen	0,46	0,44	0,54	0,49
Propan	0,44	0,36	0,40	0,36
Propen	0,53	0,53	0,65	0,59
n-Butan	0,22	0,17	0,21	0,19
i-Butan	0,0039	0,0029	0,0027	0,0024
n-Butene	0,35	0,32	0,41	0,37
i-Buten	0,032	0,028	0,046	0,042
1,3-Butadien	0,035	0,033	0,039	0,035
Summe Gase	2,6	2,4	2,9	2,6
C ₅	0,65	0,57	0,81	0,73
C ₆	1,2	1,2	1,4	1,3
C ₇	1,0	1,1	1,2	1,1
C ₈	0,67	0,66	0,80	0,72
C ₉	0,65	0,70	0,84	0,76
C ₁₀	0,84	0,84	0,95	0,86
n-C ₁₁	0,77	0,82	0,91	0,82
n-C ₁₂	0,68	0,71	0,81	0,73
n-C ₁₃	0,63	0,73	0,81	0,73
n-C ₁₄	0,70	0,77	0,87	0,78
n-C ₁₅	0,80	0,73	1,0	0,91
n-C ₁₆	0,86	0,90	1,3	1,2
n-C ₁₇	0,92	0,97	1,4	1,3
Summe Aliphaten und Alicyclen	10,4	10,6	13,2	11,9
==> gesättigt	3,0	3,1	3,9	3,5
==> einfach ungesättigt	6,6	6,8	8,3	7,5
==> doppelt ungesättigt	0,78	0,76	1,0	0,90
==> Alicyclen	0,47	0,50	0,65	0,58
Benzol	0,0071	0,0093	-	0,017
Toluol	-	0,024	-	1,1
Styrol	-	-	-	5,2
Ethylbenzol	-	-	-	0,36
α-Methylstyrol	-	-	-	0,34
andere Aromaten	-	-	-	0,47
Summe Aromaten	0,0071	0,033	-	7,5
nicht identifiziert oder detektiert	2,7	3,0	-	2,4
Summe Öle (Sdp. < 300°C)	13,2	13,7	13,2	21,8
nicht identifiziert oder detektiert	0,63	0,59	0,47	0,43
n-C _{18,19}	2,1	2,5	3,1	2,8
n-C _{20,21}	2,3	2,7	3,2	2,9
n-C _{22,23}	2,3	2,6	3,4	3,1
n-C _{24,25}	2,4	2,8	3,3	3,0
n-C _{26,27}	2,5	2,9	3,4	3,0
n-C _{28,29}	2,4	2,9	3,3	3,0
n-C _{30,31}	2,4	2,9	3,3	3,0
n-C _{32,33}	2,4	2,8	3,3	3,0
n-C _{34,35}	2,4	2,9	3,3	3,0
n-C _{36,37}	2,4	2,9	3,3	3,0
Summe niedrigsiedende Wachse	24,0	28,5	33,6	30,2
hochsiedende Wachse (Sdp. > 500°C)	60,0	55,2	50,4	45,3
Ruß	0,17	0,18	0,041	0,037
Summe	100,0	100,0	100,0	100,0

#5*: Werte aus Experiment #5 ohne PS-Zersetzungsprodukte

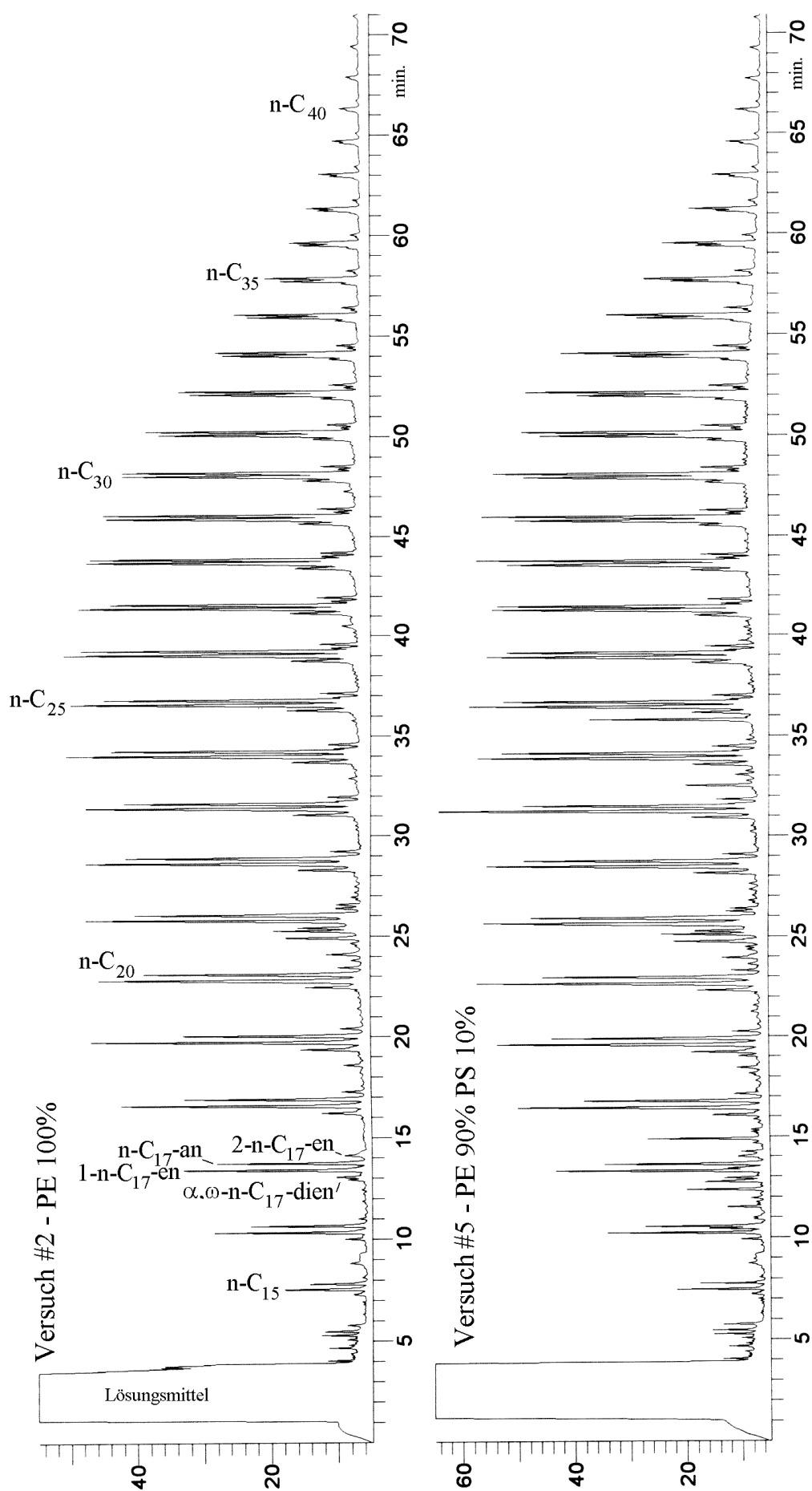
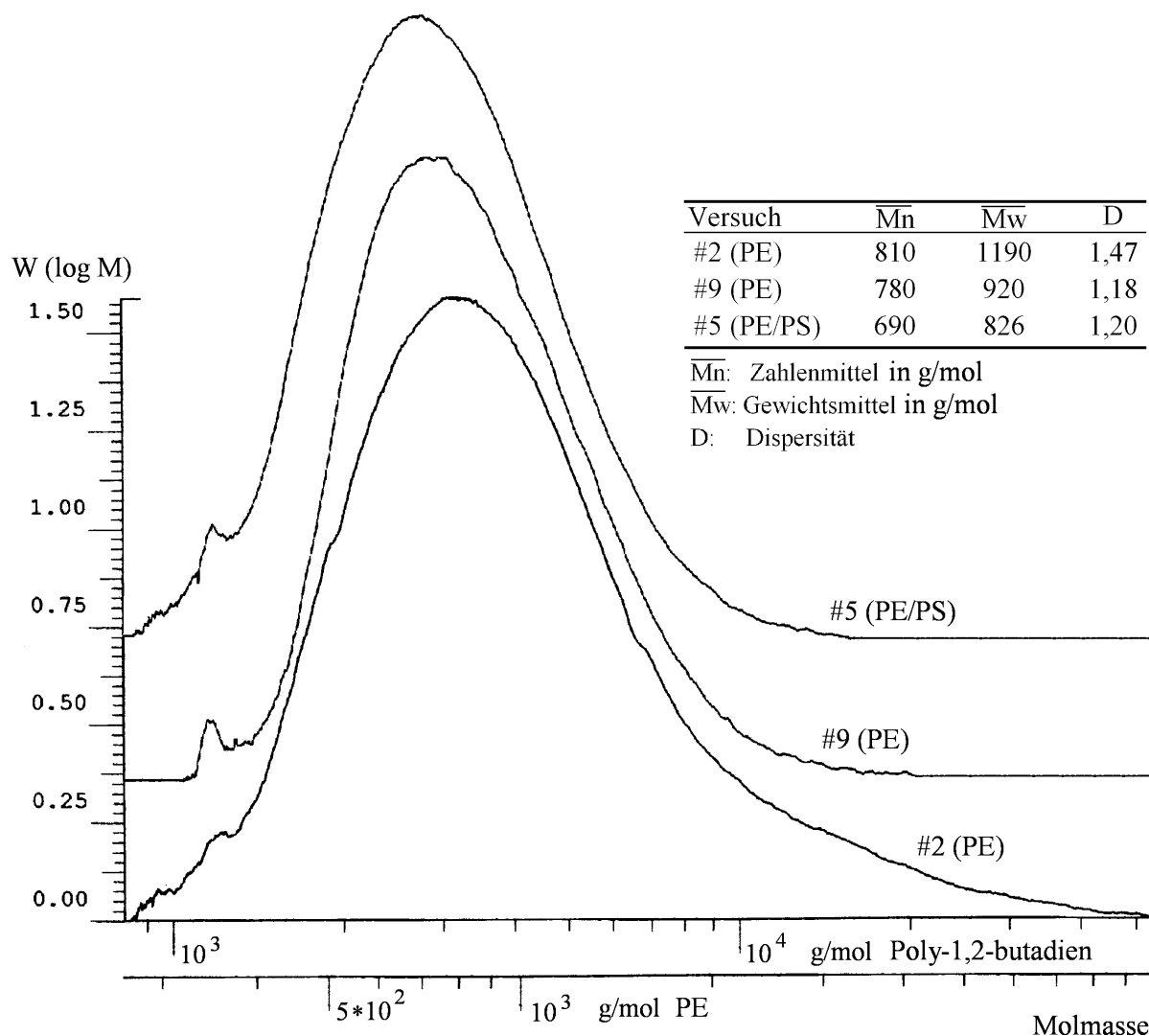
Abb. 5.4 - GCs der niedrigsiedenden Wachsfraktionen aus PE-Wirbelschichtversuchen

Abb. 5.5 - GPC der hochsiedenden Wachsfraktionen der PE-Versuche
(aufgenommen mit Poly-1,2-butadien-Kalibrierung und auf PE umgerechnet)



5.2.4 Pyrolyse von PP und PS

Zwei Experimente mit unvermishtem PP-Einsatzmaterial werden einem Experiment mit einer PP/PS-Mischung (Gewichtsverhältnis 90:10) gegenübergestellt.

Die Spalte #7* von **Tab. 5.4** wurde rechnerisch erhalten, indem alle auf PS-Zersetzung zurückzuführenden Verbindungen unberücksichtigt bleiben.

Es wird nur eine leichte Produktveränderung festgestellt, die aber in der Größenordnung der Reproduzierbarkeit liegt, die sich beim Vergleich der beiden PP-Versuche ergibt.

Ein Mischungseffekt kann bei diesen Versuchsbedingungen also nicht aus der Massenbilanz der Wirbelschichtversuche bewiesen werden.

Das Verhältnis Alkan/Alken/Dien in der Ölfraction unterscheidet sich nicht in der Gegenwart von PS. Wenn aber die GCs der niedrigsiedenden Wachsfraktionen miteinander verglichen werden, läßt sich feststellen, daß die Peakverteilung der PP-Wachse aus dem PP/PS-Versuch einfacher ist als die von reinem PP-Einsatzmaterial. Die GCs sind in **Abb. 5.6** und **Abb. 5.7** dargestellt. Ab $i\text{-C}_{30}$ ist die Bildung von Dienen (besonders von einem Isomer) stark bevorzugt, wenn PS in der Eintragsmischung war.

Bei einer Molmasse vom mehreren Hundert g/mol werden beim Cracken der Polymerketten zu Dienen statt zu Alkenen pro Molekül 2 Wasserstoffatome (1 g/mol) zusätzlich freigesetzt, die in der Massenbilanz in anderen Produkten auch wieder auftauchen müssen. Der Gewichtsanteil des Wasserstoffs ist dabei aber so gering, daß der Verbleib beim Betrachten der Massenbilanz nicht geklärt werden kann. Hinzu kommt, daß die Wachsfraktionen zusammen auch nur die Hälfte der Pyrolyseprodukte ausmachen.

Auf eine Veränderung der Pyrolyseprodukte, die aus Polystyrol hervorgehen, wird in Abschn. 5.2.6 eingegangen.

Die verstärkte Bildung von Dienen in der Wachsfraktion beweist jedoch eindeutig einen Mischungseffekt von Polystyrol auf Polypropylen bei gemeinsamer Pyrolyse im Wirbelschichtreaktor. Dieser verändert zwar nicht die Anteile der Produktfraktionen, aber die Zusammensetzung der niedrigsiedenden Wachsfraktion wird durch die Anwesenheit von 10% Polystyrol im Einsatzmaterial signifikant beeinflusst.

Die hochsiedende Wachsfraktion wurde durch GPC charakterisiert. Abweichungen der Molekulargewichtsverteilungen treten bei Anwesenheit von PS im Einsatzmaterial gegenüber reinem PP nicht auf (**Abb. 5.8**). Eine Angabe der PP-Molgewichte in g/mol erfolgt nicht, weil keine Kalibrierung auf diese Polymer möglich war. In Näherung ist aber davon auszugehen, daß die Gewichtsverteilungen denen aus den PE-Versuchen ähnelt (Molgewichte bis etwa 2000 g/mol, Abschn. 5.2.3).

Tab 5.4 - Massenbilanzen der PP/PS-Experimente bei 510°C (in m%)

Experiment		#1	#6	#7*	#7
Einsatzmaterial %	PP PS	100	100	100*	90 10
	Wasserstoff	0,015	0,0081	0,0038	0,0034
	Methan	0,42	0,34	0,31	0,28
	Ethan	0,90	0,96	0,77	0,69
	Ethen	0,31	0,26	0,25	0,23
	Propan	0,45	0,43	0,31	0,28
	Propen	3,5	3,8	3,1	2,8
	n-Butan	0,023	0,021	0,019	0,017
	i-Butan	0,059	0,053	0,044	0,040
	n-Butene	0,16	0,10	0,11	0,10
	i-Buten	1,0	0,99	0,88	0,79
	1,3-Butadien	0,0081	0,0064	0,0059	0,0053
Summe Gase		6,8	6,9	5,8	5,2
	C ₅	3,5	3,2	3,1	2,8
	C ₆	3,0	3,0	2,8	2,5
	C ₇	1,1	1,1	1,0	0,92
	C ₈	0,99	0,86	0,86	0,77
	C ₉	10,0	10,7	10,5	9,4
	=> 2,4-Dimethylhepten	7,1	8,9	9,3	8,4
	C ₁₀	1,0	1,1	1,0	0,90
	i-C ₁₁	0,63	0,64	0,61	0,55
	i-C ₁₂	1,5	1,6	1,5	1,3
	i-C ₁₃	0,80	0,78	0,81	0,73
	i-C ₁₄	0,18	0,19	0,20	0,18
	i-C _{15,16,17}	4,0	4,1	4,1	3,7
	i-C _{18,19,20}	1,4	1,4	1,5	1,4
	Summe Aliphaten	28,2	28,6	28,1	25,3
	=> gesättigt	4,6	4,3	4,1	3,7
	=> einfach ungesättigt	22,0	22,7	22,4	20,2
	=> doppelt ungesättigt	1,6	1,6	1,6	1,4
	=> Alicyclen	0,73	0,72	0,60	0,54
	Benzol	-	-	-	0,0074
	Toluol	-	-	-	0,38
	Styrol	-	-	-	7,1
	Ethylbenzol	-	-	-	0,11
	α-Methylstyrol	-	-	-	0,29
	andere Aromaten	0,021	0,031	-	0,41
	Summe Aromaten	0,021	0,031	-	8,3
	nicht identifiziert oder detektiert	8,5	6,8	3,8	5,1
Summe Öle (Sdp. < 300°C)		36,7	35,4	31,8	38,7
	nicht identifiziert oder detektiert	1,7	1,1	1,3	1,1
	i-C _{21,22,23}	2,2	2,5	2,7	2,4
	i-C _{24,25,26}	1,7	1,9	1,9	1,7
	i-C _{27,28,29}	2,0	2,0	2,0	1,8
	i-C _{30,31,32}	1,9	1,9	2,3	2,1
	i-C _{33,34,35}	2,1	2,0	1,9	1,7
	i-C _{36,37,38}	2,0	1,8	1,8	1,7
	i-C _{39,40,41}	2,0	1,5	1,9	1,7
	i-C _{42,43,44}	2,0	1,8	2,0	1,8
	i-C _{45,46,47}	2,0	1,8	2,0	1,8
	i-C _{48,49,50}	2,0	1,8	2,0	1,8
Summe niedrigsiedende Wachse		21,6	20,2	21,8	19,6
Hochsiedende Wachse (Sdp. > 500°C)		34,6	37,3	40,5	36,4
Ruß		0,26	0,078	0,084	0,075
Summe		100,0	100,0	100,0	100,0

#7*: Werte aus Experiment #7 ohne PS-Zersetzungsprodukte

Abb. 5.6 - GCs der niedrigsiedenden Wachsfraktionen aus PP-Wirbelschichtversuchen

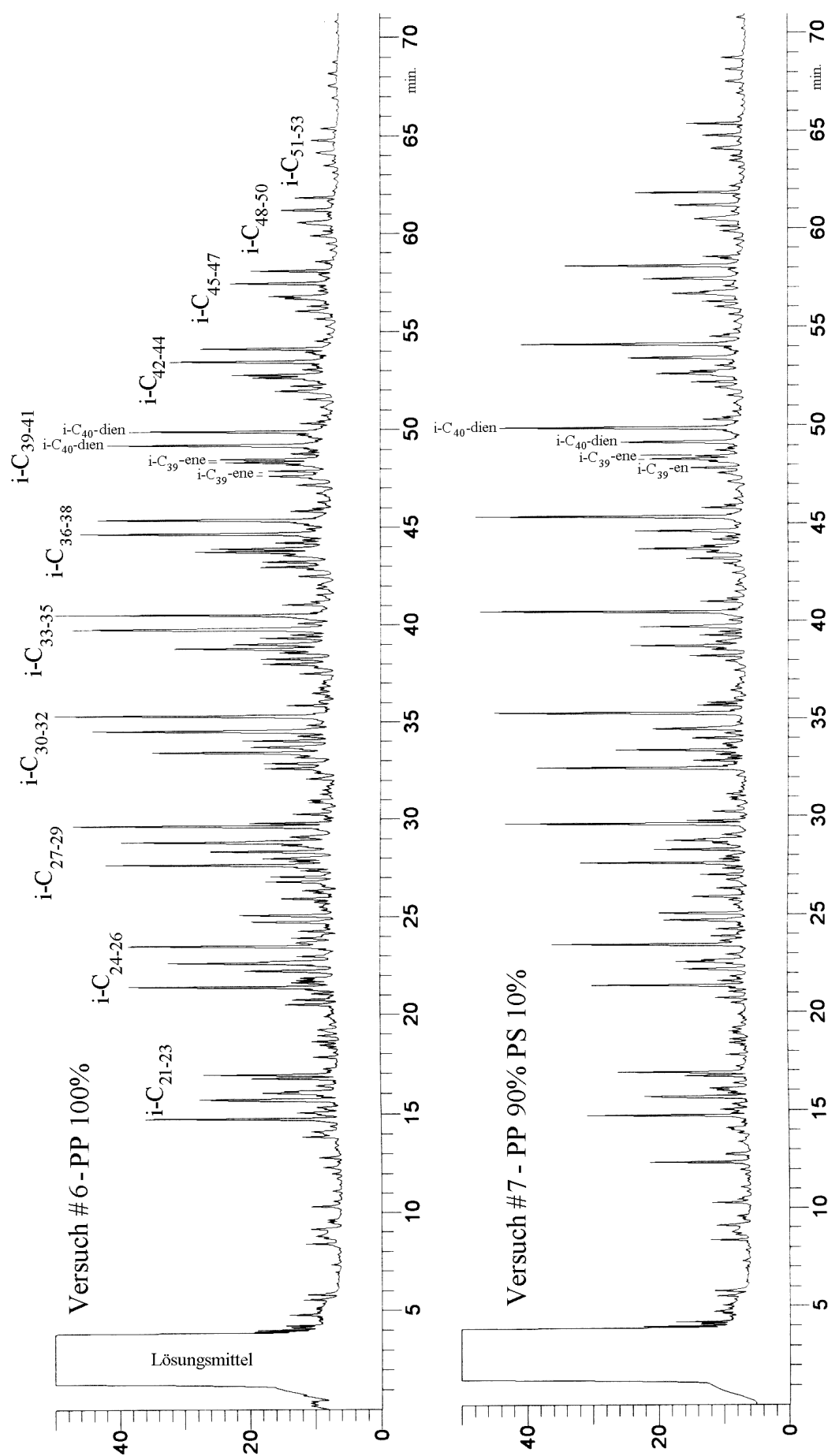
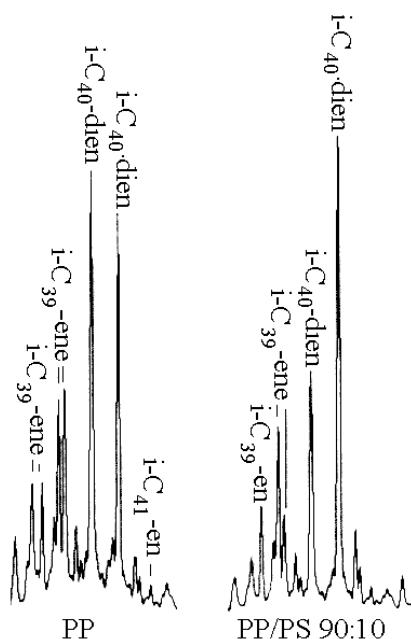


Abb. 5.6 – Ausschnitt aus den GCs der niedrigsiedenden Wachsfraktion

Das Verhältnis Alkan/Alken/Dien in der Ölfraction unterscheidet sich nicht in der Gegenwart von PS. Wenn aber die GCs der niedrigsiedenden Wachsfraktionen miteinander verglichen werden, wird festgestellt, daß die Peakverteilung der PP-Wachse aus dem PP/PS-Versuch einfacher ist als die von reinem PP-Einsatzmaterial. Die GCs sind in **Abb. 5.6** und **Abb. 5.7** dargestellt. Ab $i\text{-C}_{30}$ ist die Bildung von Dienen (besonders von einem Isomer) stark bevorzugt, wenn PS in der Eintragsmischung war.

Bei einer Molmasse vom mehreren Hundert g/mol werden beim Cracken der Polymerketten zu Dienen statt zu Alkenen pro Molekül 2 Wasserstoffatome (1 g/mol) zusätzlich freigesetzt, die in der Massenbilanz in anderen Produkten auch wieder auftauchen müssen. Der Gewichtsanteil des Wasserstoffs ist dabei aber so gering, daß der Verbleib beim Betrachten der Massenbilanz nicht geklärt werden kann. Hinzu kommt, daß die Wachsfraktionen zusammen auch nur die Hälfte der Pyrolyseprodukte ausmachen.

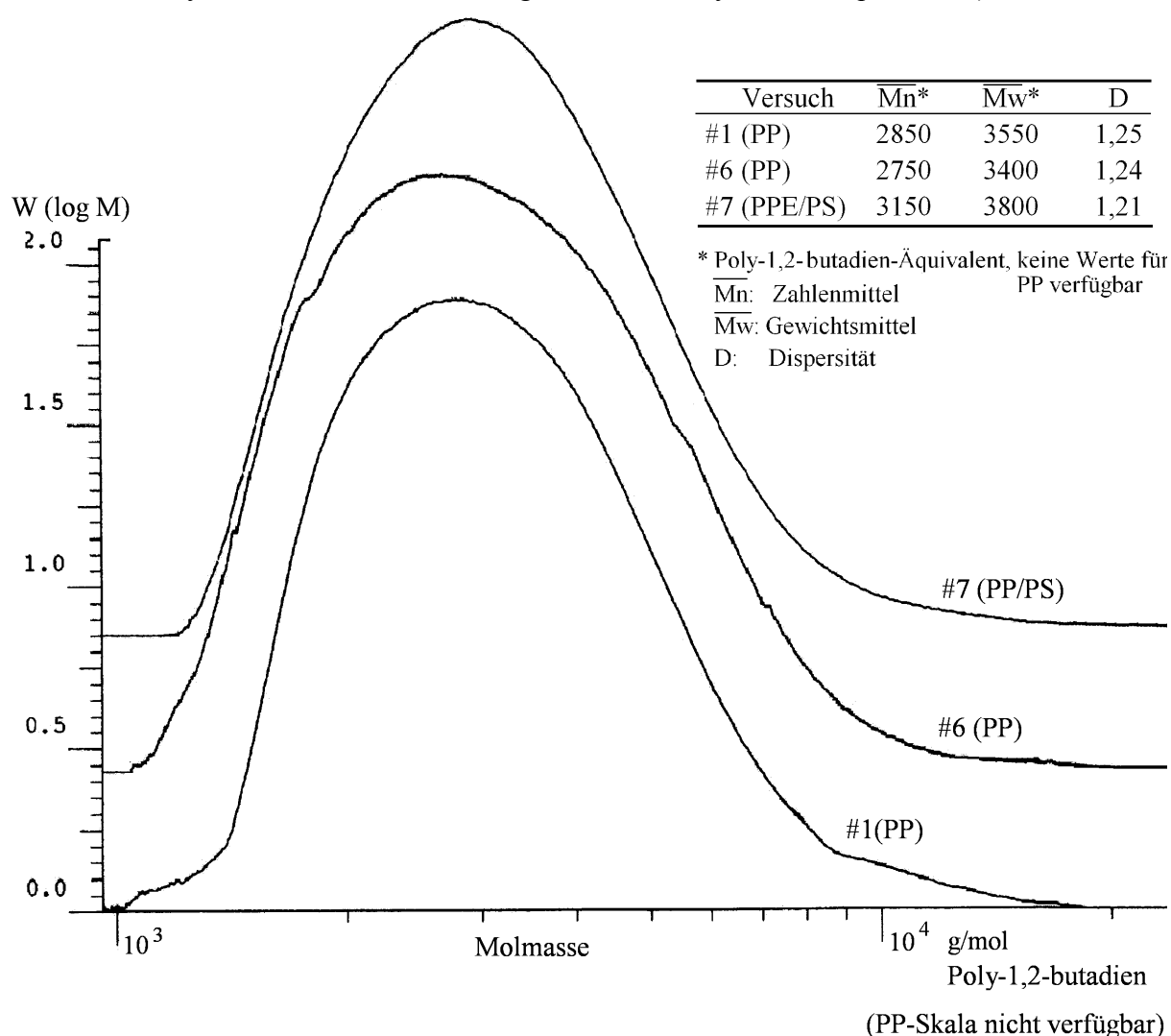
Auf eine Veränderung der Pyrolyseprodukte, die aus Polystyrol hervorgehen, wird in Abschn. 5.2.6 eingegangen.

Die verstärkte Bildung von Dienen in der Wachsfraktion beweist jedoch eindeutig einen Mischungseffekt von Polystyrol auf Polypropylen bei gemeinsamer Pyrolyse im Wirbelschichtreaktor. Dieser verändert zwar nicht die Anteile der Produktfraktionen, aber die Zusammensetzung der niedrigsiedenden Wachsfraktion wird durch die Anwesenheit von 10% Polystyrol im Einsatzmaterial signifikant beeinflusst.

Die hochsiedende Wachsfraktion wurde durch GPC charakterisiert. Abweichungen der Molekulargewichtsverteilungen treten bei Anwesenheit von PS im Einsatzmaterial gegenüber

reinem PP nicht auf (**Abb. 5.8**). Eine Angabe der PP-Molgewichte in g/mol erfolgt nicht, weil keine Kalibrierung auf diese Polymer möglich war. In Näherung ist aber davon auszugehen, daß die Gewichtsverteilungen denen aus den PE-Versuchen ähnelt (Molgewichte bis etwa 2000g/mol, Abschn. 5.2.3).

Abb. 5.8 - GPCs der hochsiedenden Wachsfraktionen der PP-Versuche (aufgenommen mit Poly-1,2-butadien-Kalibrierung, Werte als Polybutadienäquivalente)



5.2.5 Pyrolyse von PE, PP und PS

Eine Mischung aus PE/PP wird mit einem Versuch mit PE/PP/PS-Einsatzmaterial verglichen. Das Verhältnis vom PE und PP beträgt bei beiden Versuchen 60:40. Bei dem zweiten Versuch wurde der PE/PP-Mischung 10% PS beigemischt (**Tab. 5.5**).

Die Spalte #8* der Tabelle wurde rechnerisch aus dem Pyrolyseexperiment # 8 erhalten, indem nur auf PE- und PP-Pyrolyse zurückzuführende Produkte berücksichtigt werden und PS-Zersetzungsprodukte ausgelassen werden.

Tab. 5.5 - Massenbilanzen der PE/PP/PS-Versuche bei 510°C (in m%)

Wirbelschichtexperiment		#3	#8*	#8
Einsatzmaterial %	PE	60	60*	54
	PP	40	40*	36
	PS			10
	Wasserstoff	0,011	0,012	0,011
	Methan	0,33	0,32	0,29
	Ethan	0,58	0,59	0,53
	Ethen	0,54	0,50	0,45
	Propan	0,41	0,46	0,41
	Propen	1,8	1,8	1,7
	n-Butan	0,12	0,13	0,11
	i-Butan	0,025	0,027	0,024
	n-Butene	0,26	0,26	0,23
	i-Buten	0,42	0,38	0,34
	1,3-Butadien	0,037	0,028	0,025
Summe Gas		4,5	4,5	4,1
	C ₅	1,7	1,7	1,5
	C ₆	1,9	1,8	1,6
	C ₇	1,0	0,91	0,82
	C ₈	0,88	0,75	0,67
	C ₉	3,8	4,0	3,6
	=>2,4-Dimethylhepten	2,6	2,7	2,4
	C ₁₀	1,0	0,94	0,85
	i-, n-C ₁₁	0,73	0,65	0,59
	i-, n-C ₁₂	0,94	1,0	0,90
	i-, n-C ₁₃	0,69	0,69	0,62
	n-C _{14,15} + i-C _{14,15,16,17}	2,6	2,5	2,3
	n-C _{16,17} + i-C _{18,19,20}	1,7	1,8	1,6
	Summe Aliphaten	16,8	16,7	15,1
	=> gesättigt	3,5	3,7	3,3
	=> einfach ungesättigt	11,8	11,6	10,5
	=> doppelt ungesättigt	1,5	1,4	1,2
	=> Alicyclen	0,65	0,54	0,49
	Benzol	0,012	-	0,014
	Toluol	-	-	0,50
	Styrol	-	-	6,3
	Ethylbenzol	-	-	0,15
	α-Methylstyrol	-	-	0,29
	andere Aromaten	0,0065	-	0,47
	Summe Aromaten	0,018	-	7,7
	nicht identifiziert oder detektiert	2,6	1,5	3,6
Summe Öle (Sdp.< 300°C)		19,4	18,3	26,4
	nicht identifiziert oder detektiert	0,73	1,1	0,96
	n-C _{18,19} + i-C _{21,22,23}	2,1	2,4	2,2
	n-C _{20,21} + i-C _{24,25,26}	2,2	2,3	2,0
	n-C _{22,23} + i-C _{27,28,29}	2,2	2,3	2,1
	n-C _{24,25} + i-C _{30,31,32}	2,2	2,4	2,1
	n-C _{26,27} + i-C _{33,34,35}	2,3	2,4	2,1
	n-C _{28,29} + i-C _{36,37,38}	2,3	2,3	2,1
	n-C _{30,31} + i-C _{39,40,41}	2,3	2,3	2,1
	n-C _{32,33} + i-C _{42,43,44}	2,3	2,3	2,1
	n-C _{34,35} + i-C _{45,46,47}	2,3	2,3	2,1
	n-C _{36,37} + i-C _{48,49,50}	2,3	2,3	2,1
Summe niedrigsiedende Wachse		23,2	24,4	22,0
hochsiedende Wachse (Sdp.> 500°C°)		52,8	52,7	47,4
Ruß		0,11	0,16	0,14
Summe		100,0	100,0	100,0

#8*: Werte aus Experiment # 8 ohne PS-Zersetzungsprodukte

Die Pyrolyseprodukte unterscheiden sich mit oder ohne PS-Einfluß kaum voneinander. Alle Verbindungen und Produktfraktionen weisen nahezu identische Anteile auf. Eine produktverändernde Wechselwirkung der Polymere, insbesondere von PS auf die beiden anderen Polyolefine, kann anhand des Produktspektrums nicht festgestellt werden.

Eine Analyse der niedrigsiedenden Wachsfraktion, wie sie in den vorangegangenen Experimenten erfolgte, ist hier nicht sinnvoll, da sich die Signale aus den Wachsen, die aus PE und PP hervorgehen, stark überlagern und das Spektrum unübersichtlich machen.

5.2.6 Verbleib des Polystyrols

Wenn Polystyrol einen produktverändernden Einfluß auf die Polyolefine PE und PP hat, muß sich dieser Einfluß umgekehrt auch in den Pyrolyseprodukten des Polystyrols wiederfinden.

Tab. 5.6 und **Abb. 5.9** zeigen die auf PS zurückzuführende Verbindungen der Wirbelschichtversuche. Es wird mit Pyrolyseversuchen verglichen, die mit reinem PS als Einsatzmaterial unter vergleichbaren Pyrolysebedingungen durchgeführt wurden [Rahmenführer 1993]. Diese Ergebnisse sind von 100% auf 10% heruntergerechnet, um die Zahlenreihen besser vergleichen zu können.

Tab 5.6 - Zersetzungsprodukte von Polystyrol

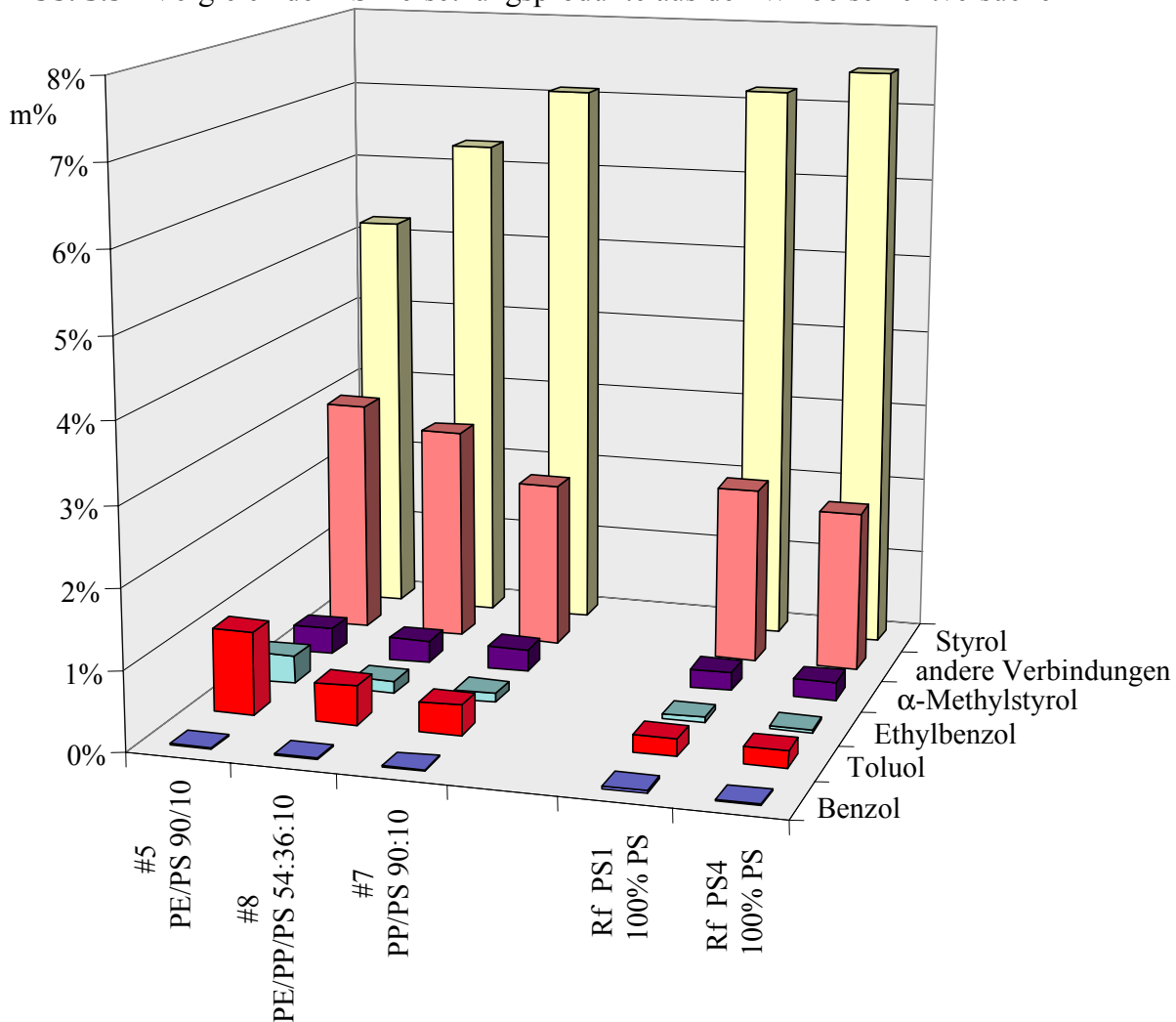
Versuch PE/PP/PS	#5 90:0:10	#8 54:36:10	#7 0:90:10	Rf PS1* 0:0:100	Rf PS4* 0:0:100
Benzol	0,017	0,014	0,0074	0,030	0,013
Toluol	1,1	0,50	0,38	0,22	0,20
Styrol	5,2	6,3	7,1	7,2	7,5
Ethylbenzol	0,36	0,15	0,11	0,066	0,036
α-Methylstyrol	0,34	0,29	0,29	0,23	0,23
andere Verbindungen	3,0	2,7	2,1	2,3	2,0
Summe	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0

* auf 10% Polystyrol heruntergerechnet [Rahmenführer 1993]

Es werden z.T. deutliche Änderungen der Pyrolyseprodukte gegenüber Pyrolyseexperimenten mit reinem PS deutlich. Die Bildung von Toluol vervielfacht sich bei gemeinsamer Pyrolyse mit PE. Ethylbenzol wird ebenfalls weitaus stärker gebildet.

Besonderes bei den Versuchen mit der PE/PS-Mischung nehmen die Aromaten mit gesättigten Seitenketten (Toluol und Ethylbenzol) auf Kosten des ungesättigten Styrols zu. Hier tritt also eine vermehrte Bildung von gesättigten Verbindungen auf.

Dieses ist in Übereinstimmung mit den Beobachtungen von Bockhorn, wonach Styrol bei der Pyrolyse von Polymermischungen als Wasserstoffabstraktor dient und dabei selbst in Ethylbenzol übergeht. Verbunden damit ist eine verstärkte Bildung von ungesättigten Verbindungen aus den Polyolefinen (vgl. Abschn. 3.8.2) [Bockhorn et al. 1998 und 1999].

Abb. 5.9 - Vergleich der PS-Zersetzungsprodukte aus den Wirbelschichtversuchen

5.2.7 Zusammenfassung der Wirbelschichtversuche

Eine Wechselwirkung der Polymere PE und PP war nicht zu beobachten. Die Pyrolyseprodukte verhalten sich additiv.

Bei der Zugabe von 10% PS zu den anderen Polyolefinen kann zwar keine eindeutige Verschiebung in den Anteilen der Produktfraktionen oder der einzelnen Verbindungen in der Massenbilanz bewiesen werden, aber andere Beweise für Wechselwirkungen wurden bei dieser Pyrolysemethode festgestellt: Bei den Pyrolysewachsen von PP tritt eine signifikante Verschiebung zu Dienen auf.

Toluol und Ethylbenzol treten auf Kosten des Styrols in den Pyrolyseprodukten von Polymermischungen vermehrt auf. Hier werden also vermehrt gesättigte Verbindungen erhalten. Dieser Vorgang kann als intermolekulare Wasserstoffverschiebung bezeichnet werden.

Ob eine Erhöhung des PS-Anteils im Einsatzmaterial zu deutlicheren Wechselwirkungen führt, wird im nächsten Abschnitt untersucht.

5.3 Experimente mit gemischten Polyolefinen am Pyro-GC/MS

Um weitere Informationen über mögliche Wechselwirkungen zu erhalten, wurden weitere Pyrolyseexperimente durchgeführt, bei denen auch höhere PS-Anteile im Einsatzmaterial verwendet wurden. Die Experimente wurden mit dem Pyro-GC/MS durchgeführt, das vergleichbare Pyrolysebedingungen wie bei Wirbelschichtversuchen bietet. Beiden Methoden gemeinsam ist eine schnelle thermische Zersetzung und eine schnelle Abführung der Pyrolyseprodukte aus der Crackzone.

Die Ergebnisse des Pyro-GC/MS werden in TIC% (Total Ion Current, Gesamtionenstrom am MS-Detektor) angegeben und sind nicht direkt mit Massenprozent zu vergleichen. Dennoch können durch Vergleichen der Pyro-GC/MS-Versuche untereinander Trends beim Variieren von Prozeßparametern erkannt werden.

5.3.1 Probenvorbereitung

Die verwendeten Polymere sind die gleichen, die auch für die Pyrolyseexperimente im Wirbelschichtreaktor benutzt wurden.

Die Proben wurden im Extruder gemischt, um homogene Proben zu erhalten. Aus den erstarrten Schmelzen wurde Proben mit einem Bohrer entnommen.

5.3.2 Pyrolyse von PE und PP

Die Temperatur des Pyrolyseaufsatzes betrug 510°C. Die gleiche Temperatur wurde auch bei den Wirbelschichtversuchen verwendet. Experimente mit verschiedenen PE/PP-Verhältnissen wurden durchgeführt. Die Experimente wurden mehrmals wiederholt, um die Reproduzierbarkeit dieser Pyrolysemethode zu überprüfen.

Die Ergebnisse werden in **Tabelle 5.7** gezeigt. Die Komponenten der Gas- und Öl-Fraktion können nicht separiert werden, weil sonst die Wachse, auf die hier besonderer Wert gelegt wird, nicht getrennt und analysiert werden können. Daher werden die Verbindungen der Gas- und Ölfraction gemeinsam bilanziert.

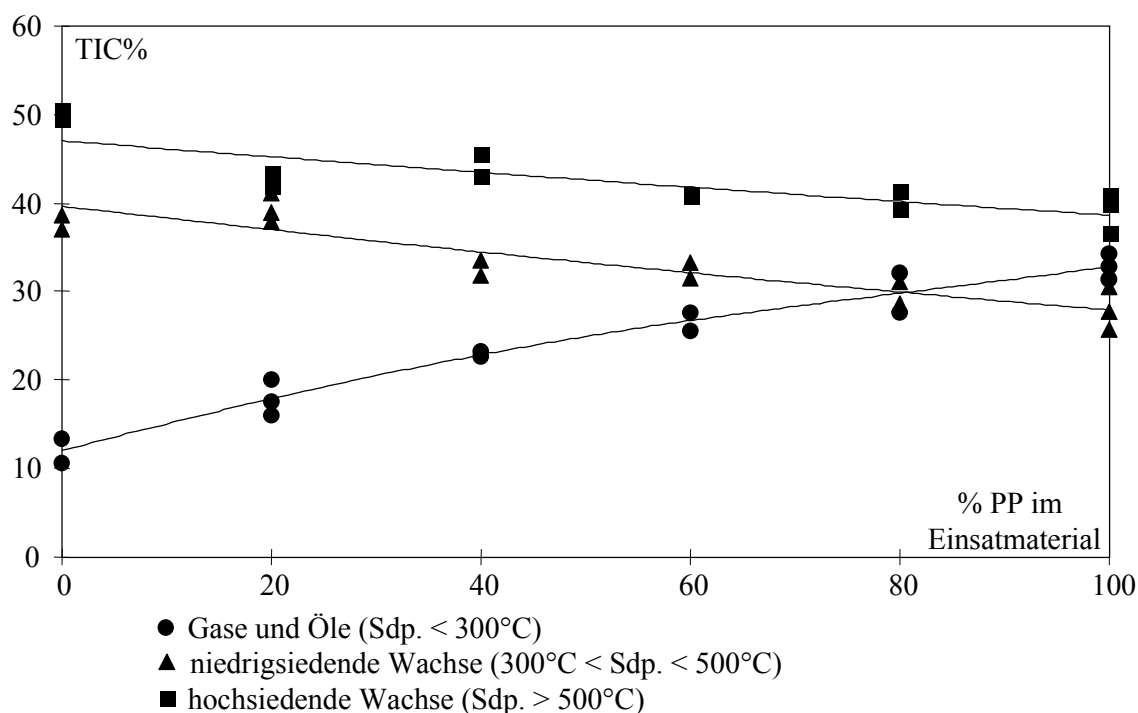
Ein produktverändernder Einfluß wird bei PE-/PP-Mischungen nicht festgestellt. Die Pyrolyseprodukte verhalten sich vielmehr additiv, wie die graphische Auftragung der Produktfraktionen zeigt (**Abb. 5.10**) und ähneln damit den Pyrolyseexperimenten in der Wirbelschicht.

Es werden die gleichen Trends beobachtet, die auch im Wirbelschichtreaktor erhalten werden: Die Gas-/Öl-Fraktion, die bei diesen Messungen gemeinsam erfaßt wird, ist bei PP-Einsatzmaterial weitaus größer als bei geradkettigem Polyethylen.

Tab. 5.7 - Ergebnisse der Pyro-GC/MS-Experimente von PE/PP-Mischungen
(Ofentemperatur 510°C, Werte in TIC%)

Pyro-GC/MS-Experiment Eintragsverhältnis PE:PP Einwaage, µg	#3	#17	#21	#10	#18	#9	#19	#8	#11	#7	#12	#15	#1	#2
	100:0 46	100:0 41	100:0 63	80:20 26	80:20 48	60:40 31	60:40 45	40:60 38	40:60 33	20:80 35	20:80 30	20:80 48	0:100 106	0:100 59
H ₂ , n-C ₁₋₁₅ , i-C ₄₋₁₇ n-C ₁₆₋₁₇ , i-C ₁₈₋₂₀	29,1 2,3	32,0 2,3	30,4 2,4	29,9 2,2	25,8 1,8	23,3 2,4	25,8 1,8	19,3 3,4	20,3 2,9	16,4 3,7	13,8 3,8	12,8 3,1	11,2 2,2	8,8 1,8
Summe Gase und Öle (Sdp.<300°C)	31,4	34,3	32,8	32,1	27,6	25,6	27,6	22,7	23,2	20,1	17,6	15,9	13,4	10,7
n-C ₁₈₋₁₉ , i-C ₂₁₋₂₃	3,1	3,2	3,1	2,5	2,4	3,7	2,6	3,0	2,6	2,8	3,1	2,9	2,7	2,6
n-C ₂₀₋₂₁ , i-C ₂₄₋₂₆	2,2	2,0	2,2	2,1	2,0	2,7	2,1	3,2	2,5	2,9	3,1	2,9	2,8	2,8
n-C ₂₂₋₂₃ , i-C ₂₇₋₂₉	2,4	2,1	2,5	2,2	2,1	3,1	2,5	2,5	2,8	2,9	3,6	3,4	3,2	3,1
n-C ₂₄₋₂₅ , i-C ₃₀₋₃₂	2,3	2,0	2,7	2,3	2,3	2,9	2,4	3,0	2,8	3,2	3,5	3,6	3,4	3,6
n-C ₂₆₋₂₇ , i-C ₃₃₋₃₅	2,2	2,9	3,4	2,7	3,2	3,2	2,7	2,7	3,5	3,7	3,6	4,2	3,7	3,7
n-C ₂₈₋₂₉ , i-C ₃₆₋₃₈	2,5	2,3	3,1	2,7	2,8	3,2	3,1	3,1	3,2	4,0	3,9	4,2	3,8	4,3
n-C ₃₀₋₃₁ , i-C ₃₉₋₄₁	2,9	2,6	2,9	2,8	3,3	3,4	3,6	3,6	3,4	4,3	4,2	4,3	4,1	4,3
n-C ₃₂₋₃₃ , i-C ₄₂₋₄₄	3,0	2,6	3,6	3,4	3,7	3,5	3,7	3,6	3,8	4,4	4,6	4,8	4,4	4,7
n-C ₃₄₋₃₅ , i-C ₄₅₋₄₇	3,6	2,8	3,4	4,2	4,5	3,7	4,4	3,5	4,5	4,9	4,7	5,2	4,4	4,7
n-C ₃₆₋₃₇ , i-C ₄₈₋₅₀	3,4	3,2	3,7	3,7	4,7	4,0	4,5	3,6	4,6	5,0	4,8	5,6	4,7	4,8
niedrigsiedende Wachse (300°C<Sdp.<500°C)	55,6	56,9	59,7	57,0	53,9	55,0	54,7	50,9	52,2	53,1	51,8	51,5	45,8	44,5
hochsiedende Wachse (Sdp.>500°C)	40,9	39,9	36,7	39,3	41,4	41,1	40,8	45,6	43,2	42,0	43,4	42,9	49,5	50,6
Summe	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100

TIC = Total Ion Current, Gesamtionenstrom

Abb. 5.10 - Produktfraktionen der Pyro-GC-MS-Experimente mit PE/PP-Mischungen bei 510°C

5.3.3 Pyrolyse von PE und PS

PS wurde beim Extrudieren in Anteilen von 10 und 50% zu PE hinzugegeben. Die Ergebnisse der Pyro-GC/MS-Experimente sind in **Tabelle 5.8** zu sehen.

Auf der linken Seite der Tabelle erkennt man daß die Pyrolyseprodukte, die auf PS zurückzuführen sind nur einen Anteil von 2 bzw. 15 TIC% haben, obwohl Polystyrol in Anteilen von 10 bzw. 50 Gewichtsprozent im Einsatzmaterial war. Diese Werte demonstrieren eindrucksvoll, wie unterschiedlich die Erfassung und Quantifizierung von aromatischen und aliphatischen Verbindungen in einem Massenspektrometer erfolgt. Aromaten geben sehr viel weniger detektierbare Ionen, weil eine Defragmentierung in MS schwieriger ist und damit seltener auftritt.

Der rechte Teil der Tabelle zeigt nur Pyrolyseprodukte, bei denen alle PS-Zersetzungsprodukte vernachlässigt wurden, um die Pyrolyseprodukte des PE besser miteinander vergleichen zu können.

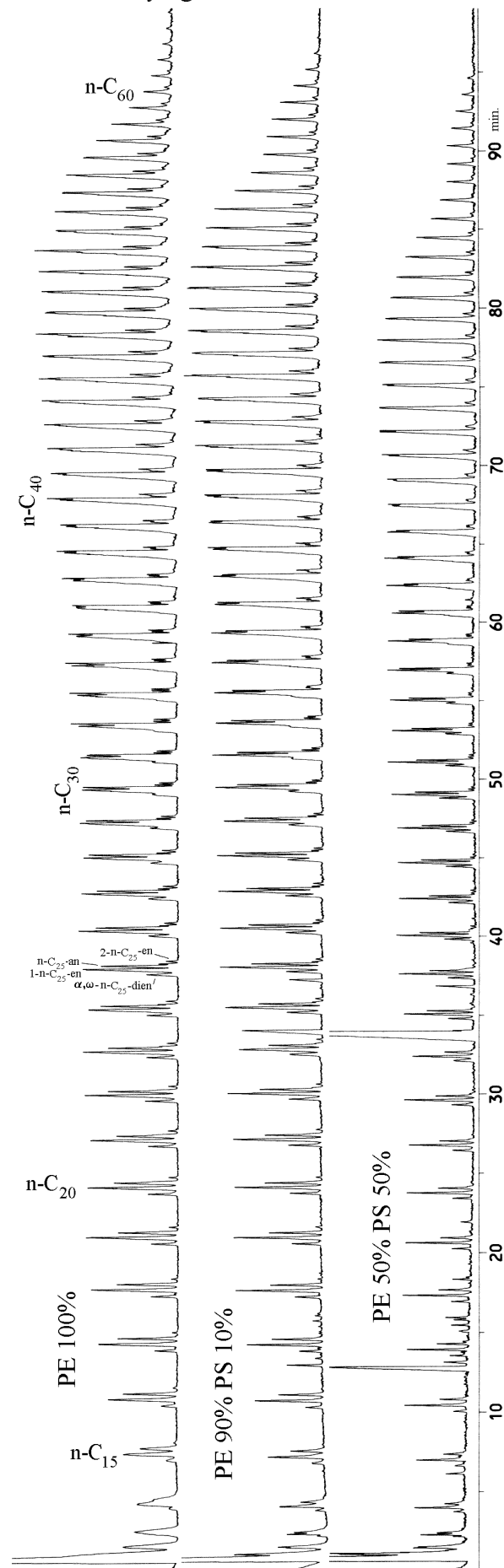
Der Anteil der Gas-/Ölfraction nimmt mit steigendem PS-Gehalt im Einsatzmaterial auf Kosten der hochsiedenden Wachse zu. Die Menge der niedrigsiedenden Wachse bleibt konstant. Die Pyrogramme sind in **Abb. 5.11** dargestellt. Eine verstärkte Bildung ungesättigter Verbindungen wurde nicht beobachtet.

Tab. 5.8 - Pyro-GC/MS-Experimente mit PE/PS-Mischungen
(Ofentemperatur 510°C, Werte in TIC%)

Pyro-GC/MS-Experiment Eintragsverhältnis PE:PS Einwaage, µg	#1 100:0 106	#2 100:0 59	#6 90:10 42	#20 90:10 40	#13 50:50 40	#22 50:50 74	#24 50:50 30	#1 100:0 106	#2 100:0 59	#6 90:10* 42	#20 90:10* 40	#13 50:50* 40	#22 50:50* 74	#24 50:50* 30
ΣPS-Zersetzungsprodukte H ₂ , n-C ₁₋₁₅ n-C ₁₆₋₁₇	-	-	1,9	2,0	16,9	13,1	15,8	-	-	-	-	-	-	-
Summe Gase und Öle (Sdp. <300°C)	11,2	8,8	11,5	14,9	24,3	23,4	24,8	11,2	8,8	11,7	15,2	29,3	27,0	29,4
	2,2	1,8	2,2	1,9	2,0	1,5	1,8	2,2	1,8	2,3	2,0	2,4	1,7	2,1
	13,4	10,7	13,7	16,9	26,3	25,0	26,6	13,4	10,7	14,0	17,2	31,7	28,7	31,5
	2,7	2,6	2,6	2,2	2,0	1,9	1,6	2,7	2,6	2,6	2,3	2,4	2,1	2,0
	2,8	2,8	2,9	2,6	1,9	1,9	2,1	2,8	2,8	2,9	2,6	2,3	2,1	2,5
	3,2	3,1	3,2	2,7	2,3	2,2	2,1	3,2	3,1	3,3	2,8	2,7	2,5	2,5
	3,4	3,6	3,6	3,1	2,6	3,1	2,5	3,4	3,6	3,7	3,2	3,1	3,6	2,9
	3,7	3,7	3,8	3,7	2,7	3,7	2,7	3,7	3,7	3,9	3,7	3,3	4,3	3,3
	3,8	4,3	4,2	4,1	3,0	3,5	2,8	3,8	4,3	4,3	4,2	3,6	4,1	3,4
	4,1	4,3	4,5	4,0	3,2	3,7	3,3	4,1	4,3	4,6	4,1	3,8	4,2	3,9
	4,4	4,7	4,8	4,4	3,3	4,1	3,3	4,4	4,7	4,9	4,5	4,0	4,7	4,0
	4,4	4,7	5,1	4,8	3,7	4,0	3,7	4,4	4,7	5,2	4,9	4,4	4,6	4,4
	4,7	4,8	5,4	4,9	3,7	4,3	4,1	4,7	4,8	5,5	5,0	4,5	5,0	4,8
	37,1	38,7	40,1	36,4	28,4	32,4	28,3	37,1	38,7	40,9	37,2	34,1	37,2	33,6
niedrigsiedende Wachse (300°C < Sdp. < 500°C)	49,5	50,6	44,3	44,7	28,4	29,6	29,4	49,5	50,6	45,2	45,6	34,2	34,1	34,9
hochsiedende Wachse (Sdp. > 500°C)														
Summe	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100

TIC = Total Ion Current, Gesamtionenstrom

Abb. 5.11 - Pyrogramme von PE/PS-Versuchen



5.3.4 Pyrolyse von PP und PS

Der gleiche Trend, der auch bei den Experimenten mit PE/PS-Mischungen zu beobachten war, kann auch hier festgestellt werden. Die Gas-/Ölfraction nimmt mit steigendem PS-Anteil im Einsatzmaterial zu. Die Menge an niedrigsiedenden Wachsen bleibt konstant, die hochsiedenden Wachse verringern sich (**Tab. 5.9**).

In den Pyrogrammen kann auch eine Veränderung im Verteilungsmuster der Wachse ab etwa $i\text{-C}_{30}$ festgestellt werden. Die Bildung von ungesättigten Verbindungen (besonders von einem Dien-Isomeren) ist in Analogie zu den Wirbelschichtversuchen bevorzugt, wenn PS im Einsatzmaterial vorlag (**Abb. 5.12**). Dieser Beweis für eine Wechselwirkung kann leicht gedeutet werden. Das Vorhandensein von PS führt zu einem verstärkten Cracken des Polyolefins.

Bei der Pyrolyse zu Dienen wird aus PP mehr Wasserstoff frei, da bei Dienen zwei ungesättigte funktionelle Gruppen im Molekül vorhanden sind (anstatt nur einer bei Alkenen). Der Verbleib des Wasserstoffs kann mit dieser Meßmethode nicht geklärt werden, zumal auch nicht zwischen Styrol und Ethylbenzol unterschieden werden kann. Diese Verbindungen werden alle gemeinsam in einem Signal erfaßt. Eine Wasserstoffübertragung auf das Styrol ist also möglich.

Der Vorgang der Wasserstoffübertragung darf auch nicht überschätzt werden. Bei Molmassen der Wachse von mehreren Hundert (C_{50} hat ein Molekulargewicht von über 700 g/mol) macht der Gewichtsanteil von zwei Wasserstoffatomen nur einen verschwindend Bruchteil aus.

Bockhorn fand ebenfalls bei seinen Experimenten (vgl. Abschn. 3.8.2), daß Polystyrol sowohl die Pyrolyse durch das Einbringen von Radikalen beschleunigt, als auch Wasserstoff von der aliphatischen Polymerkette aufnimmt, wobei Styrol in gesättigte Aromaten übergeht. Gleichzeitig entstehen vermehrt ungesättigte aliphatische Verbindungen aus den Polyolefinen.

5.3.5 Zusammenfassung der Pyro-GC/MS-Experimente

Die Wechselwirkungen, die bereits bei 10% PS-Zugabe zu PE bzw. zu PP bei Wirbelschichtexperimenten zu beobachten waren, verstärken sich bei höheren Anteilen von PS.

Zu den Veränderungen im Verteilungsmuster der PP-Wachse kommt noch ein verstärktes Auftreten flüchtigerer Pyrolyseprodukte.

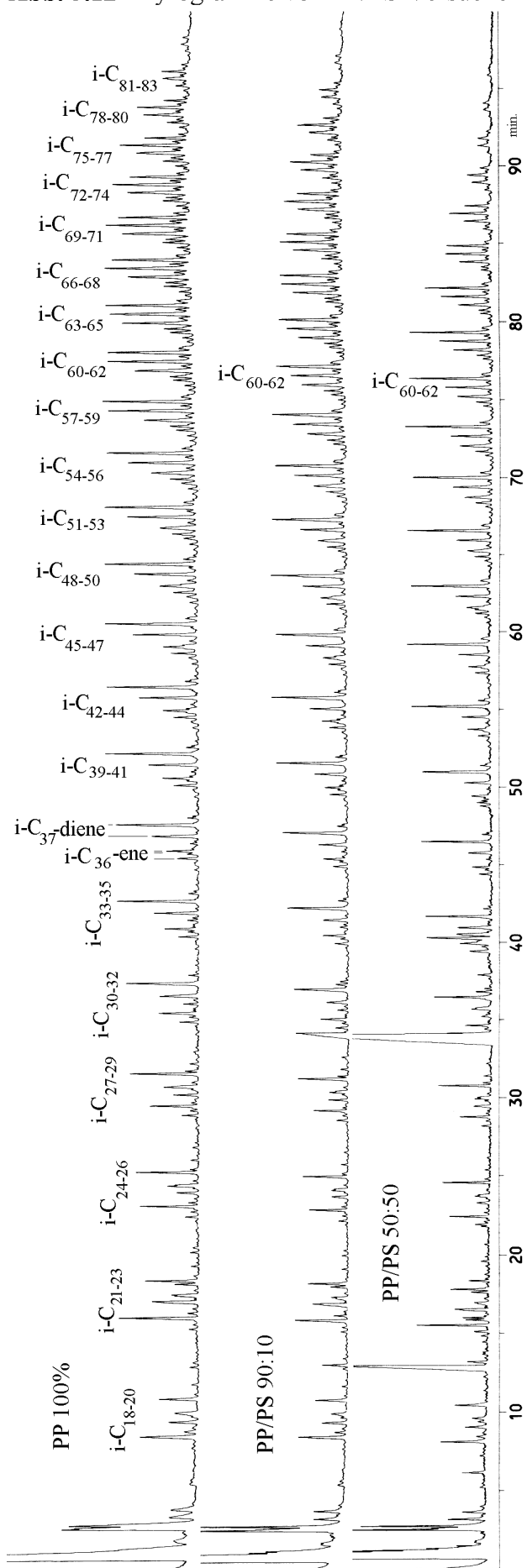
PS hat einen verstärkenden Einfluß sowohl auf die Pyrolyse PE als auch auf die von PP in Pyro-GC/MS-Experimenten, die als Model für die Pyrolyse in der Wirbelschicht herangezogen werden können.

Tab. 5.9 - Pyro-GC/MS-Experimente mit PP/PS-Mischungen
(Ofentemperatur 510°C, Werte in TIC%)

Pyro-GC/MS-Experiment Eintragsverhältnis PP:PS Einwaage, µg	#3 100:0 46	#17 100:0 41	#21 100:0 63	#4 90:10 30	#5 90:10 62	#14 50:50 43	#16 50:50 43	#21 50:50 34	#3 100:0 46	#17 100:0 41	#21 100:0 63	#4 90:10* 30	#5 90:10* 62	#14 50:50* 43	#16 50:50* 43	#21 50:50* 34
Σ PS-Zersetzungsprodukte H ₂ , C ₁₋₁₇	-	-	-	1,7	2,1	26,3	24,8	27,0	-	-	-	-	-	-	-	-
i-C ₁₈₋₂₀	29,1	32,0	30,4	30,2	28,8	28,5	30,8	33,4	29,1	32,0	30,4	30,8	29,4	38,6	40,9	45,8
Summe Gase und Öle (Sdp. <300°C)	2,3	2,3	2,4	1,7	2,1	2,0	2,1	1,5	2,3	2,3	2,4	1,8	2,1	2,7	2,8	2,1
i-C ₂₁₋₂₃	31,4	34,3	32,8	32,0	30,9	30,5	32,9	34,9	31,4	34,3	32,8	32,5	31,5	41,3	43,7	47,9
i-C ₂₄₋₂₆	3,1	3,2	3,1	2,7	2,8	2,4	3,1	3,0	3,1	3,2	3,1	2,8	2,8	3,3	4,2	4,1
i-C ₂₇₋₂₉	2,2	2,0	2,2	2,0	2,0	2,2	1,8	1,6	2,2	2,0	2,2	2,1	2,0	3,0	2,3	2,2
i-C ₃₀₋₃₂	2,4	2,1	2,5	2,5	2,5	1,9	1,9	1,9	2,4	2,1	2,5	2,5	2,5	2,5	2,6	2,7
i-C ₃₃₋₃₅	2,3	2,0	2,7	2,2	2,1	2,7	1,9	2,2	2,3	2,0	2,7	2,2	2,2	3,7	2,5	3,0
i-C ₃₆₋₃₈	2,2	2,9	3,4	2,3	2,2	2,4	2,0	2,2	2,2	2,9	3,4	2,4	2,2	3,2	2,6	3,0
i-C ₃₉₋₄₁	2,5	2,3	3,1	2,7	2,1	1,7	1,5	1,9	2,5	2,3	3,1	2,7	2,1	2,4	2,0	2,6
i-C ₄₂₋₄₄	2,9	2,6	2,9	3,2	2,3	2,5	1,7	2,2	2,9	2,6	2,9	3,2	2,4	3,4	2,2	3,0
i-C ₄₅₋₄₇	3,0	2,6	3,6	3,2	3,1	2,4	1,9	2,0	3,0	2,6	3,6	3,3	3,1	3,2	2,5	2,7
i-C ₄₈₋₅₀	3,6	2,8	3,4	3,0	2,7	2,2	2,3	2,3	3,6	2,8	3,4	3,1	2,8	3,0	3,0	3,2
niedrigsiedende Wachse (300°C < Sdp. < 500°C)	3,4	3,2	3,7	3,0	3,4	2,4	2,4	2,1	3,4	3,2	3,7	3,1	3,5	3,2	3,2	2,9
hochsiedende Wachse (Sdp. > 500°C)	27,7	25,8	30,6	26,9	25,1	22,8	20,4	21,4	27,7	25,8	30,6	27,4	25,7	30,9	27,1	29,3
Summe	40,9	39,9	36,7	39,4	41,9	20,4	21,9	16,7	40,9	39,9	36,7	40,1	42,8	27,7	29,1	22,9
Summe	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100

TIC = Total Ion Current, Gesamtionenstrom

Abb. 5.12 - Pyrogramme von PP/PS-Versuchen



5.4 Pyrolyse der hochsiedenden Wachsfraction am Pyro-GC/MS

Die bei den Wirbelschichtversuchen erhaltenen hochsiedenden Wachsfractionen (Sdp.>500°C) wurden im Pyrolyse-GC/MS erneut pyrolysiert, um abzuschätzen, ob eine zweite Pyrolysestufe bzw. eine Rückführung der hochsiedenden Wachse in die Wirbelschicht die Ausbeute an den niedrigsiedenden Pyrolysewachsen (bis 500°C Sdp.) erhöhen könnte. Diese Produktfraktion könnte in einem Steamcracker eingesetzt werden, während die hochsiedende Fraktion nur mit katalytischen Verfahren weiterverarbeitet werden kann.

5.4.1 Versuche bei gleicher Pyrolysetemperatur

Hierzu wurden homogene Proben des hochsiedenden Wachses der Versuche mit PE- und PP-Einsatzmaterial entnommen und im Pyro-GC/MS zunächst bei gleicher Pyrolysetemperatur (510°C) untersucht.

Die Pyrogramme sind in **Abb. 5.13** dargestellt. Die Ergebnisse werden in **Tab. 5.10** gezeigt.

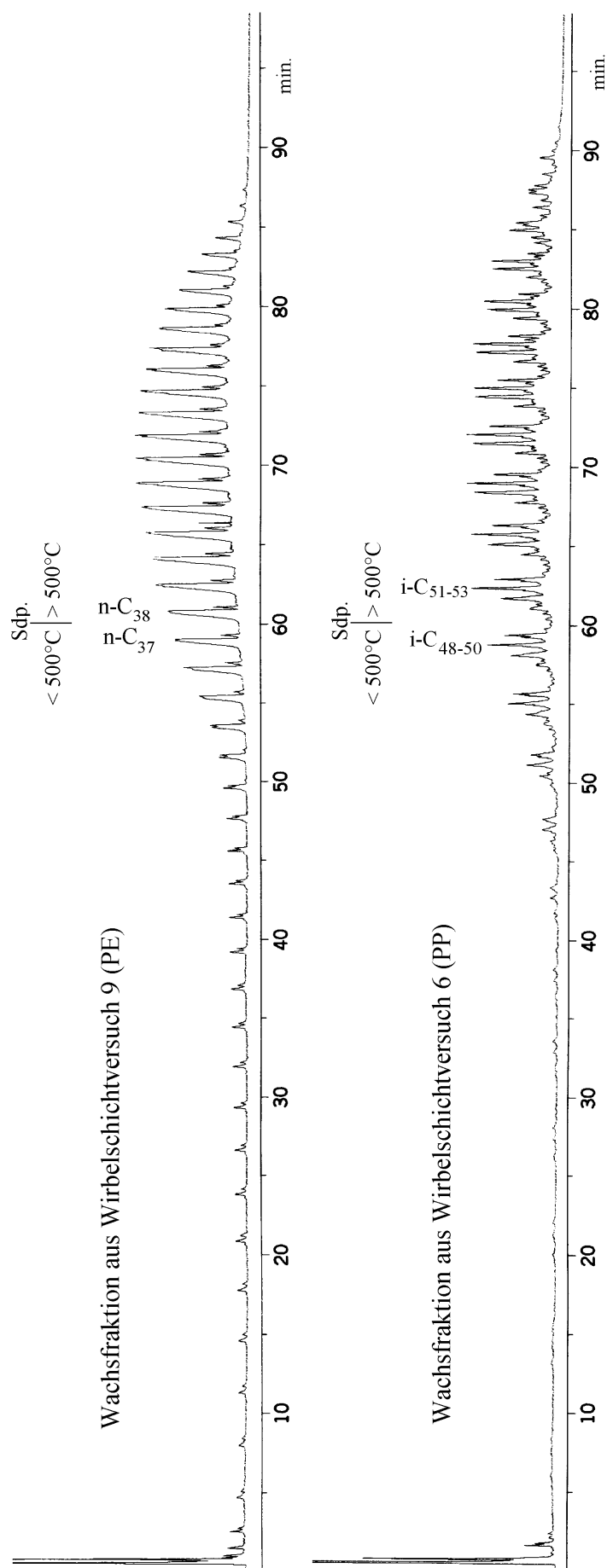
Tabelle 5.10 - Pyro-GC/MS-Experimente von hochsiedenden Wachsen aus den Wirbelschichtversuchen (Werte in TIC%)

Hochsiedende Wachse aus Wirbelschichtexperiment Einsatzmaterial des Wirbelschichtversuches Pyrolysetemperatur, °C Einwaage, µg	#02	#09	#01	#06
	hochs. PE-Wachs	hochs. PE-Wachs	hochs. PP-Wachs	hochs. PP-Wachs
	510	510	510	510
	54	45	36	51
H ₂ , n-C ₁₋₁₅ , i-C ₄₋₁₇	6,8	6,0	8,4	6,2
n-C ₁₆₋₁₇ , i-C ₁₈₋₂₀	0,5	0,2	0,09	0,08
Summe Gase, Öle (Sdp. < 300°C)	7,3	6,3	8,5	6,3
n-C ₁₈₋₁₉ , i-C ₂₁₋₂₃	0,5	0,5	0,01	0,03
n-C ₂₀₋₂₁ , i-C ₂₄₋₂₆	0,5	0,4	0,02	0,04
n-C ₂₂₋₂₃ , i-C ₂₇₋₂₉	0,7	0,4	0,1	0,03
n-C ₂₄₋₂₅ , i-C ₃₀₋₃₂	0,8	0,5	0,1	0,1
n-C ₂₆₋₂₇ , i-C ₃₃₋₃₅	1,0	0,7	0,2	0,3
n-C ₂₈₋₂₉ , i-C ₃₆₋₃₈	1,7	0,8	0,3	0,4
n-C ₃₀₋₃₁ , i-C ₃₉₋₄₁	2,6	1,0	0,6	0,7
n-C ₃₂₋₃₃ , i-C ₄₂₋₄₄	4,4	1,3	0,6	3,1
n-C ₃₄₋₃₅ , i-C ₄₅₋₄₇	5,9	2,9	1,7	5,2
n-C ₃₆₋₃₇ , i-C ₄₈₋₅₀	7,0	5,0	4,5	6,9
Summe niedrigsiedende Wachse (300°C < Sdp. < 500°C)	25,3	13,5	8,2	16,8
Summe hochsiedende Wachse (Sdp.>500°C)	67,4	80,2	83,3	77,0
Summe	100	100	100	100

TIC = Total Ion Current, Gesamtionenstrom

Die Ergebnisse unterscheiden sich signifikant von den Werten, die bei der Pyrolyse von PE oder PP erhalten wurden. Die hochsiedenden Wachse wurden kaum nachgecrackt. Sie gehen vielmehr nahezu unverändert aus der Pyrolyse hervor.

Abb. 5.13 - Pyrogramme (510°C) der hochsiedenden Wachsfraktionen aus den Wirbelschichtversuchen



Etwa 80% der Pyrolyseprodukte haben einen Siedepunkt oberhalb von 500°C. Dabei ist zu berücksichtigen, daß das Einsatzmaterial (der hochsiedende Wachs) aufgrund des fließenden Siedeschnitts bei der Destillation bereits etwas Wachs unterhalb des Siedeschnitts von 500°C enthielt. Dieses ist aus dem Anstieg der niedrigsiedenden Wachsfraktion im Übergangsbereich zu den hochsiedenden Wachsen ersichtlich.

Der Dampfdruck der Wachskomponenten im hochsiedenden Wachs ist bei dieser Pyrolysetemperatur (510°C) anscheinend schon so hoch, daß sie durch Verdampfen den Pyrolysebereich sehr schnell verlassen und nicht thermisch gespalten werden können. Die Wachse könnten den Reaktor aber auch unverdampft, als Aerosol mit dem Gasstrom mitgerissen verlassen.

Besonders bei PP können im Pyrogramm kaum Zersetzungsprodukte des hochsiedenden Wachses erkannt werden.

Von dem hochsiedenden Wachs werden nur einige kleine Bruchstücke abgespalten, wie die Produktfraktion der Gase und Öle beweist. Diese Produktfraktion macht zwischen 6 und 8,5 TIC% aus.

Bei so geringen Umsätzen ist eine Rückführung bei gleicher Pyrolysetemperatur nicht sinnvoll.

5.4.2 Versuche bei höheren Pyrolysetemperaturen

Da bei der ursprünglich gewählten Temperatur von 510°C kein Nachcracken des hochsiedenden Wachses mit vernünftigen Umsatz möglich ist, wurden ergänzende Pyrolysexperimente mit höheren Temperaturen durchgeführt. Hierzu wurde als Einsatzmaterial das hochsiedende Wachs (Sdp. > 500°C) aus dem Wirbelschichtversuch #9 mit PE gewählt und damit Pyro-GC/MS-Versuche bei verschiedenen Pyrolysetemperaturen durchgeführt.

Die erhaltenen Meßwerte sind in **Tabelle 5.11** dargestellt. Die erhaltenen Produktfraktionen werden in **Abb. 5.14** gegen die Pyrolysetemperatur aufgetragen.

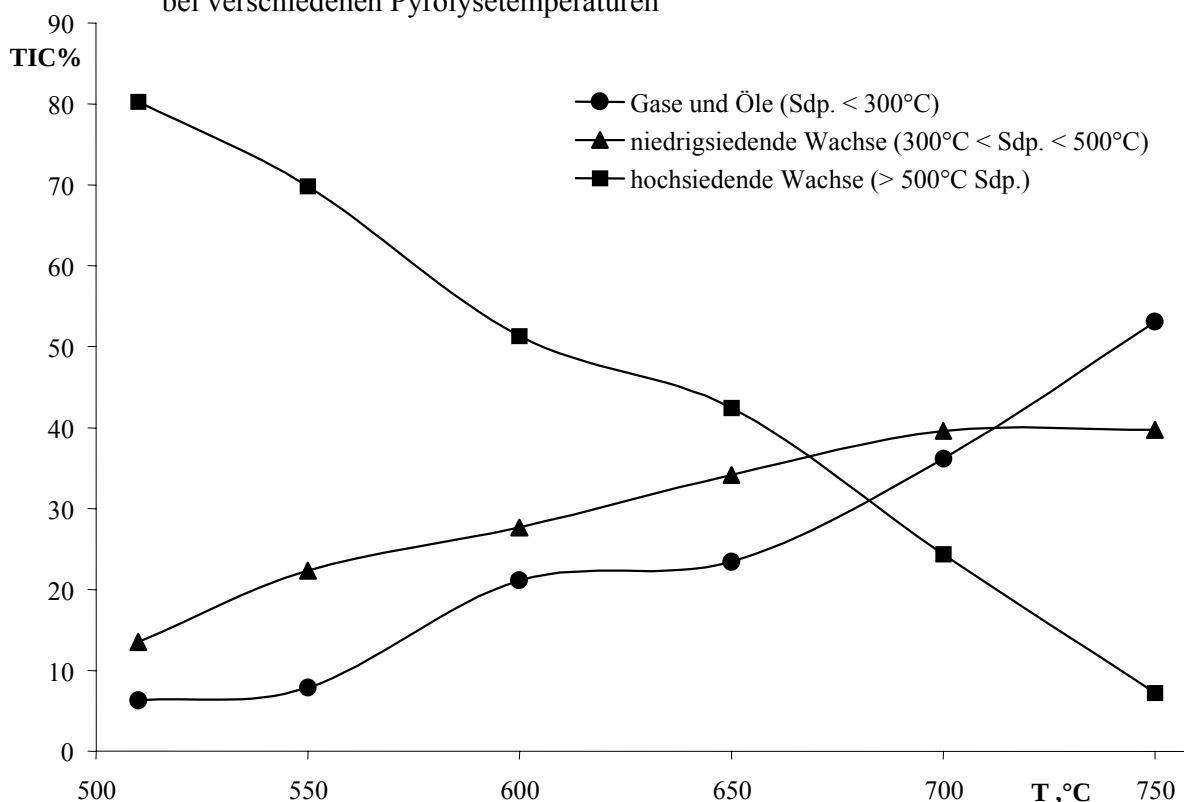
Aus den Messungen am Pyro-GC/MS wird ersichtlich, daß zum Cracken des hochsiedenden Wachses deutlich höhere Pyrolysetemperaturen als 510°C anzuwenden sind

Bei einer Pyrolysetemperatur von 600°C haben noch die Hälfte der Pyrolyseprodukte einen Siedepunkt von über 500°C. Bei 700°C kann dieser Anteil auf ein Viertel gesenkt werden; bei 750°C liegt der Anteil der hochsiedenden Wachse bei unter 10 TIC%.

Tabelle 5.11 - Pyro-GC/MS-Experimente mit hochsiedendem Wachs aus Wirbelschichtversuch #9
Temperaturabhängigkeit der Pyrolyseprodukte (Werte in TIC%)

Einsatzmaterial des Wirbelschichtversuches		hochsiedender Wachs aus PE-Wirbelschichtversuch					
Pyrolysetemperatur, °C		510	550	600	650	700	750
Einwaage, µg		45	50	42	32	32	52
H ₂ , n-C ₁₋₁₅		6,0	7,5	19,8	21,6	32,8	48,2
n-C ₁₆₋₁₇		0,2	0,4	1,3	1,9	3,3	4,9
Summe Gase und Öle (Sdp.<300°C)		6,3	7,9	21,1	23,4	36,1	53,1
n-C ₁₈₋₁₉		0,5	0,6	1,3	1,9	3,8	5,0
n-C ₂₀₋₂₁		0,4	0,6	1,6	2,4	3,8	4,4
n-C ₂₂₋₂₃		0,4	0,5	1,4	2,4	3,6	4,7
n-C ₂₄₋₂₅		0,5	0,7	1,6	2,7	3,7	4,3
n-C ₂₆₋₂₇		0,7	0,9	1,7	2,6	3,4	4,0
n-C ₂₈₋₂₉		0,8	1,1	2,0	3,0	3,6	3,9
n-C ₃₀₋₃₁		0,9	2,3	2,8	3,4	3,9	3,8
n-C ₃₂₋₃₃		1,3	3,8	4,0	4,4	4,4	3,4
n-C ₃₄₋₃₅		2,9	5,4	5,3	5,5	4,7	3,2
n-C ₃₆₋₃₇		5,0	6,4	5,9	5,8	4,7	3,0
Summe niedrigsied. Wachse (300°C<Sdp.<500°C)		13,5	22,3	27,6	34,1	39,6	39,7
Summe hochsiedende Wachse (Sdp.>500°C)		80,2	69,8	51,3	42,5	24,3	7,2
Summe		100	100	100	100	100	100

TIC = Total Ion Current, Gesamtionenstrom

Abb. 5.14 - Produktfraktionen der Pyro-GC/MS-Experimente mit hochsiedenen PE-Wachsen bei verschiedenen Pyrolysetemperaturen

Eine direkte Rückführung der hochsiedenden Wachse aus dem Wirbelschichtexperiment in die gleiche Wirbelschicht mit 510°C erscheint daher nicht sinnvoll. Es müssen höhere Temperaturen angewandt werden, um größere überhaupt sinnvolle Umsätze des hochsiedenden Wachses zu erzielen.

6 Chemisches Recycling von gefülltem PMMA durch Pyrolyse

Es wird untersucht, ob ein Verbundmaterial aus Polymethylmethacrylat (PMMA), das mit dem Füllstoff Aluminiumtrihydroxid (ATH) versehen ist, durch Pyrolyse in der Wirbelschicht in sein Monomer Methylmethacrylat (MMA) überführt werden kann, so daß der Stoffkreislauf durch chemisches Recycling geschlossen wäre.

In früheren Untersuchungen wurde gezeigt, daß sich sowohl ungefülltes PMMA, als auch PMMA mit Silikafüllstoff durch Wirbelschichtpyrolyse mit hohen Ausbeuten (> 95 m%) in das Monomer MMA überführen läßt (**Tab. 6.1**).

Tab. 6.1 - Bisherige Versuche nach dem Hamburger Verfahren mit PMMA-Einsatzstoffen

Material	Pyrolyse-Temperatur, °C	MMA-Ausbeute* m%	Quelle
reines PMMA	450	97,2	[Kaminsky & Franck 1991]
reines PMMA	490	97,1	[Kaminsky & Franck 1991]
reines PMMA	590	58,9	[Kaminsky & Franck 1991]
Automobilrücklichter	490	91,0	[Kaminsky & Franck 1991]
PMMA-Produktionsabwasser	450	58,6 MMA 20,3 BMA**	[Eger 1999]
PMMA-Granulat	450	89,5 - 98,4	[Eger 1999]
PMMA-Granulat	479	93,7	[Eger 1999]
Füllmaterial SiO ₂ (60-72%)	450	83,5 - 90,5	[Eger 1999]

* auf alle organischen Verbindungen bezogen

** BMA: Butylmethacrylat (Co-Monomer)

Als optimale Pyrolysetemperatur wurden 450°C ermittelt. Tieferen Temperaturen wurden nicht untersucht, weil eine Ausbeute nahe an 100 m% als optimal galt.

Bei den Versuchen mit Silika-Füllmaterial lag die Ausbeute geringfügig niedriger als bei den anderen Versuchen. Dies liegt daran, daß das PMMA mit Vernetzern und anderen unbekannten Stoffen versehen wurde, so daß die Ausbeute, bezogen auf alle organischen Verbindungen, 100% gar nicht erreichen konnte. Bei der Pyrolyse dieses Materials werden aber – im Gegensatz zu dem hier untersuchten ATH-PMMA – keine MMA-Verseifungsprodukte (Methanol und Methacrylsäure) beobachtet.

Der Silikafüllstoff konnte ebenfalls zurückgewonnen werden. Er könnte erneut zur Produktion von Verbundmaterialien Verwendung finden.

6.1 Pyrolyse von ATH-gefülltem PMMA im Wirbelschichtreaktor

6.1.1 Das Einsatzmaterial ATH-PMMA

Das zu untersuchende Material ist ein industriell gefertigtes Verbundmaterial, das als langlebiges und dekoratives Baumaterial für Küchen, Tisch- und Schalteroberflächen Verwendung findet.

Das Material besteht zu einem Drittel aus PMMA und zu zwei Dritteln aus dem Füllstoff Aluminiumtrihydroxid (ATH), der gleichzeitig als Flammschutzmittel dient, weil er bei Erhitzung flammenerstickenden Wasserdampf abgibt.

Es enthält außerdem bis zu 2% Pigmente (Titandioxid und Eisenoxide) und andere Bestandteile (Vernetzter und Polymerisationsstarter). Das Material wurde vom Hersteller als feines, rotes Granulat (0,1 - 0,6 mm Durchmesser) zur Verfügung gestellt.

Im folgenden wird aluminiumtrihydroxidgefülltes Polymethylmethacrylat mit ATH-PMMA abgekürzt.

Die Ergebnisse der Elementaranalyse von rotem ATH-PMMA werden in **Tabelle 6.2** gezeigt. Die errechnete Zusammensetzung wurde auf Basis von $\frac{1}{3}$ PMMA und $\frac{2}{3}$ ATH ermittelt und stimmt gut mit den experimentellen Werten überein.

Tabelle 6.2 – Elementarzusammensetzung von ATH-PMMA

	errechnet m%	gemessen m%
Kohlenstoff	20,0	21,8
Wasserstoff	5,3	5,3
Chlor	-	0,00
Glührückstand	43,6 (Al ₂ O ₃)	42,2

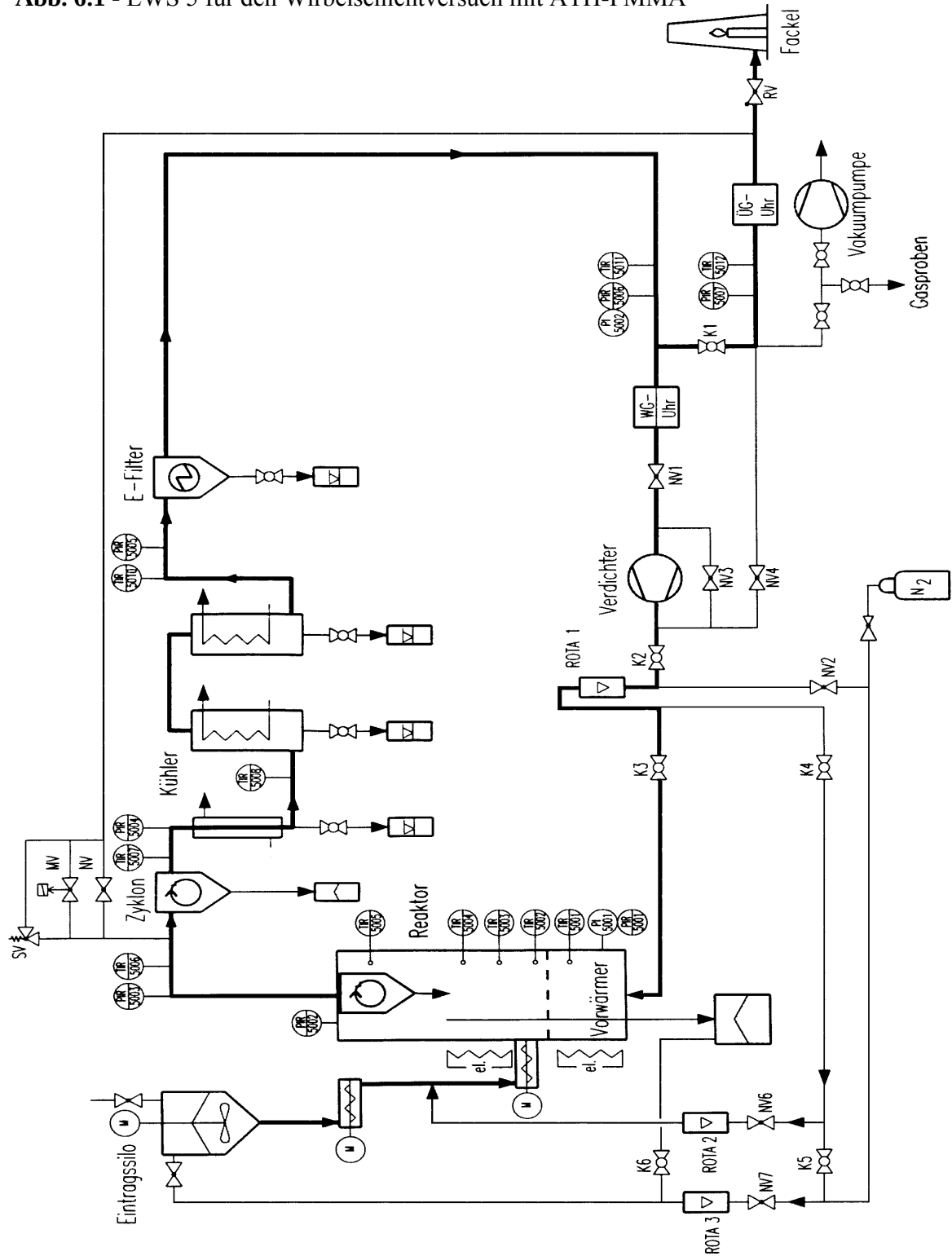
6.1.2 Versuchsparameter

Mit diesem Einsatzmaterial wurde ein Pyrolyseversuch in einem Wirbelschichtreaktor durchgeführt. Die LWS 5 (Laborwirbelschichtanlage 5) wurde, wie in **Abb. 6.1** gezeigt, aufgebaut. Prozeßparameter sind in **Tabelle 6.3** angegeben.

Die Reaktortemperatur von 450°C wurde aufgrund der früheren PMMA-Pyrolyseexperimente mit hohen Monomerausbeuten gewählt.

Der Durchsatz an ATH-PMMA betrug in der ersten Stunde 2 kg/h und wurde dann, da trotz des hohen Feststoffanteils im Einsatzmaterial keine Schwierigkeiten bei der Produktabscheidung auftraten, auf 3 kg/h gesteigert. Insgesamt wurden 12 kg ATH-PMMA eingetragen.

Abb. 6.1 - LWS 5 für den Wirbelschichtversuch mit ATH-PMMA



Tab. 6.3 - Versuchsparameter

Masse Quarzsand, g	9000
Wirbelgasstrom (vor Kompressor), m ³ /h	3,9
mittlere Gasverweilzeit im Reaktor, s	3,2
Eintragsdauer, h:min	4:13
Durchsatz (0 - 1 h), g/h	2000
(1 - 4:13 h), g/h	3000
ATH-PMMA Eintrag, g	12000
Temperaturen	
vor Wirbelschicht, °C	333 ± 3
Wirbelschicht, unten, °C	450,5 ± 0,5
Wirbelschicht, mitte, °C	450,2 ± 0,5
Wirbelschicht, oben, °C	440 ± 1
Freeboard (Beruhigungszone), °C	438 ± 1
vor Kompressor, °C	21
Drücke (über Atmosphäre)	
vor Wirbelschicht, mbar	123 ± 3
vor Kompressor, mbar	18 ± 1

Die eingesetzten und die nach dem Versuch geborgenen Fraktionen sind in **Tabelle 6.4** dargestellt. Die Wiederfindungsrate des eingetragenen Materials liegt bei 98,4 Massenprozent (m%). In der normierten Tabelle werden Verluste anteilig auf alle Produktfraktionen umgerechnet.

Tab. 6.4 - Eingesetzte und geborgene Fraktionen

	Masse (g)	Masse (g) ohne Sand	Anteile (m%) ohne Sand	normierte Anteile (m%)
Einsatzstoffe				
ATH-PMMA	12000	12000	100,00	
Quarzsand	9000	-	-	
Summe	21000	12000	100,00	
Produktfraktionen				
Gase	239,7	239,7	2,00	2,03
Flüssigkeiten	5907,5	5907,5	49,23	50,05
Feststoffe im Reaktor	9777	777	6,48	6,58
Feststoffe im Überlauf	112,7	112,7	0,94	0,95
Feststoffe im Zyklon	4767,2	4767,2	39,73	40,39
Summe	20804	11804	98,37	100,00

6.1.3 Zusammensetzungen der Produktfraktionen

6.1.3.1 Gasfraktion

Die gasförmigen Pyrolyseprodukte des Wirbelschichtversuchs machen nur 2 m% des Einsatzmaterials aus. Die mittlere Zusammensetzung der Überschußgases wird in **Tabelle 6.5** dargestellt. Vorgelegter Stickstoff wird nicht aufgeführt, da es sich nicht um ein Pyrolyseprodukt handelt.

Etwa drei Viertel des Gases machen die Kohlenoxide aus, die aus der Zersetzung der Estergruppe von MMA stammen. Der Anteil an Kohlenoxiden aus der Wassergasreaktion sollte bei dieser geringen Pyrolysetemperatur noch keine Rolle spielen.

Die Heizwerte der Gasfraktion betragen $H_o = 22,9 \text{ MJ/Nm}^3$ und $H_u = 21,9 \text{ MJ/Nm}^3$.

Berücksichtigt man nur die Gase bis einschließlich C_4 , d.h. nur die Gaskomponenten die auch unter Standardbedingungen gasförmig sind, so liegen die Werte geringfügig niedriger: $H_o = 21,2 \text{ MJ/Nm}^3$ und $H_u = 19,4 \text{ MJ/Nm}^3$

Tabelle 6.5 – mittlere Gaszusammensetzung

Verbindung	m%
Kohlenmonoxid	19,5
Kohlendioxid	57,5
Wasserstoff	0,40
Methan	5,1
Ethan	1,1
Ethen	2,8
Propan	0,76
Propen	3,9
iso-Butan	0,16
n-Butan	0,14
trans-2-Buten	0,40
1-Buten	0,56
iso-Buten	4,7
cis-2-Buten	0,35
1,3-Butadien	0,093
Summe Gase (< C₅)	97,4
Pentane	0,055
Pentene	0,72
Pentadiene	0,081
Hexane	0,035
Hexene	0,053
Methylmethacrylat	1,5
Summe Öle (> C₄)	2,6
Summe	100,0

6.1.3.2 Flüssige Produkte

Nach der Aufarbeitung der flüssigen Pyrolyseprodukte wurden eine gelbe Ölfraktion, eine klare Wasserphase und ein brauner, fester Destillationsrückstand erhalten. Die Zusammensetzungen von Öl- und Wasserphase werden in **Tabelle 6.6** vorgestellt.

Die Elementarzusammensetzung der Ölfraktion (**Tab. 6.7**) ist annähernd übereinstimmend mit der von reinem MMA (60,06% Kohlenstoff, 8,06% Wasserstoff).

Die Wasserfraktion enthält einen beträchtlichen Anteil organischen Komponenten, von denen die Hälfte aus Methanol besteht. Methacrylsäure ist die zweithäufigste Verbindung.

Der pH-Wert der Wasserfraktion war 2,74. Dieser Wert entspricht dem von wässrigen Lösungen von Carbonsäurelösungen und deutet ebenfalls auf größere Mengen Acrylsäuren hin.

Die Analyse des festen Destillationsrückstandes wird im nächsten Abschnitt zusammen mit den Feststofffraktionen beschrieben.

Tabelle 6.6 - Anteile und Zusammensetzung von Öl- und Wasserfraktion (in m%)

Fraktion		Öl	Wasser
Anteil der Fraktion, m%		26,1	22,9
	Propan	0,015	-
	Propen	0,036	-
	trans-2-Buten	0,019	-
	1-Buten	0,020	-
	iso-Buten	0,15	-
	cis-2-Buten	0,011	-
Summe gelöster Gase		0,25	-
Aliphaten und Alicyclen	Pentene	0,11	-
	Pentadiene	0,034	-
	Hexene	0,093	-
	Methylcyclopentene	0,052	-
	Dimethylcyclopentene	0,082	-
	Octene	0,27	-
Aromaten	Toluol	0,16	-
	Xylol	0,14	-
	Hexamethylbenzol	0,17	-
Sauerstoffhaltige Verb.	Methanol	2,7	8,3
	2-Methylpropanal	0,038	-
	2-Methylpropenal	0,025	-
	2-Methylcyclopentanone	0,18	0,013
	Dimethylcyclopentanone	0,34	0,0086
	Dimethylcyclopentenone	1,98	0,20
Ester	Methylpropionat	0,35	0,015
	Methylisobutyrat	1,3	0,028
	Methylmethacrylat	68,1	1,3
	2-Methylbutansäuremethylester	0,086	-
	2-Methylbutensäuremethylester	0,047	-
	Glycoldimethacrylat	0,84	-
Säuren	Propionsäure	-	0,22
	iso-Butansäure	1,6	0,45
	Methacrylsäure	11,3	2,6
sonstige	nicht identifiziert	4,9	0,35
	im GC nicht detektiert	1,5	3,8
Summe Öle		96,4	17,3
Wasser (H₂O)		3,4	82,7
Summe		100,0	100,0
- nicht gefunden			

Tabelle 6.7 - Elementarzusammensetzung der Öl- und Wasserfraktion (in m%)

Fraktion	Öl	Wasser
Kohlenstoff	60,15	6,35
Wasserstoff	8,32	11,10
Chlor	0,00	0,00

6.1.3.3 Feststofffraktionen

Die Feststofffraktionen umfassen

- den berußten Quarzsand,
- die Feststoffe im Überlaufgefäß (Sand und etwas unverbrauchtes, rotes Einsatzmaterial),
- grauen Feinstaub im Zyklon und
- den Destillationsrückstand.

Die Feststofffraktionen wurden durch Glührückstand bzw. -verlust charakterisiert.

Elementaranalysen vervollständigen die Untersuchungen (**Tabelle 6.8**).

Tabelle 6.8 - Feststofffraktionen

Material aus	Anteil m%	Glührückstand, m%	Glühverlust m%	Kohlenstoff, m%	Wasserstoff, m%
Reaktor	6,58	98,77	1,23	keine Analyse	
Überlauf	0,95	72,0	28,0	keine Analyse	
Zyklon	40,39	86,2	13,8	6,2	1,19
Destillationsrückstand	1,00	41,2	58,8	42,0	4,5
Summe bzw. Mittelwert	48,92	84,8	15,2	-	-

Der Anteil aller Feststofffraktionen bei diesem Versuch betrug 48,9 m%.

Davon blieb der größte Anteil (84,8 m%) beim Glühen zurück und wird als „anorganischer Feststoff“ betrachtet.

Die restlichen Anteile (15,2 m%) der Feststofffraktionen werden als „organische oder wäßrige Feststoffe“ bilanziert und können aus Wasser in nicht vollständig dehydratisiertem ATH, Ruß oder aus unzersetztem PMMA bestehen.

6.1.4 Gesamtmassenbilanz

In der Gesamtmassenbilanz werden alle Produktfraktion anteilig berücksichtigt. Die erste Spalte bezieht sich auf das gesamte Einsatzmaterial. Die zweite bezieht sich nur auf die Gas- und Ölfractionen. Diese Spalte kann mit den Organikbilanzen der früheren PMMA-Experimente verglichen werden.

Tabelle 6.9 – Gesamtmassenbilanz ATH-PMMA-Wirbelschichtexperiment bei 450°C (Werte in m%)

		alle Produkte	nur Gase und Öle
Gase	Kohlenmonoxid	0,40	1,3
	Kohlendioxid	1,2	3,7
	Wasserstoff	0,0081	0,026
	Methan	0,10	0,33
	Ethan	0,023	0,074
	Ethen	0,057	0,18
	Propan	0,022	0,071
	Propen	0,088	0,28
	iso-Butan	0,0032	0,010
	n-Butan	0,0029	0,0092
	trans-2-Buten	0,013	0,042
	1-Buten	0,017	0,053
	iso-Buten	0,14	0,43
	cis-2-Buten	0,010	0,032
	1,3-Butadien	0,0019	0,0060
	Summe Gase	2,0	6,6
Öle	Aliphaten und Alicyclen		
	ΣC_5	0,056	0,018
	ΣC_6	0,040	0,13
	ΣC_7	0,021	0,069
	ΣC_8	0,072	0,023
	Aromaten		
	Toluol	0,042	0,14
	Xylol	0,037	0,12
	Hexamethylbenzol	0,045	0,14
	Sauerstoffhaltige Verbindungen		
	Methanol	2,6	8,4
	2-Methylpropanal	0,010	0,032
	2-Methylpropenal	0,0066	0,021
	2-Methylcyclopentanon	0,051	0,16
	Dimethylcyclopentanone	0,092	0,29
	Dimethylcyclopentenon	0,56	1,8
	Ester		
	Methylpropionat	0,10	0,31
	Methylisobutyrat	0,36	1,1
	Methylmethacrylat	18,1	57,9
	2-Methylbutansäuremethylester	0,022	0,072
	2-Methylbutensäuremethylester	0,012	0,039
	Glycoldimethacrylat	0,22	0,70
	Säuren		
	Propionsäure	0,050	0,16
	Isobutansäure	0,51	1,6
	Methacrylsäure	3,6	11,4
	nicht identifizierte und detektierte Öle	2,7	8,8
	Summe Öle	29,2	93,4
Wasser (H₂O)		19,8	-
Organische und wäßrige Feststoffe*		7,5	-
Anorganische Feststoffe		41,5	-
Summe		100,0	100,0

* Aluminiumhydroxide, Ruß, nicht umgesetztes Einsatzmaterial

In der ersten Spalte, die sich auf das gesamte Einsatzmaterial bezieht, erkennt man, daß Gase und Öle 31 m% der Produkte ausmachen. Das entspricht fast dem Organikanteil von einem Drittel im Einsatzmaterial.

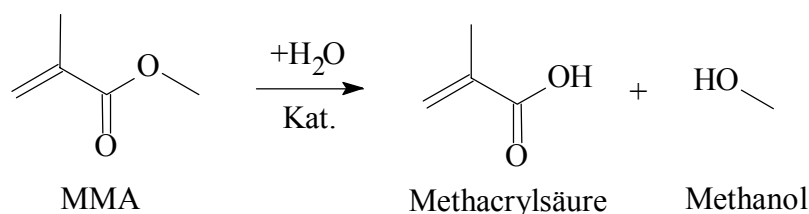
Der Anteil an anorganischen Feststoffen liegt mit 41 m% nahe am Glührückstand des Einsatzmaterials (42,1 m%).

Unter der Annahme, daß das eingetragene ATH-PMMA zu zwei Dritteln ATH besteht und dieses sich vollständig zu Wasser und Al_2O_3 zersetzt, sollten 23,1 m% Wasser entstehen. Auch dieser Wert stimmt gut mit dem gefundenen (20 m%) überein, zumal noch etwas Wasser in der „organischen und wäßrigen Feststofffraktion“ enthalten sein sollte.

Aus der ersten Spalte läßt sich also folgern, daß das Einsatzmaterial bei dem Experiment vollständig umgesetzt wurde.

Aus der zweiten Spalte läßt sich ableiten, daß sich ein großer Anteil des MMA-Monomers zersetzt hat. Während bei Experimenten mit ungefülltem PMMA Monomerausbeuten von 90-95 m% erhalten wurden, liegt die Ausbeute hier bei nur 58 m%. Zersetzungsprodukte des MMA wurden in beträchtlichem Ausmaße gebildet (Kohlenoxide, Acrylsäuren und Methanol).

Aufgrund des hohen Anteils von Methanol und Methacrylsäure in den Pyrolyseprodukten ist davon auszugehen, daß sich ein Teil des gebildeten Monomers hydrolytisch zersetzt. Die Aluminiumoxide mit den sauren Zentren könnten dabei eine katalytische Wirkung (als Lewissäuren) haben.



6.1.5 Energiebetrachtungen zum Wirbelschichtversuch

Während des Experimentes wurde die eingebrachte elektrische Heizleistung gemessen.

Die Energie, die für den Prozeß benötigt wird, teilt sich in drei Anteile auf:

- Energie zum Aufheizen des Wirbelgases ($3,9 \text{ m}^3/\text{h}$) auf Reaktortemperatur,
- Energie zum Aufheizen und Zersetzen des Eintragsmaterials und seiner Spaltprodukte und
- Wärmeverluste des Reaktors.

Die Überlegungen und Ergebnisse der Energiebetrachtungen sind in **Tabelle 6.10** dargestellt.

Die elektrische Leistung P zum Aufheizen des Wirbelgases wurde errechnet. Vor Eintragsbeginn bestand das Gas aus Stickstoff, der während des Versuches durch Pyrolysegase verdrängt wurde. Aufgrund der unterschiedlichen Wärmekapazitäten unterscheiden sich die benötigten Heizleistungen daher leicht.

Durch Messung der elektrischen Heizleistung P ohne Eintrag läßt sich der Wärmeverlust der Anlage bestimmen, indem die zum Aufheizen des Wirbelgas benötigte Leistung abgezogen wird.

In einer industriellen Anlage könnte dieser Wert durch verbesserte Isolation und den Einbau von Wärmetauschern verringert werden.

Die Leistung zur Pyrolyse P_{Pyr} von ATH-PMMA läßt sich bestimmen, indem die benötigte Leistung ohne Eintrag von der benötigten Heizleistung während der Eintragsphase abgezogen wird.

Wenn durch die Eintragsrate (Durchsatz) geteilt wird, erhält man die Energie E_{Pyr} , die je Masse Einsatzmaterial zur Pyrolyse benötigt wird. Diese wurde ermittelt als 1,7 MJ/kg ATH-PMMA. Diese Energie beinhaltet die Crackprozesse und das Aufheizen und Verdampfen des Kunststoffes bzw. seiner Zersetzungsprodukte.

Die Prozeßenergie zum Abkühlen und Kondensieren der Produkte wird hier nicht erfaßt. Sie liegt jedoch in Näherung im gleichen Bereich wie die aufgewendete Heizenergie.

Tabelle 6.10 - Energiebetrachtungen

	Elektrische Heizleistung P , KW	Leistung für Pyrolyse P_{Pyr} , KW	Pyrolyseenergie je kg ATH-PMMA E_{Pyr} , KW/Kgh ⁻¹	Pyrolyseenergie je kg ATH-PMMA E_{Pyr} , MJ/kg
Errechnete Heizleistung für das Wirbelgases (auf 450°C)				
mit Stickstoff (vor Eintragsbeginn)	0,77			
mit Pyrolysegas (nach Eintrag)	0,94			
Mittelwert	0,86			
Gemessene Werte ohne Eintrag				
vor Eintragsbeginn	2,80			
nach Eintragende	3,08			
Mittelwert	2,94			
Wärmeverluste	2,08			
Gemessene Werte mit Eintrag				
Durchsatz 2 kg/h	3,88	0,94	0,470	1,69
Durchsatz 3 kg/h	4,36	1,42	0,473	1,70
Mittelwert			0,47	1,70

6.2 Untersuchungen durch Pyro-GC/MS

ATH-gefüllte Polymethylmethacrylatproben wurden am Pyro-GC/MS untersucht, um die gefundene geringe MMA-Ausbeute bei der Wirbelschichtpyrolyse zu erklären und zu steigern. Die Art der Pyrolyse ähnelt der in der Wirbelschicht. Die Einsatzmaterialien werden nach Einbringen in den Pyrolyseofen bzw. -reaktor schlagartig erhitzt, und die Pyrolyseprodukte verlassen die heiße Crackzone schnell.

Die Ergebnisse werden bei der Pyro-GC/MS-Messung in der Einheit TIC% erhalten. TIC (Total Ion Current, Gesamtionenstrom) ist die Summe aller vom MS-Detektor registrierten Ionen. Diese Zahl ist stark abhängig vom detektierten Molekül, da Moleküle bei der Massenspektrometrie sehr unterschiedlich fragmentieren können. Die Signale für MMA und Wasser wurden in allen Experimenten abgeschwächt, damit die anderen Zersetzungsprodukte besser untersucht werden konnten (Pyrogramme im Anhang).

Daher dürfen Ergebnisse von Pyro-GC/MS-Experimenten (in TIC%) nicht direkt mit Wirbelschichtexperimenten, deren Produkte in Massenprozent (m%) angegeben werden, verglichen werden. Um Trends einzelner Verbindungen beim Verändern von Versuchsparametern zu erkennen, eignet sich dieses Verfahren jedoch ausgezeichnet.

6.2.1 Temperaturabhängigkeit der Pyrolyseprodukte

Die für herkömmliches PMMA optimierte Temperatur von 450°C muß für ATH-PMMA nicht die optimale Pyrolysetemperatur sein. Um dieses zu untersuchen, wurde eine Temperaturreihe am Pyro-GC/MS angefertigt.

Das gleiche Material, das auch für den Versuch im Wirbelschichtreaktor eingesetzt wurde, wurde auch für diese Meßreihe verwendet (rotes ATH-PMMA). Die Ergebnisse der Temperaturreihe werden in **Tabelle 6.11** und **Abbildung 6.2** gezeigt.

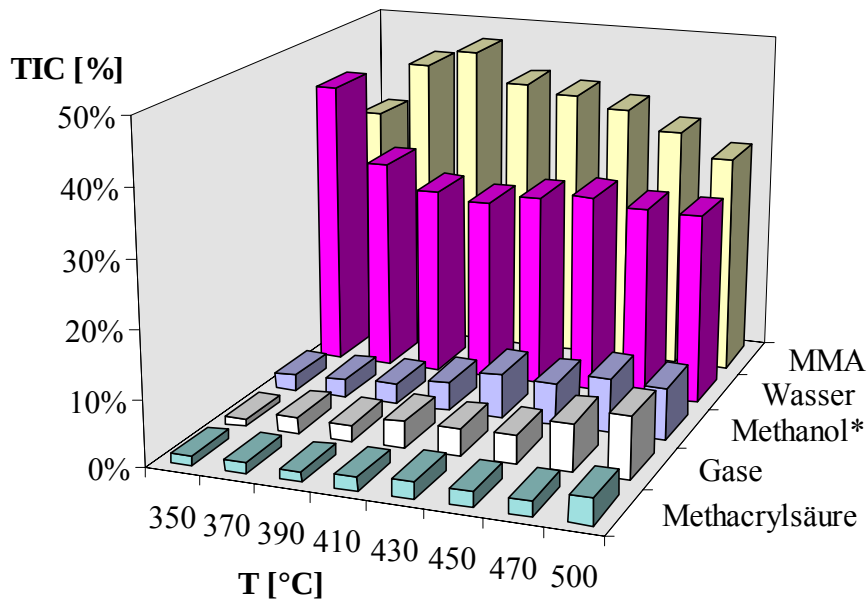
Tab. 6.11 - Pyro-GC/MS-Experimente mit rotem ATH-PMMA (in TIC%)

Pyrolysetemperatur, °C	350	370	390	410	430	450	470	500
Einwaage ATH-PMMA, µg	438	333	462	560	358	481	501	353
Splitverhältnis	1:25	1:20	1:25	1:35	1:20	1:25	1:30	1:15
Gase	1,14	2,51	2,44	3,29	3,34	4,28	7,18	9,39
Methanol*	2,36	2,70	3,04	4,33	7,29	6,30	8,63	7,67
MMA	35,8	44,3	49,0	42,5	42,0	39,6	37,4	33,3
Wasser	43,4	32,0	26,5	27,6	29,1	30,0	28,9	28,8
Essigsäure	-	-	-	-	-	-	0,07	0,10
Propionsäure	-	-	-	0,16	0,11	0,12	0,11	0,15
iso-Butansäure	-	-	-	0,18	0,18	0,15	0,16	0,21
Methacrylsäure	1,46	1,66	1,56	1,99	3,00	3,26	3,25	3,85
Glycoldimethacrylat	11,3	10,8	9,12	10,4	8,62	9,39	8,40	8,49
andere Verbindungen**	4,59	6,08	8,32	8,76	8,38	8,82	8,85	8,09
Summe	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0

- nicht gefunden

* vermischt mit etwas Methylpropionat und Methylisobutyrat

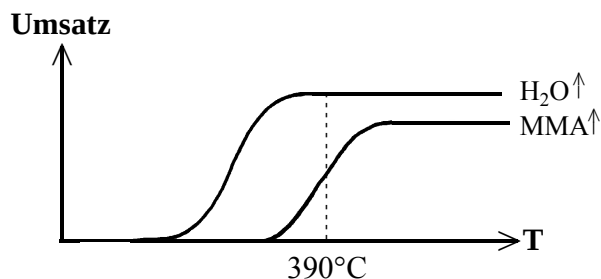
** andere Verbindungen bis 30 min Retentionszeit

Abb. 6.2 – Temperaturabhängigkeit der Pyrolyseprodukte im Pyro-GC/MS

* vermischt mit etwas Methylpropionat und Methylisobutyrat

Bei tiefen Temperaturen entstehen weniger Methacrylsäure und Methanol. Die Menge an Gasen (hauptsächlich bestehend aus Kohlenoxiden) sinkt ebenfalls stark mit fallender Temperatur (**Abb. 6.2**).

Bei Temperaturen unter 400°C steigt der TIC-Anteil von Wasser an. Das bedeutet, daß sich das Polymer (PMMA) nicht vollständig zersetzt hat. Denn bei unvollständiger Zersetzung des Polymers sinkt der Gesamtionenstrom (TIC) ab; die Wassermenge bleibt jedoch in Näherung konstant, da Wasser zuerst aus dem ATH-PMMA abgespalten wird (vgl. Thermogravimetrie Abschn. 6.2.5). Deshalb nimmt der Anteil des Wassers am Gesamtionenstrom zu, weil die Anzahl der vom Detektor erfaßten Ionen sinkt (**Abb. 6.3**).

Abb. 6.3 - zur Erklärung des Anstiegs der TIC-Wassermenge bei tieferen Temperaturen

Demnach läßt sich die Ausbeute an MMA bei einer niedrigeren Prozeßtemperatur steigern und das Auftreten unerwünschter Nebenprodukte verringern. Dabei ist aber eine Prozeßtemperatur zu wählen, bei der das PMMA noch vollständig und mit akzeptabler

Geschwindigkeit zersetzt wird. Eine Pyrolysetemperatur von 400-410°C ergibt bei den Pyro-GC/MS-Experimenten die besten Resultate.

6.2.2 Vergleich von ATH-PMMA zu ungefülltem PMMA

Im Vergleich mit normalem, ungefülltem PMMA treten bei ATH-PMMA sehr viel mehr Nebenprodukte auf, wie **Tabelle 6.12** zeigt. Auch bei diesem Versuch wurde das Material aus dem Wirbelschichtversuch verwendet. Als Vergleichs-PMMA diene gelbes „Gußglas“, hergestellt von Degussa. Dabei handelt es sich um ungefülltes und unvernetztes PMMA.

In den Spalten „ohne Wasser“ wurde der TIC-Anteil für Wasser herausgenommen, um einen Vergleich der beiden unterschiedlichen Einsatzstoffe zu ermöglichen.

Bei den Messungen mit ATH-PMMA werden Methanol, Methylpropionat und Methylisobutyrat gemeinsam bilanziert, weil die Verbindungen aufgrund des großen Methanol-signals nicht getrennt werden können.

Die Ausbeute an MMA ist bei reinem PMMA (Gußglas) größer als bei ATH-PMMA. Die Menge an Methacrylsäure ist etwa 20mal kleiner. Methanol wurde nur in geringen Mengen gefunden.

Tab. 6.12 - Pyro-GC/MS-Experimente mit ATH-PMMA und ungefülltem PMMA (in TIC%)

Pyrolysetemperatur, °C	450	450	450	450
Material	ATH-PMMA	Gußglas	ATH-PMMA	Gußglas
Einwaage, µg	481	281	481	281
Splitverhältnis	1:25	1:20	1:25	1:20
			ohne Wasser	
Gase	4,28	5,92	6,11	6,02
Σ Methanol, Methylpropionat, Methylisobutyrat	6,30		9,00	
Methanol		0,74		0,75
Methylpropionat		0,43		0,44
Methylisobutyrat		0,57		0,58
MMA	39,6	77,54	56,57	78,85
Wasser	30,0	1,67	0	0
Propionsäure	0,12	-	0,17	-
iso-Butansäure	0,15	-	0,21	-
Methacrylsäure	3,26	0,24	4,66	0,24
Glycoldimethacrylat	9,39	-	13,41	-
andere Verbindungen	8,82	12,89	12,60	13,11
Summe	100,0	100,0	100,0	100,0
- nicht gefunden				

6.2.3 Einfluß des Füllmaterials und der Additive

Da bei der Pyrolyse von ATH-PMMA mehr Nebenprodukte gebildet werden als bei reinem PMMA, wurden weitere Pyro-GC/MS-Experimente durchgeführt, um herauszufinden, welche Komponenten im ATH-PMMA für die geringeren Monomerausbeuten verantwortlich sind.

Um den Einfluß der Additive (Füllstoffe, Vernetzer, Polymerisationsstarter) in ATH-PMMA zu untersuchen, wurden von der Herstellerfirma verschiedene Proben hergestellt und geliefert.

6.2.3.1 Proben und Experimente

Die Proben werden in drei Gruppen eingeteilt.

a.) Proben mit Füllstoffen auf der Basis von Aluminiumoxiden und ungefüllte Proben (alle polymerisiert mit chemischen Initiatoren)

- 1 normales ATH-PMMA, 62% ATH
- 2 unvernetztes ATH-PMMA, 62% ATH
- 3 PMMA wie 1 mit Füllstoff 62% $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (#1) *
- 4 PMMA wie 1 mit Füllstoff 62% $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (#2) *
- 5 PMMA wie 1 mit Füllstoff 62% Al_2O_3
- 6 PMMA wie 1, jedoch ohne Füllstoff
- 7 ATH-PMMA (rot) aus dem Wirbelschichtversuch (s. Abschn. 6.1)
- 8 „Gußglas“, ungefülltes, unvernetztes PMMA, hergestellt von Degussa

*Füllstoff durch Dehydratisierung von ATH hergestellt

b.) andere Füllstoffe (auch mit chemischen Initiatoren polymerisiert)

- 9 PMMA wie 1 mit Füllstoff 62% BaSO_4
- 10 PMMA wie 1 mit Füllstoff 62% CaCO_3
- 11 PMMA wie 1 mit Füllstoff 57,4% $\text{Mg}(\text{OH})_2$

Weil alle Proben bei Pyro-GC/MS-Experimenten noch immer zu einem höheren Anteil an unerwünschten Nebenprodukten (Gase, Methanol, Methacrylsäure) führten als die Vergleichsprobe „Gußglas“, wurden noch zusätzliche Proben untersucht. Im Gegensatz zu allen vorherigen Proben wurden diese durch Erwärmung polymerisiert. Diese Proben enthalten also nicht das im herkömmlichen ATH-PMMA enthaltene chemische Initiator- und Stabilisator-System.

c.) Proben hergestellt durch thermische Aktivierung

- 12 PMMA, hergestellt wie ATH-PMMA, ungefüllt, wärmeinitiierte Polymerisation
- 13 normales ATH-PMMA, 62% ATH, wärmeinitiierte Polymerisation
- 14 PMMA wie 12 mit Füllstoff 62% Al_2O_3 , wärmeinitiierte Polymerisation
- 15 PMMA wie 12 mit Füllstoff 62% BaSO_4 , wärmeinitiierte Polymerisation

Die Experimente wurden jeweils bei 400 und 450°C Pyrolysetemperatur durchgeführt. Mehrere Experimente wurden wiederholt, um die Reproduzierbarkeit der Analysen zu überprüfen. Da bei allen Proben aufgrund von Inhomogenitäten zunächst keine reproduzierbaren Ergebnisse erhalten wurden, mußte die Probenmenge, die bei den vorherigen Untersuchungen verwendet wurde (Abschn. 6.2.1 u. 6.2.2), auf etwa 1 mg verdreifacht werden (ungefüllte Proben: etwa 0,4 mg).

6.2.3.2 Ergebnisse

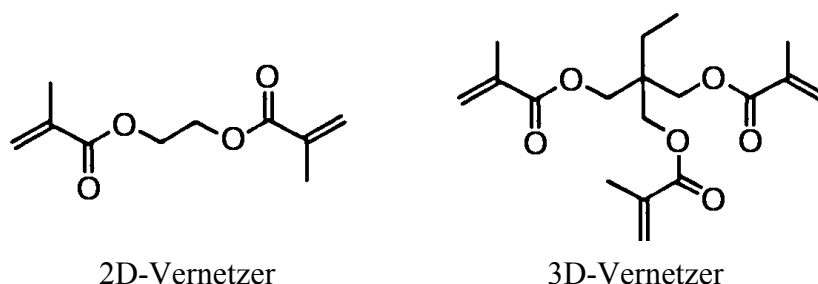
An dieser Stelle werden nur die Meßreihen der Proben 5 und 8 vollständig gezeigt, aus denen die Reproduzierbarkeit dieser Untersuchungsmethode gut ersichtlich ist (**Tabelle 6.13**).

Sämtliche Meßreihen werden tabellarisch im Anhang gezeigt.

Im oberen Teil der **Tabelle 6.13** sind sämtliche detektierte Verbindungen aufgeführt. Beim Vergleich der Proben untereinander stören Verbindungen, die zwar in der einen Probe enthalten sind, in den anderen jedoch fehlen. Daher wurden im unteren normierten Teil der Tabelle nur Komponenten aufgeführt, die direkt auf die thermische Zersetzung von PMMA zurückzuführen sind.

Alle neu gelieferten, vernetzten Proben enthielten, wie durch diese Messungen festgestellt wurde, einen 3-dimensionalen Vernetzter. Das zuvor verwendete rote ATH-PMMA aus dem Wirbelschichtexperiment enthielt einen 2-dimensionalen Vernetzter (**Abb. 6.3**)

Abb. 6.3 Identifizierte Vernetzer 2D: Glycoldimethacrylat
3D: Trimethylolpropantrimethacrylat



Alle Proben mit chemischem Stabilisator/Initiator enthalten eine unbekannte Verbindung, deren Molpeak im Massenspektrometer als $m/z = 279$ gefunden wurde.

In einigen Proben wurden Fettsäuremethylester gefunden, deren Herkunft unklar ist. Der weit verbreitete Weichmacher n-Octylphthalat wurde ebenfalls in einer Probe entdeckt.

Im normierten Teil der Tabelle sind diese Verbindungen nicht enthalten (**Tabelle 6.14** und **Abbildung 6.4**). Diese Werte können dann untereinander verglichen werden.

Tab. 6.13 – Meßwerte der Pyro-GC/MS-Experimente der Proben 5 und 8

Probe Name Füllstoff Polymerisation Pyrolyse-Temperatur, °C Einwaage, µg	5										8									
	Al ₂ O ₃ -Füllstoff 62% Al ₂ O ₃ chemisch										"Gußglas" PMMA ohne nicht bekannt									
	400	400	400	400	450	450	450	450	450	450	400	400	450	450	450	300	300	300	300	300
TIC%	971	971	971	971	1015	1015	1015	1015	1015	1015	397	397	400	400	400	383	383	383	383	383
Gase	3,2	4,2	3,7	3,7	11,2	11,0	11,0	10,6	10,6	10,6	0,6	0,7	2,4	2,4	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5
Methanol*	2,9	2,9	3,8	3,8	8,2	7,9	7,9	8,5	8,5	8,5	0,9	0,8	2,0	2,0	3,3	3,3	3,3	3,3	3,3	3,3
MMA	65,1	65,0	61,9	61,9	48,7	46,4	46,4	44,7	44,7	44,7	91,3	91,0	84,2	84,2	78,2	78,2	78,2	78,2	78,2	78,2
Wasser	1,2	1,1	0,7	0,7	1,6	1,6	1,6	0,6	0,6	0,6	0,5	0,2	1,8	1,8	1,4	1,4	1,4	1,4	1,4	1,4
Propionsäure	-	-	-	-	0,1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
iso-Butansäure	-	-	-	-	0,3	-	-	0,2	0,2	0,2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Methacrylsäure	1,2	1,7	1,8	1,8	1,5	1,3	1,3	1,1	1,1	1,1	0,5	0,6	0,4	0,4	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
Vernetzer (2D)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Vernetzer (3D)	5,7	5,3	5,6	5,6	5,4	6,2	6,2	6,2	6,2	6,2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
m/z = 279	10,9	7,1	9,4	9,4	9,2	12,2	12,2	12,4	12,4	12,4	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Di-n-octylphthalat	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Hexadecansäuremethylester	0,6	0,3	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Octadecansäuremethylester	1,4	1,4	1,5	1,5	1,4	1,4	1,4	1,8	1,8	1,8	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
andere Verbindungen	7,7	11,0	10,8	10,8	11,9	11,5	11,5	13,3	13,3	13,3	6,2	6,8	9,2	9,2	14,1	14,1	14,1	14,1	14,1	14,1
Summe	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0
normierte TIC%**	4,4	5,7	5,3	5,3	16,0	16,6	16,6	16,4	16,4	16,4	0,6	0,7	2,7	2,7	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0
Gase	4,4	5,7	5,3	5,3	16,0	16,6	16,6	16,4	16,4	16,4	0,6	0,7	2,7	2,7	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0
Methanol*	4,0	4,0	5,3	5,3	11,7	11,9	11,9	13,1	13,1	13,1	0,9	0,8	2,3	2,3	3,9	3,9	3,9	3,9	3,9	3,9
MMA	89,9	88,1	86,9	86,9	69,7	69,6	69,6	68,6	68,6	68,6	97,9	97,8	94,6	94,6	92,6	92,6	92,6	92,6	92,6	92,6
Propionsäure	-	-	-	-	0,1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
iso-Butansäure	-	-	-	-	0,4	-	-	0,3	0,3	0,3	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Methacrylsäure	1,7	2,3	2,5	2,5	2,1	1,9	1,9	1,7	1,7	1,7	0,6	0,7	0,4	0,4	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
Summe	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0

* vermischt mit etwas Methylpropionat und Methyl-iso-butytrat

** nur wichtige PMMA-Zersetzungsprodukte berücksichtigt

Tab. 6.14 – normierte und gemittelte Ergebnisse aller Meßreihen

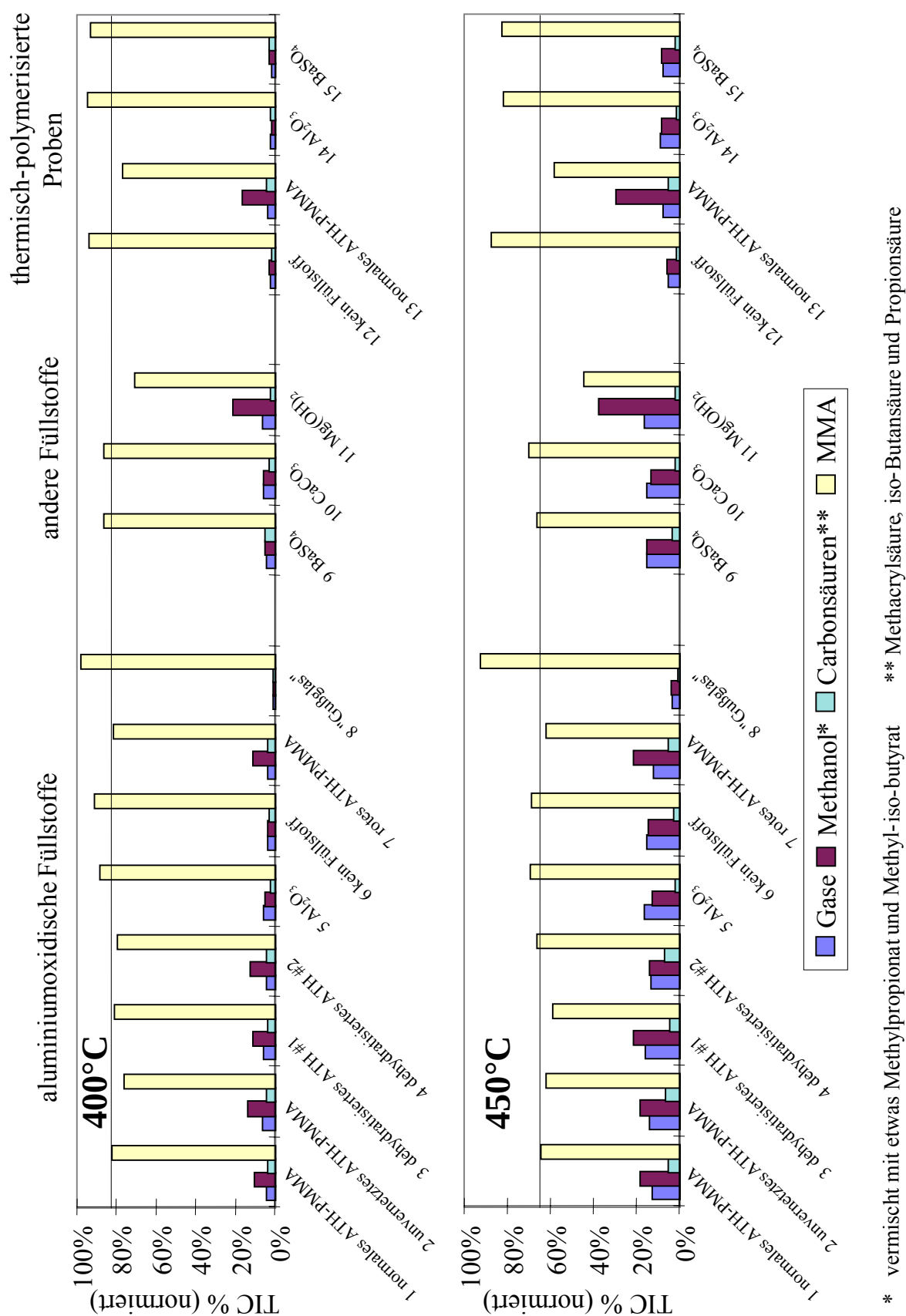
Probe #	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
Name	normales ATH- PMMA	unvernetz- tes ATH- PMMA	ATH dehydrati- siert #1	ATH dehydrati- siert #2	Al ₂ O ₃ - Füller	PMMA, kein Füller	rotes ATH- PMMA	Gußglas PMMA	BaSO ₄ - Füller	CaCO ₃ - Füller	Mg(OH) ₂ - Füller	PMMA, kein Füller	normales ATH- PMMA	Al ₂ O ₃ - Füller	BaSO ₄ - Füller
Füllstoff	62% ATH	62% ATH	62% Al ₂ O ₃ *H ₂ O	62% Al ₂ O ₃ *H ₂ O	62% Al ₂ O ₃	ohne	1/3 ATH	ohne	62% BaSO ₄	62% CaCO ₃	57,4% Mg(OH) ₂	ohne	62% ATH	62% Al ₂ O ₃	62% BaSO ₄
Polymerisation	chemisch	chemisch	chemisch	chemisch	chemisch	chemisch	chemisch	chemisch unbekannt	chemisch	chemisch	chemisch	thermisch	thermisch	thermisch	thermisch
Vernetzter	3D	ohne	3D	3D	3D	3D	2D	ohne	3D	3D	3D	3D	3D	3D	3D
andere gefundene Verbindungen	m/z=279	m/z=279	m/z=279	m/z=279	m/z=279	m/z=279	m/z=279	-	m/z=279	m/z=279	m/z=279	Di-n-octyl- Phthalat	-	-	-
Pyrolyse-Temperatur	400	400	400	400	400	400	400	400	400	400	400	400	400	400	400
Anzahl der Experimente	5	2	1	1	3	2	1	2	1	1	1	2	3	2	1
normierte TIC*	4,1	6,3	5,6	4,4	5,1	3,1	3,3	0,7	3,9	5,2	5,8	2,1	3,1	2,2	1,1
Methanol**	10,2	13,7	10,6	12,5	4,4	3,5	11,1	0,9	4,9	5,5	20,8	2,9	16,3	1,6	2,7
MMA	82,1	76,0	80,7	79,3	88,3	91,0	81,9	97,8	86,3	86,4	71,1	93,6	76,8	94,3	93,5
Methacrylsäure	3,6	3,9	3,2	3,8	2,1	2,5	3,7	0,6	4,9	2,9	2,4	1,5	3,8	2,0	2,6
andere Säuren***	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Summe	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0
Pyrolyse-Temperatur	450	450	450	450	450	450	450	450	450	450	450	450	450	450	450
Anzahl der Experimente	5	2	3	1	3	3	1	4	1	1	1	2	3	2	1
normierte TIC*	12,2	13,6	15,5	13,4	16,3	14,7	11,9	3,2	15,1	15,0	16,0	5,2	7,5	8,9	7,7
Methanol**	17,8	18,3	21,0	13,8	12,2	14,3	21,2	3,7	15,1	13,4	37,8	5,9	29,4	7,9	8,0
MMA	64,6	62,0	58,9	66,1	69,3	68,7	61,9	92,5	66,4	69,8	44,6	87,6	58,0	81,8	82,4
Methacrylsäure	5,0	5,2	4,2	5,8	1,9	2,3	4,6	0,7	3,4	1,8	1,6	1,3	5,1	1,4	1,9
andere Säuren***	0,4	0,9	0,4	1,0	0,3	-	0,4	-	-	-	-	-	-	-	-
Summe	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0

* nur wichtige PMMA-Zersetzungsprodukte berücksichtigt

** vermisch mit etwas Methylpropionat und Methylisobutyrat

*** Propionsäure und iso-Butansäure

¹ Hexadecansäuremethylester² Octadecansäuremethylester

Abb. 6.4 – normierte und gemittelte Ergebnisse aller Meßreihen (graphische Darstellung)

6.2.3.3 Diskussion der Meßreihen

Einfluß des Vernetzers (Proben 1, 2, 7):

Der Vernetzer ändert die Produktzusammensetzung nicht. Bei den Proben 1 (3-dimensionaler Vernetzer), 2 (kein Vernetzer) und 7 (2-dimensionaler Vernetzer) bleibt die Menge der gebildeten Nebenprodukte unverändert.

Vergleich ATH und $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (Proben 1, 3, 4):

Das Produktspektrum ändert sich ebenfalls nicht signifikant. Abweichungen in den Produktmengen liegen im Bereich der Versuchungenauigkeit.

Vergleich ATH und Al_2O_3 (Proben 1, 5 und 13, 14):

Die Mengen an Methanol und Methacrylsäure haben sich mit Al_2O_3 -Füllstoff stark verringert.

Vergleich ATH-PMMA gegen ungefülltes PMMA (Proben 1, 6, 8):

Ungefülltes PMMA ergibt ähnliche Produktzusammensetzungen wie die Füllstoffe Al_2O_3 , BaSO_4 und CaCO_3 . Die Menge an den MMA-Zersetzungsprodukten Methanol und Methacrylsäure hat stark abgenommen, bleibt aber noch immer viel größer als bei ungefülltem PMMA von Degussa (Gußglas, Probe 8)

Andere Füllstoffe (Proben 9, 10, 11):

Sowohl CaCO_3 als auch BaSO_4 -Füllstoffe beeinträchtigen nicht die Pyrolyse von PMMA. Die Produktzusammensetzung ähnelt denen von ungefülltem PMMA und PMMA mit Al_2O_3 -Füllstoff.

$\text{Mg}(\text{OH})_2$ -Füllstoff, der ebenfalls wie ATH unter Erhitzung Wasser abgibt, ergibt die geringste Ausbeute an MMA und die meisten MMA-Zersetzungsprodukte von allen durchgeführten Pyro-GC/MS-Versuchen.

Thermische Polymerisation und chemische Polymerisation (Proben 12-15):

Alle bisherigen Proben ergaben mehr Nebenprodukte (Gase, Methanol, Methacrylsäure) als die Vergleichsprobe „Gußglas“. Daher wurden Proben ohne das von der Herstellerfirma verwendete chemische Starter-/Stabilisierungssystem analysiert, die nur durch Wärmeeinfluß polymerisiert wurden. Bei den thermisch aktivierten Proben mit Al_2O_3 und BaSO_4 -Füllstoff und mit ungefülltem PMMA wurden die Nebenprodukte gegenüber der chemischen Polymerisation gesenkt. Nur bei der Probe mit ATH ergab sich ein höherer Nebenproduktanteil als mit chemischem Starter/Stabilisator. Diese Messung wird als Ausreißer betrachtet.

Zusammenfassend bleibt festzuhalten:

- Art des Vernetzers: kein Einfluß bewiesen
- Ersetzen von ATH durch $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$: kein Einfluß bewiesen
- Ersetzen von ATH durch Al_2O_3 , BaSO_4 , CaCO_3 oder Weglassen des Füllstoffes: weniger unerwünschte Zersetzungsprodukte
- Ersetzen von ATH durch $\text{Mg}(\text{OH})_2$: mehr Nebenprodukte
- Weglassen des chemischen Aktivator-/Stabilisatorsystems bzw. Polymerisation durch Wärmeinitiiierung : weniger Nebenprodukte

Das Auftreten der unerwünschten Nebenprodukte (besonders von Methanol und Methacrylsäure) verringert sich, wenn keine wasserabspaltende Substanz in der Probe ist und wenn das chemische Starter-/Stabilisierungssystem fehlt.

6.2.4 Einfluß von Wasser

Um zu bestätigen, daß Wasser einen großen Einfluß auf die Pyrolyse von PMMA hat, wurde trockenem PMMA-Material vor den Pyrolyseexperimenten Wasser beigemischt.

Es wurde Probe #12 aus Abschn. 6.2.3 gewählt (PMMA, kein Füllstoff, thermisch polymerisiert). Die Pyrolysetemperatur betrug 450°C.

Zunächst wurde der Probe im Probentigel mit einer µl-Spritze Wasser hinzugefügt. Wie das Pyrogramm und die Ergebnisse in **Tabelle 6.15** zeigen, waren die Proben zur Zeit der Pyrolyse bereits wieder trocken. Nach dem Einsetzen des Tiegels in den Probenhalter muß mindestens 5 Minuten zum Inertisieren gewartet werden bevor mit der Messung begonnen werden kann. Dabei wird die Probe mit dem Trägergasstrom gespült und trocknet aus.

Daher wurde das Polymer zusammen mit Wasser in einem Mörser verrieben. Die größere Oberfläche sollte mehr Wasser binden. Aber auch hier trocknete die Probe in der Zeit bis zur Analyse fast aus. Die Polymerprobe wurde nun zusammen mit Wasser und Molekularsieb bzw. Silicagel im Mörser verrieben. Auf diese Weise konnte Wasser erfolgreich an die Probe gebunden werden.

Einwaagen und Zusammensetzungen der Proben können nicht angegeben werden, da sie sich im Zeitraum bis zur Analyse durch Trocknen verändern. Aber die eingebrachte Wassermenge kann mit der im Pyrogramm detektierten Wassermenge korreliert werden.

Die Ergebnisse sind in **Tabelle 6.15** dargestellt. Auch hier ist der normierte Teil der Tabelle aussagekräftiger. Er enthält nur die Verbindungen, die direkt auf die Pyrolyse von PMMA zurückzuführen sind.

Tabelle 6.15 - Pyrolyse von feuchtem PMMA

Wasser zugefügt		nein	nein	mit einer µl-Spritze	Probe mit Wasser gemörsert	Probe mit Wasser gemörsert	Probe mit Wasser und Molekularsieb gemörsert	Probe mit Wasser und Molekularsieb gemörsert	Probe mit Wasser und Silikagel gemörsert
Pyrolyse-Temperatur, °C		450	450	450	450	450	450	450	450
Einwaage, µg		317	587	nicht bekannt	nicht bekannt	nicht bekannt	nicht bekannt	nicht bekannt	nicht bekannt
TIC%	Gas	4,5	4,6	7,1	6,7	10,0	18,9	9,7	9,4
	Methanol*	4,2	6,0	4,9	4,5	8,1	11,7	7,8	9,1
	MMA	78,6	74,2	71,3	71,3	53,6	41,4	60,1	54,0
	Wasser	0,4	0,6	0,9	1,2	4,8	13,3	9,1	5,7
	Propionsäure	-	-	-	-	0,3	0,4	0,5	0,4
	iso-Butansäure	-	-	-	-	0,3	0,2	0,5	0,3
	Methacrylsäure	1,2	1,0	2,0	1,7	3,6	5,4	7,3	6,5
	Vernetzer (3D)	0,9	1,0	1,1	1,0	1,3	0,7	0,7	1,2
	Di-n-octylphthalat	5,5	5,5	6,4	6,8	9,4	3,0	0,6	3,9
	andere Verbindungen	4,5	7,1	6,3	6,8	8,7	4,9	3,8	9,5
	Summe	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0
normierte TIC%**	Gase	5,1	5,3	8,3	8,0	13,2	24,2	11,3	11,8
	Methanol*	4,8	7,0	5,7	5,3	10,7	15,0	9,1	11,5
	MMA	88,7	86,5	83,6	84,7	70,6	53,0	70,0	67,8
	Propionsäure	-	-	-	-	0,4	0,6	0,6	0,5
	iso-Butansäure	-	-	-	-	0,4	0,2	0,5	0,3
	Methacrylsäure	1,4	1,2	2,4	2,0	4,7	6,9	8,5	8,1
	Summe	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0

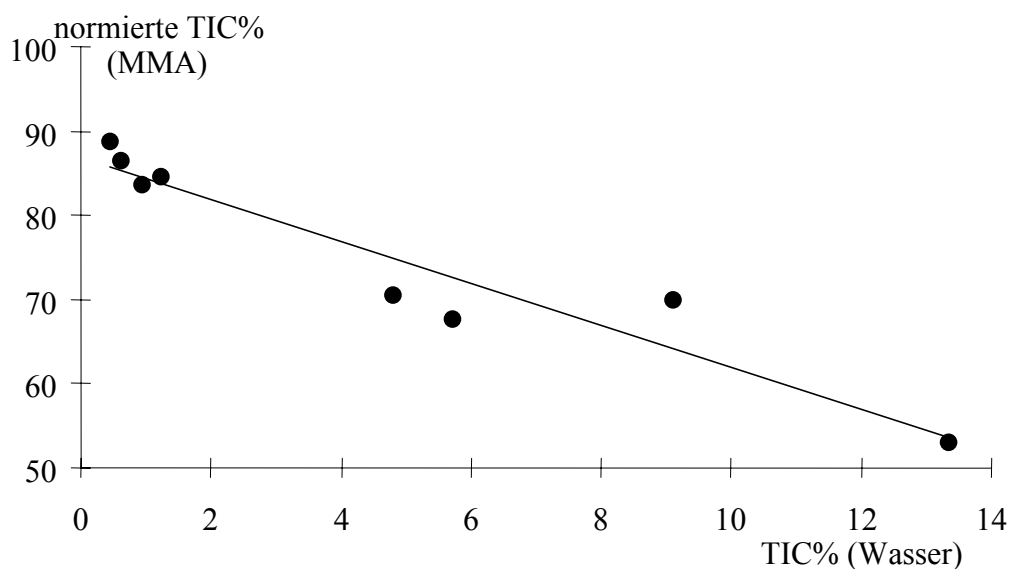
* vermischt mit etwas Methylpropionat und Methyl-iso-butytrat

** nur wichtige PMMA-Zersetzungsprodukte berücksichtigt

Der Anteil der Zersetzungsprodukte nimmt zu, wenn Wasser zur trockenen PMMA-Probe hinzugefügt wurde. Die Menge an gebildetem MMA hängt – im untersuchten Bereich – linear von der eingebrachten Wassermenge ab (**Abb. 6.5**).

Auch wenn kein Aluminiumoxid mit sauren Zentren (Lewissäuren) in der Probe anwesend ist (bei den Versuchen mit Silicagel), verringert sich die MMA-Ausbeute bei der Anwesenheit von Wasser. Der Einfluß des Wassers ist also der entscheidende Faktor; eine Katalyse durch die sauren Zentren des ATH-Füllstoffs scheint nicht so entscheidend zu sein, weil die Zersetzung zu Methanol und Methacrylsäure auch bei Abwesenheit von Aluminiumoxiden eintritt.

Abb. 6.5 – Einfluß des Wassergehalts auf die MMA-Ausbeute



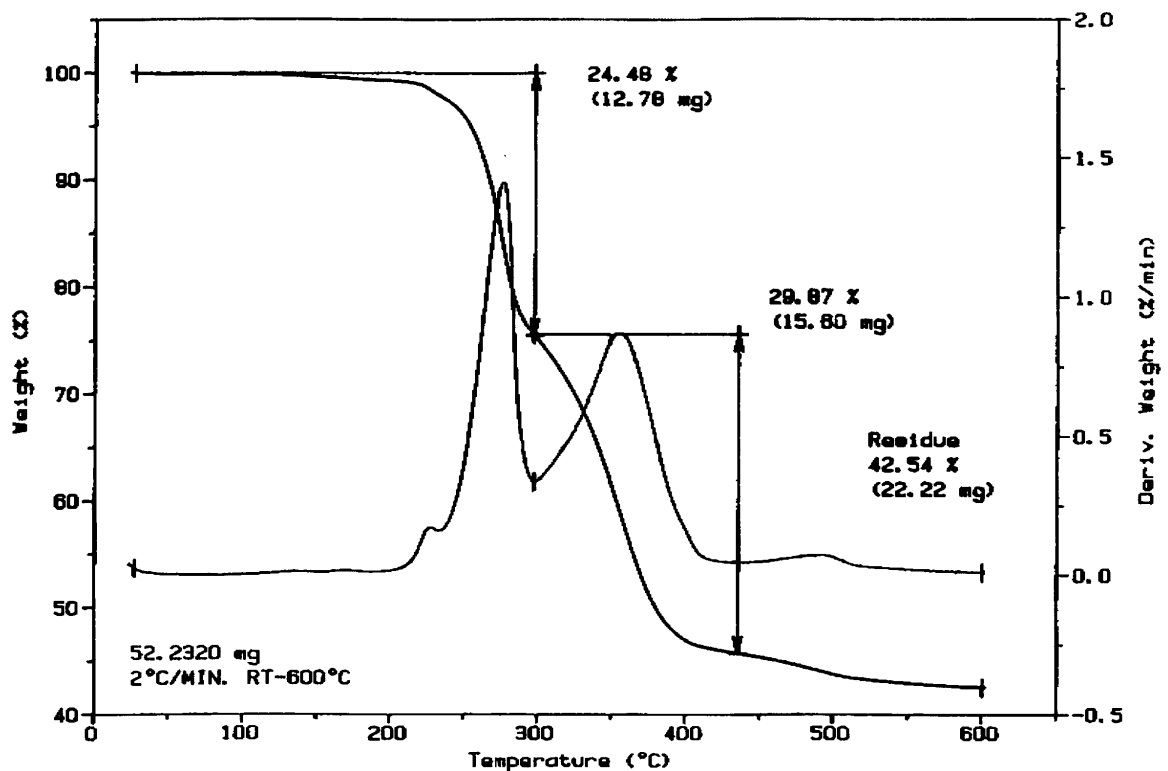
Diese Experimente beweisen, daß Wasser ein sehr wichtiger Faktor für die Pyrolyse von PMMA ist. Wasser in der Probe führt zu mehr Zersetzungsprodukten und einer geringeren Monomerausbeute. Die Monomerausbeute kann direkt mit dem Wassergehalt korreliert werden.

6.2.5 Pyrolyse von getempertem Material

Da Wasser das Auftreten von unerwünschten Zersetzungsprodukten bei der PMMA-Pyrolyse fördert, sollte seine Verringerung im Einsatzmaterial einen günstigen Einfluß auf die MMA-Ausbeute ergeben. Es erscheint wenig sinnvoll, von dem bewährtem ATH-Füllstoff bei der Rezeptur des ATH-PMMA-Verbundmaterials abzuweichen um die Wiederverwertungsmöglichkeiten zu verbessern, da die Produkteigenschaften gerade auf diesem Füllmaterial beruhen.

Thermogravimetrie in inerter Stickstoffatmosphäre zeigt, daß Wasserabspaltung und Polymerzersetzung in zwei Schritten ablaufen (**Abb. 6.6**).

Abb. 6.6 - Thermogravimetrie von ATH-PMMA (2°C/min Heizrate)
angefertigt vom Hersteller des ATH-PMMA



Ab 220-250°C wird Wasser abgespalten. Die Zersetzung des Polymers PMMA ist bei etwa 300°C im Thermogramm zu beobachten. Es ist jedoch bekannt, daß PMMA schon bei Temperaturen von 200°C thermisch instabil ist und sich langsam zersetzt (vgl. Abschn. 3.8.1).

Die folgenden Pyro-GC/MS-Experimente sollen zeigen, ob durch Tempern bzw. Rösten von ATH-PMMA soviel Wasser entfernt werden kann, daß bei einer anschließenden Pyrolyse eine Verminderung der Nebenprodukte auftritt.

6.2.5.1 Tempern von ATH-PMMA

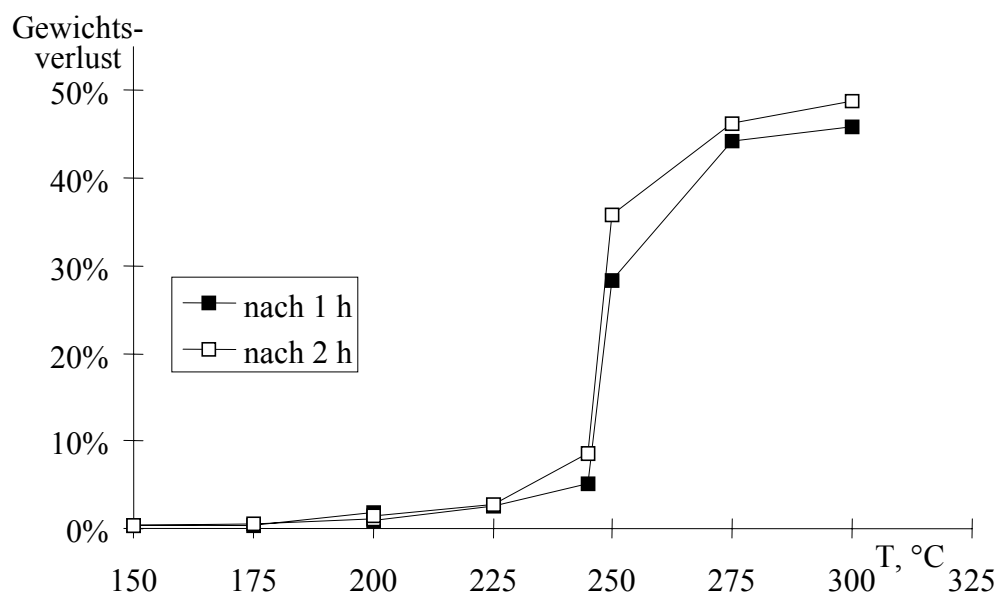
Rotes ATH-PMMA (Material aus dem Wirbelschichtversuch) wurde für jeweils 1 bzw. 2 Stunden im Trockenschrank oder im Muffelofen getempert. Der Gewichtsverlust wurde gemessen (**Tab. 6.16** und **Abb. 6.7**).

Der Gewichtsverlust ist bis 200°C sehr gering und rührt nur von ausgetriebener Feuchte her. Ab 200°C verliert ATH-PMMA Gewicht. Die größte Massenabnahme liegt bei etwa 250°C. Dabei weichen die Gewichtsverluste für Temperzeiten von 1 oder 2 Stunden kaum voneinander ab.

Der maximal mögliche Gewichtsverlust von 57,8 m% bei vollständiger PMMA- und ATH-Zersetzung wird bis 300°C noch nicht erreicht.

Tab. 6.16 – Tempern von ATH-PMMA

Temperatur T, °C	Einwaage, g	Ofen	Gewichtsverlust, m%		
			nach 1 h	nach 2 h	nach 24h
150	0,5	Trockenschrank	0,5	0,4	
175	0,5	Trockenschrank	0,4	0,5	
200	0,5	Trockenschrank	1,8	1,1	
200	5	Trockenschrank	1,0	1,5	
225	0,5	Trockenschrank	2,6	2,8	
245	5	Trockenschrank	5,1	8,6	
250	0,5	Muffelofen	28,3	35,8	
275	0,5	Muffelofen	44,3	46,3	
300	0,5	Muffelofen	45,8	48,8	
820	30	Muffelofen			57,8

Abb. 6.7 - Tempern von ATH-PMMA

6.2.5.2 Pyrolyseexperimente mit getempertem ATH-PMMA

Einige der getemperten ATH-PMMA-Proben wurden im Pyro-GC/MS untersucht. Da sich die Zusammensetzung der Einsatzstoffe aufgrund unterschiedlicher Temperbedingungen unterschieden, wurde auch hier normiert, indem nur die auf PMMA-Zersetzung beruhenden Verbindungen aufgeführt wurden.

Die Meßreihen sind in **Tabelle 6.17** nach Gewichtsverlust beim Tempern angeordnet.

Das Tempern des ATH-PMMA-Verbundmaterials vor der Pyrolyse bringt keine Verbesserung des Produktspektrums. Das Verhältnis von Wasser und MMA ist über einen großen Temperaturbereich konstant. Wasser kann aus ATH-PMMA nicht entfernt werden, ohne daß auch das Polymer Schaden nimmt. Das Auftreten von Nebenprodukten kann nicht vermindert werden.

Tab. 6.17 - Pyro-GC/MS-Experimente bei 450°C mit getempertem ATH-PMMA

getempert bei , °C		175	150	200	225	225	250	250	250	250	250	300	275
Temperatur, h		1	1	1	1	1	1	1	2	1	2	1	1
Gewichtsverlust, m%		0,4	0,5	1,5	2,6	2,6	5,1	8,6	28,3	35,8	44,3		
Einwaage im Pyro-GC/MS, µg		275	248	272	287	283	332	351	264	334	617	272	
TIC%													
Gase		7,4	8,7	6,5	6,6	8,5	6,8	8,5	16,1	23,6	32,1	27,7	
Methanol *		9,9	9,3	10,9	12,2	10,9	10,3	8,1	13,6	12,0	18,1	18,6	
MMA		29,7	27,9	25,5	24,3	27,9	28,6	31,3	29,8	28,4	11,2	15,6	
Wasser		34,7	38,0	39,5	39,7	36,7	34,9	32,6	31,7	25,5	30,8	33,5	
Propionsäure		-	-	-	0,1	-	0,1	-	-	-	-	-	
iso-Butansäure		0,2	0,2	0,2	0,3	0,1	0,3	0,3	-	-	0,3	0,5	
Methacrylsäure		2,2	3,3	3,4	2,9	3,2	2,3	2,3	2,6	3,1	2,9	2,8	
Vernetzer (2D)		9,0	7,5	7,6	7,5	7,7	8,7	7,9	3,1	3,4	1,0	1,2	
m/z = 279		1,8	0,4	0,7	1,6	0,1	1,5	0,3	-	-	-	-	
andere Verbindungen		5,0	4,6	5,8	4,9	4,8	6,5	8,7	3,0	4,2	3,6	-	
Summe		100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	
TIC% (normiert **)													
Gase		14,9	17,7	14,0	14,2	16,8	14,0	16,8	25,9	35,2	49,7	42,5	
Methanol *		20,1	18,9	23,4	26,3	21,6	21,2	16,1	21,9	17,8	28,0	28,5	
MMA		60,1	56,4	54,9	52,4	55,1	59,2	61,9	47,9	42,3	17,4	23,9	
Methacrylsäure		4,5	6,7	7,3	6,2	6,2	4,8	4,6	4,2	4,6	4,4	4,3	
Propionsäure		-	-	-	0,3	-	0,3	-	-	-	-	-	
iso-Butansäure		0,3	0,4	0,5	0,7	0,3	0,6	0,6	-	-	0,4	0,7	
Summe		100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	

* vermisch mit etwas Methylpropionat und Methylisobutyrat

** nur wichtige PMMA-Zersetzungsprodukte berücksichtigt

Es werden sogar höhere Mengen an Methanol und Methacrylsäure gefunden. Ab einer Tempertemperatur von 250°C sinkt der MMA-Anteil stark ab.

Eine thermische Vorbehandlung von ATH-PMMA vor einer anschließenden Pyrolyse führt nicht zu einer höheren Ausbeute des Monomers.

6.3 Zusammenfassung der ATH-PMMA-Experimente und Ausblick

Im Gegensatz zu reinem PMMA und PMMA-Verbundmaterial mit Silikafüllstoff tritt bei der Pyrolyse des ATH-PMMA-Verbundmaterials das Problem der Verseifung des MMA-Esters auf, wodurch sich die übliche hohe Ausbeute an Monomer verringert. Es treten auch mehr Gase (vor allem Kohlenoxide) in den Pyrolyseprodukten auf.

Durch Pyro-GC/MS-Experimente wurde herausgefunden, daß sich die unerwünschten Nebenprodukte bei tieferen Temperaturen verringern. Eine Temperatursenkung von ursprünglich 450°C auf bis auf etwa 400°C ist möglich. Bei noch tieferen Temperaturen setzt sich das Polymer nicht mehr vollständig um.

Die Verringerung der Monomerausbeute ist zum einen dem bei der Thermolyse von ATH entstehendem Wasser zuzuschreiben. Zum anderen verringern auch die im Material enthaltenen Polymerisationsstarter die Ausbeute.

Das thermische Vorbehandeln des ATH-PMMA-Verbundmaterials bringt keinerlei Vorteile. Obwohl beim Tempern auch Wasser aus dem ATH entfernt wird, kann keine Ausbeutesteigerung beim MMA-Monomer erzielt werden.

Weitere Experimente mit diesem Verbundmaterial sind im Arbeitskreis Pyrolyse geplant. Es stehen Experimente bei tieferer Temperatur an. Außerdem soll der Wirbelgasstrom erhöht werden, damit die Pyrolyseprodukte eine geringere Verweilzeit in der heißen Reaktorzone haben und dadurch Nebenreaktionen unterdrückt werden.

7 Pyrolyse von atmosphärischem Destillationsrückstand

7.1 Einleitung

Dieses Kapitel beschreibt die Weiterverarbeitung von Raffinerierückständen durch Pyrolyse nach dem Hamburger Wirbelschichtverfahren.

Die Quimica Nova S.A. mit Sitz in Buenos Aires ist ein Unternehmen der Mineralölbranche, das im Norden Argentiniens dort gefördertes Erdöl ankauft und zu Gasen, Kraftstoffen und Lösungsmitteln verarbeitet. Die vormals staatliche Firma wurde 1992 privatisiert.

Die Produktion befindet sich im nordwestlichsten Bundesstaat Jujuy. Der Bedarf an Kraftstoffen übersteigt die Produktion im Norden Argentiniens bei weitem, so daß große Mengen Kraftstoffe aus dem Industrieraum Buenos Aires herantransportiert werden müssen. Der Transportweg beträgt etwa 2000 km.

Für den bei der Erdölverarbeitung anfallenden atmosphärischen Destillationsrückstand gibt es bislang keine Verwendung. Es handelt es sich um etwa 30.000 t/a. Diese Menge reicht nicht aus, um ihn wirtschaftlich in einem katalytischen Cracker (FCC-Prozeß) zu Raffinerieprodukten zu verarbeiten, da erstens die Investitionskosten als zu hoch erachtet werden und zweitens herkömmliche Cracker für Durchsätze ausgelegt sind, die die jährlich anfallenden Mengen von 30.000 t/a um das zehnfache übersteigen würden.

Es besteht außerdem das Interesse, das Einsatzmaterial zu variieren. Neben dem atmosphärischen Rückstand sollen auch Öl-/Holz-Gemische, Altöl und Biomasse (Holzschnitzel) zu Wertstoffen umgewandelt werden. Das komplette Leistungsspektrum des Hamburger Verfahrens wäre damit gefordert [Quimica Nova 1999].

Um Versuche mit den oben genannten Einsatzmaterialien durchzuführen, wurde eine Pyrolysepilotanlage (30 kg/h) nach dem Hamburger Verfahren in Jujuy errichtet. Außerdem ist die Errichtung von zwei Reaktoren im Maßstab der einstigen Demonstrationsanlagen in Ebenhausen (min. 1t/h Durchsatz) geplant.

Bei Laufzeiten von 300 Tagen pro Jahr ergäbe dies eine Kapazität von 15000 t/a, und ein großer Teil des anfallenden atmosphärischen Destillationsrückstandes könnte verarbeitet werden.

Das argentinische Erdöl ist sehr aromatenarm und besteht überwiegend aus Paraffinen. Durch Destillation erhält man Benzin mit einer Oktanzahl von etwa 60 ROZ. Daher müssen dem Benzin noch andere Komponenten beigemischt werden, damit es als Ottokraftstoff (min. ROZ 90) Verwendung finden kann. Daher ist die Produktion von BTX-Aromaten, die hohe Oktanzahlen haben, sehr erwünscht. In der Europäischen Union ist der Benzolgehalt in Ottokraftstoffen seit dem 1. Januar 2000 auf 1 Vol% begrenzt. Für Kraftstoffe in Argentinien liegt diese Grenze wesentlich höher.

7.2 Der atmosphärische Destillationsrückstand

Ein Versuch mit einem paraffinischen Destillationsrückstand wurde an der Technikumsanlage (TWS) durchgeführt. Dabei wurden Versuchspapameter gewählt, die mit dem Einsatz von gemischten Polyolefinen (höhere Homologe der Paraffine) eine hohe Ausbeute an Aromaten ergaben. Das Material wurde dankenswerterweise von der Mineraloelraffinerie Oberrhein, Karlsruhe (MIRO) in zwei Chargen zur Verfügung gestellt (**Tab 7.1**).

Tab. 7.1 - Charakterisierung des atmosphärischen Destillationsrückstands

	Charge	A	B
	Masse, kg	135,2	45,7
	Vakuumgasöl (370-560°C)*	57%	73%
	Vakuumrückstand (>560°C)*	43%	27%
Elementarzusammensetzung	m% C	85,98	85,97
	m% H	12,65	12,26
	m% N	0,12	0,20
	m% S	0,85	0,97
	H/C-Verhältnis	1,75	1,70

* bestimmt von der Miro, Karlsruhe

Der Rückstand A ging aus der atmosphärischen Destillation eines Rohölgemisches der Marken „Amna“ (77 Vol%, Rohöl aus Libyen) und „Arabian Light Berri“ (23 Vol%) hervor. Der atmosphärische Destillationsrückstand B resultierte aus der Destillation eines Rohölgemisches der Marken „Liverpool“ (61 Vol%) und Foinaven“ (39 Vol%). Beide Sorten sind eng verwandt mit dem Nordseeöl „Forties“.

Bei reinen Paraffinen ist das H/C-Verhältnis etwa 2. Der Wert von etwa 1,75 zeigt, daß auch einige ungesättigte und aromatische Verbindungen im atmosphärischen Rückstand enthalten sind, die in einem niedrigeren Wasserstoff-/Kohlenstoffverhältnis resultieren.

7.3 Technikumsversuch

Ein Verfahrensfließbild der Technikumswirbelschichtanlage (TWS) des Instituts für Technische und Makromolekulare wurde bereits in **Abb. 3.8** gezeigt.

Das Einsatzmaterial wurde mit einer Exzentrerschneckenpumpe im warmen Zustand (60°C wegen besseren Fließverhaltens) in die durch im Kreis geführtes Wirbelgas fluidisierte Wirbelschicht aus 200 kg Sand eingetragen.

Die entstehenden Pyrolyseprodukte verließen den Reaktor mit dem Wirbelgas. In einem Zyklon wurden Feststoffe abgetrennt. Dann wurden in 3 Quenchkühlern die kondensierbaren Produkte ausgewaschen und die Gase auf etwa 5°C abgekühlt. Das Quenchöl war Xylol (Isomerengemisch). Während des Versuches reicherte es sich jedoch nach und nach mit flüssigen Pyrolyseprodukten an. In einem Elektroabscheider wurde das Wirbelgas schließlich

von Aerosolen befreit, bevor es erneut mit Kompressoren als Wirbelgas in den Reaktor gedrückt wurde (Kreisgasführung). Gasometer speicherten einen Teil des Gases als Gasreserve, um Druckschwankungen ausgleichen zu können.

Die Versuchsbedingungen konnten sehr konstant gehalten werden. Versuchsparameter werden in **Tabelle 7.2** gezeigt.

Tab 7.2 - Versuchsparameter des Technikumsversuchs

	Eintragsdauer, h:min	14:07
	Wirbelgasstrom, kalt, m ³ /h	28,28 ± 0,04
	Überschußgas, kalt, m ³	107,26
	Überschußgasstrom, kalt, m ³ /h	7,60
	mittlere Gasverweilzeit im Reaktor, s	8,9
	Durchsatz, kg/h	12,8
	Eintrag, kg	181,0
Temperaturen	vor Wirbelschicht, °C	330 ± 1
	Wirbelschicht unten, °C	755 ± 1
	Wirbelschicht mitte, °C	731 ± 1
	Freeboard (Beruhigungszone), °C	727 ± 1
	nach Zyklon, °C	561 ± 1
	vor Kompressor, °C	2 - 8
Drücke	vor Wirbelschicht, mbar	132 ± 1
	Reaktorkopf, mbar	22 ± 1
	vor Verdichter, mbar	8 ± 1

7.4 Auswertung

Die Einwaagen und Auswaagen des Technikumsversuchs sind in **Tab. 7.3** gegenübergestellt.

Tab 7.3 - Einwaagen und Auswaagen

Einwaagen	m, kg	Auswaagen	m, kg
Charge A	135,2	Gas	83,8
Charge B	45,7	Öl (inkl. Xylol)	154,7
Summe A+B	181,0	Feststoffe im Zyklon	3,1
Sand	200,0	berußter Sand	204,7
davon Feuchte	0,6	Summe	446,3
Quenchöl Xylol	74,5	- Einwaagen	- 455,5
Summe	455,5	Verlust	9,2

Durch Abbrennen von Proben aus der Zyklonfraktion und des Sandes wurde der Glühverlust bestimmt, der als Ruß bilanziert wird (10,2 kg).

Nach Aufarbeitung der Pyrolyseprodukte (Destillation des Produktöls) ergeben sich die Produktfraktionen in **Tabelle 7.4**. Die anorganischen Feststoffe werden nicht mitbilanziert. Es wird nur die Bilanz der organischen Materialien gezeigt.

Da aufgrund der hohen Gasproduktion die Gasuhr am Limit ihres Meßbereichs war, werden die Verluste dem Gas zugeschlagen ($m\%_{\text{korrt}}$) und die Massenbilanz so auf 100 m% korrigiert.

Tab 7.4 - Organikbilanz ohne Quenchöl

Fraktion	M, kg	m%	m% _{korr}
Gasfraktion	83,8	46,3	50,0
Ölfraktion*	63,0	34,8	34,8
Wasserfraktion	1,0	0,6	0,6
Destillationsrückstand	16,2	8,9	8,9
Ruß	10,2	5,7	5,7
Summe	174,2	96,3	100,0
Eintrag	-181,0	100,0	
Verlust	6,7	3,7	

* ohne vorgelegtes Xylol

7.5 Gesamtmassenbilanz

Durch Zusammenfassen der Analyseergebnisse der einzelnen Produktfraktionen ergibt sich die Gesamtmassenbilanz (**Tab. 7.5**).

Bei diesem Technikumsversuch wurden 20,5 Massenprozent (m%) BTX-Aromaten (BTX= Benzol, Toluol, Xylol) erhalten. Insgesamt wurden 33,5 m% Aromaten erhalten.

Die restlichen Bestandteile des Öls bestehen aus wenigen Aliphaten und Alicyclen; Kettenlängen größer als C₇ wurden nicht gefunden. Zusammen machen diese Verbindungen 1,1 m% aus. Davon sind 80% cyclische Verbindungen und über 85% doppelt ungesättigt.

Die gefundenen Thiophenderivate (zusammen 0,85 m%) bestehen zu 40% aus Thiophen, zu 20% aus Methylthiophenen und zu 40 % Benzo- und Dibenzothiophenen.

Die Gasfraktion macht etwa die Hälfte der Produkte aus. Methan und Ethen sind die wichtigsten Komponenten. Die Heizwerte der erhaltenen Gasfraktion (nur Gase bis C₄ berücksichtigt) betragen $H_o = 53,8 \text{ MJ/kg}$ bzw. $52,2 \text{ MJ/Nm}^3$ und $H_u = 49,5 \text{ MJ/kg}$ bzw. $48,0 \text{ MJ/Nm}^3$. Die spezifischen Heizwerte sind sehr hoch und entsprechen damit denen von Propan ($H_o = 50,45 \text{ MJ/kg}$ und $H_u = 46,76 \text{ MJ/kg}$).

Verglichen mit dem Brennergas Propan ($H_o = 91,0 \text{ MJ/Nm}^3$ und $H_u = 84,3 \text{ MJ/Nm}^3$) liegt der Heizwert pro Volumen niedriger. Dies liegt vor allem an der hohen Methan- und Wasserstoffkonzentration im Gas.

Der pH-Wert der Wasserfraktion war 5,5. Diese Fraktion, die nur 0,56 m% ausmacht und kaum organische Verbindungen (Wassergehalt 93,5%) enthält, wurde nicht weiter untersucht. Sie rührt fast vollständig aus der Feuchte des eingesetzten Wirbelsandes. Durch Trocknen bei 120°C wurde Feuchte des eingesetzten Wirbelsands mit 0,3 m% bestimmt. Bei 200 kg Sand sind das etwa 0,6 kg Wasser. Zusammen mit etwas Reaktionswasser entspricht dieser Wert gut der gefundenen Wasserfraktion (1,0 kg).

Tab. 7.5 - Gesamtmassenbilanz des Technikumsversuchs (in m%)

Experiment	TWS 1/99	
	Wasserstoff	0,75
	Kohlenmonoxid	0,53
	Kohlendioxid	0,11
	Schwefelwasserstoff	0,073
	Methan	23,2
	Ethan	4,9
	Ethen	14,9
	Ethin	0,065
	Propan	0,18
	Propen	3,0
	Butane	0,040
	Butene	0,52
	1,3-Butadien	0,76
Summe Gase	49,1	
	Pentane	0,040
	Pentene	0,086
	Pentadiene	0,77
	Hexene	0,054
	Hexadiene	0,16
	Heptadiene	0,030
Summe Aliphaten und Alicyclen	1,1	
	=>gesättigt	0,040
	=>einfach ungesättigt	0,14
	=>zweifach ungesättigt	0,95
	=>Alicyclen	0,88
	=>C ₅	0,64
	=>C ₆	0,21
	=>C ₇	0,030
	Benzol	13,3
	Toluol	6,2
	Xylole, Ethylbenzol	1,0
Summe BTX-Aromaten	20,5	
	Styrol	2,8
	Trimethylbenzole, Ethylmethylbenzole	0,27
	Propylbenzol, Cumol	0,062
	Methylstyrole	0,99
	Dimethylstyrole	0,13
	Indenderivate	1,8
	Naphthalinderivate	5,8
	Biphenyle, Anthracene, Phenanthrene, Fluorene	1,7
Summe andere Aromaten	13,0	
	Thiophene	0,30
nicht identifiziert und detektiert	0,85	
Summe Öle	35,7	
Wasserfraktion	0,56	
Destillationsrückstand	8,9	
Ruß	5,7	
Summe	100,0	

Die Ergebnisse der Elementaranalysen der Produktfraktionen werden in **Tab. 7.6** aufgezeigt. Sowohl das destillierte Öl als auch der teerartige Destillationsrückstand sind hocharomatisch, wie die H/C-Verhältnisse zeigen. Zur Orientierung sind in **Tab. 7.7** Vergleichswerte angegeben. Das Überschußgas enthält sehr viel Wasserstoff. Das H/C-Verhältnis von fast 6 erklärt sich durch die hohen Konzentrationen an Wasserstoff und Methan im Gas.

Tab. 7.6 - Elementaranalysen und Verteilung der Elemente Stickstoff und Schwefel auf die Produktfraktionen

	Masse Kg	Elementarzusammensetzungen, m%					H/C- Verhält.	Masse, Kg	
		C	H	O	N	S		N	S
Einsatzmaterialien									
Einsatzmaterial A	135,2	85,98	12,65	n.b.	0,12	0,85	1,75	0,162	1,15
Einsatzmaterial B	45,7	85,97	12,25	n.b.	0,20	0,97	1,70	0,091	0,44
Summe bzw. Durchschnitt	181,0	85,98	12,55	n.b.	0,14	0,88	1,74	0,254	1,59
Produktfraktionen									
Überschußgas*	90,5	66,5	32,5	1,01	-	0,0088	5,82	-	0,0080
dest. Öl (mit Xylol)	137,5	90,6	8,8	n.b.	-	0,30	1,15	-	0,41
Wassererfraktion	1,0	3,47	11,2	n.b.	-	0,30	-	-	0,0030
Destillationsrückstand	16,2	90,1	5,12	n.b.	0,36	1,73	0,68	0,058	0,28
Ruß aus Zyklon	3,1	56,4	1,48	n.b.	0,41	1,09	0,31	0,013	0,034
berußter Sand	204,7	4,64	-	n.b.	-	0,30	-	-	0,61
Summe								0,071	1,35

- nicht gefunden (Nachweisgrenze 0,3 m%)

n.b. nicht bestimmt

* Werte aus mittlerer Gaszusammensetzung errechnet, korrigierte Masse m_{kor} verwendet

Von den eingesetzten 1,6 kg Schwefel konnten fast 1,4 kg in den Produktfraktionen wiedergefunden werden. Eine komplette Wiederfindung ist schwierig, da die Konzentrationen in den Produktfraktionen zum Teil im Bereich der Nachweisgrenze liegen. Schwefel reichert sich in den Feststofffraktionen und dem Destillationsrückstand an. Fast 70% des Schwefels wurden dort gefunden.

Bei Stickstoff ist die Wiederfindungsrate aufgrund der niedrigen Konzentrationen im Bereich der Nachweisgrenze sehr schlecht. Stickstoff wurde nur im Destillationsrückstand und in der Rußfraktion gefunden.

Tab. 7.7 - Elementarzusammensetzungen einiger Beispielverbindungen

	m% C	m% H	H/C
Methan	74,9	25,1	4,00
Oktan	84,1	15,9	2,25
n-Eicosan (C ₂₀)	85,0	15,0	2,10
Xylol	90,5	9,5	1,25
Benzol	92,3	7,7	1,00
Naphthalin	93,7	6,3	0,80
Anthracen	94,3	5,7	0,71

7.6 Vergleich mit anderen Versuchen

Die Ergebnisse dieses Versuches können sowohl mit den Ergebnissen der Pyrolyse von Polyethylen als auch der von DSD-Leichtfraktionen bei hohen Temperaturen verglichen werden. Die Anteile der Produktfraktionen bewegen sich in ähnlichen Bereichen (**Abb. 7.8**).

Bei den Versuchen mit DSD-Leichtfraktion machte die Gasfraktion 43,5 bzw. 35,0 m% aus. Mit Polyethylen betrug die Gasfraktion sogar über 60 m%. Bei allen Versuchen waren Methan und Ethen gewichtmäßig die Hauptgaskomponenten.

Im Versuch mit dem atmosphärischen Rückstand wurden insgesamt fast 36 m% Aromaten erhalten. Dieser Wert entspricht den Werten, die bei der Pyrolyse der DSD-Kunststoff-leichtfraktion erhalten wurden. Es wurden an der gleichen Pyrolyseanlage bei 690°C 34,2 m% Aromaten und bei 735°C 43,1 m% Aromaten gewonnen. Dabei ist allerdings zu berücksichtigen, daß in der DSD-Leichtfraktion bereits Aromaten enthalten waren, denn das Material enthielt Polystyrol. Es wurde von 10-20 % PS (Kim) oder sogar bis zu 30 m% Polystyrol [Schlesselmann 1997] im DSD-Material ausgegangen, die fast quantitativ in aromatische Verbindungen überführt wurden.

Aus Polyethylen wurden an einer ähnlichen Technikumsanlage 34,7 m% Aromaten bei 747°C Pyrolysetemperatur erhalten.

Tab. 7.8 - Vergleich zu anderen Technikumsversuchen (nur Hauptkomponenten, Werte in m%)

Quelle		[Kim 1997]	[Schlesselmann 1997]	[Kaminsky 1981]
Material	atm. Rückstand	DSD-Leichtfraktion	DSD-Leichtfraktion	Polyethylen
Masse, kg	181	321	430	480
Temperatur, °C	755	690	735	747
Durchsatz, kg/h	12,8	14,6	14,8	k.A.
Gasverweilzeit im Reaktor, s	8,9	7,9	9,0	k.A.
Wasserstoff	0,75	0,51	0,37	0,97
Methan	23,2	14,23	11,9	24,50
Ethan	4,9	4,45	3,93	6,42
Ethen	14,9	10,68	8,93	20,65
Propen	3,0	4,48	5,0	5,59
Gasfraktion	49,1	43,48	35,0	60,01
Aliphaten, Alicyclen	1,1	3,26	3,55	2,20
Benzol	13,3	11,59	9,08	17,39
Toluol	6,2	5,90	7,63	2,50
Xylole, Ethylbenzol	1,0	2,00	6,44	k.A.
Styrol	2,8	6,37	10,79	0,72
andere Aromaten	10,2	7,82	9,16	14,06
Summe Aromaten	33,5	34,18	43,10	34,67
Ölfraktion	35,7	40,96	48,4	36,87
Wasserfraktion	0,56	k.A.	k.A.	k.A.
Destillationsrückstand	8,9	10,81	14,3	k.A.
Ruß	5,7	4,75	2,23	1,88
Summe	100,0	100,0	100,0	98,8

k.A. - keine Angabe

7.7 Energiebilanz des Technikumsversuchs

Zur Bilanzierung der benötigten Prozeßenergie wurde die Pyrolyseanlage jeweils vor und nach der Eintragszeit für eine halbe Stunde ohne Eintrag betrieben. In diesen Bilanzphasen wurde, wie auch in der Betriebsphase mit Eintrag, der Propanverbrauch der vier Brennerrohre gemessen.

Durch Multiplikation mit dem unteren spezifischen Heizwert ($H_u=46,76$ MJ/Kg) für das Brennergas Propan wird die Heizleistung P_{Brenner} errechnet (**Tab. 7.9**).

Tab. 7.9 - Propanverbrauch und Brennerleistung

	Wirbelgas	Eintrag	Kg/h	P_{Brenner} , MJ/h	KW
Bilanzphase 1	N ₂	aus	2,50	116,9	32,5
Betrieb	N ₂ --> Pyrogas*	an	5,12	239,4	66,5
Bilanzphase 2	Pyrogas	aus	3,19	149,2	41,5

* Stickstoff wird durch Pyrolysegas verdrängt

Bei bekanntem Wirbelgasstrom (28,3 m³/h) und bekannter Wirbelgaszusammensetzung wird die Leistung P_{WG} errechnet, die zur Erwärmung des Wirbelgases auf Betriebstemperatur benötigt wird.

Durch Subtraktion der errechneten benötigten Leistung P_{WG} in den Bilanzphasen ohne Eintrag von der tatsächlich über den Propanverbrauch gemessenen Leistung P_{Brenner} ergibt sich der Wärmeverlust P_{Verlust} der Pyrolyseanlage für diesen Versuch (**Tab. 7.10**). Dieser Wärmeverlust kann bei geeigneter Prozeßführung gesenkt werden. Durch weitere Wärmetauscher kann z.B. das Wirbelgas besser vorgeheizt werden.

Tab. 7.10 - Bilanzphasen vor und nach dem Eintrag, Wärmeverluste

Wirbelmedium	Berechnete notwendige Leistung für Wirbelgaserhitzung P_{WG} , KW	Über Propanverbrauch bestimmte Leistung P_{Brenner} , KW	Wärmeverlust der TWS unter Versuchsbedingungen P_{Verlust} , KW
Stickstoff	8,0	32,5	24,5
Pyrolysegas	16,1	41,5	25,4
Mittelwert			24,9

Die Heizleistung P_{Pyr} , die tatsächlich zur Pyrolyse aufgewendet wird, errechnet sich aus der Heizleistung P_{Brenner} während des Eintrags abzüglich der Wärmeverluste P_{Verlust} und der Leistung P_{WG} , die zur Wirbelgaserhitzung aufgebracht werden muß.

Da bei diesem Versuch der vorgelegte Stickstoff aufgrund der hohen Gasentwicklung sehr schnell verdrängt wurde, wird zur Berechnung der Wirbelgaserhitzung Pyrolysegas als Wirbelmedium angenommen (**Tab. 7.11**).

Tab. 7.11 - Berechnung der Pyrolyseenergie

	P KW	E_{pyr} KW/Kg*h⁻¹	E_{pyr} MJ/Kg
Heizleistung bei Eintrag, P _{Brenner}	66,5		
- Wärmeverluste, P _{Verlust}	-24,9		
- <u>Wirbelgaserhitzung (Annahme: Pyrogas), P_{WG}</u>	<u>-16,1</u>		
Leistung zur Pyrolyse, P _{pyr}	25,5		
spez. Energie zur Pyrolyse, E _{pyr}		1,99	7,16

Wenn durch den Durchsatz geteilt wird, ergibt sich eine Energie E_{pyr} von 7,16 MJ/kg Einsatzmaterial. Diese Energie ist nötig für die Pyrolyse des Einsatzmaterials und für das Aufheizen auf Betriebstemperatur. Diese Energie entspricht dem Heizwert von 0,15 kg Propan.

Ein energieautarker Betrieb einer Pyrolyseanlage mit dem entsethenden Pyrolysegas wäre unter diesen Versuchsbedingungen sogar mit einem hohen Gasüberschuß möglich.

8 Methoden

8.1 Pyrolyseexperimente in Wirbelschichtreaktoren

Die Laborwirbelschichtanlagen 4 und 5 (LWS 4 und 5) sind für Durchsätze von 1-2 kg organisches Material ausgelegt. Die Technikumswirbelschichtanlage (TWS) ist für Durchsätze für bis zu 20 kg/h an zersetzbarem Material konstruiert. Fließschemata der verwendeten Wirbelschichtanlagen werden in den **Abb. 3.8**, **5.1** und **6.1** gezeigt. Wichtige Reaktorabmessungen werden in **Tab 8.1** verglichen.

Tab. 8.1 – Wichtige Reaktorabmessungen

	LWS 4	LWS 5	TWS
Wirbelschichtdurchmesser, mm	130	154,1	450
Durchmesser der Beruhigungszone, mm	160	-	600
Quarzsand 0,3-0,5 mm, kg	8,0	9,0	200
Höhe des Reaktors ohne Vorheizung *, mm	1060	670	1835
Übergang in die Beruhigungszone*, mm	530-550	-	725-900
Höhe der fluidisierten Wirbelschicht*, mm	425	340	960
Höhe des Eintrags (mitte)*, mm	85	110	370
Reaktorvolumen*, l	17,0	12,5	406
davon Sand (Masse/Dichte**), l	3,0	3,4	76
davon Brennerrohre, l	-	-	17
freies Reaktorvolumen, l	14,0	9,1	313
davon in der Wirbelschicht, l	2,6	2,9	65

* über dem Wirbelboden (bei der TWS ist der Boden schräg eingebaut (15° Neigungswinkel), damit sich schwere Feststoffe unten am Flansch für eine Austragsvorrichtung sammeln könnten. Die Höhen werden hier von der Mitte des Wirbelbodens gemessen.

** Dichte von Quarzsand $\rho = 2650 \text{ kg/m}^3$

8.1.1 Ermittlung des Wirbelpunktes der LWS 4

An der LWS 4 lagen keine Erfahrungswerte über den Wirbelpunkt (Wirbelgasvolumenstrom bei Minimalfluidisation) vor. Dieser mußte ermittelt werden, damit der Gasstrom so angepaßt werden kann, so daß im Pyrolyseexperiment auch eine fluidisierte Wirbelschicht und kein festes Sandbett vorliegt.

Zunächst wurde eine Wirbelpunktmessung mit Stickstoff bei Raumtemperatur vorgenommen. Dazu wurde bei geöffnetem Reaktordeckel der Druckverlust des leeren Reaktors allein über den Wirbelboden in Abhängigkeit vom Gasstrom bei abfallendem Wirbelgasvolumenstrom gemessen. Nach Füllen des Reaktors mit Wirbelsand wurde der Druckverlust über Wirbelboden und Wirbelschicht gemessen. Aus der Differenz der beiden Messungen ergibt sich der Druckverlust Δp über die Wirbelschicht.

Den Wirbelpunkt erkennt man leicht, da der stetig ansteigende Druckverlust Δp aufgetragen gegen den Gasstrom, dort ein Plateau erreicht. Der Druckverlust bleibt auch bei weiterer Steigerung des Volumenstroms konstant. Er lag bei $6,3 \text{ m}^3/\text{h}$ bei Raumtemperatur.

Volumenstrom $\dot{V}$ und Gasgeschwindigkeit u sind über den Reaktorquerschnitt A verknüpft:

$$u = \frac{\dot{V}}{A} \quad (2)$$

Am Wirbelpunkt läßt sich die Lockerungsgeschwindigkeit bei minimaler Fluidisation u_{mf} bei Raumtemperatur errechnen. Die Umrechnung auf den Betriebszustand bei höheren Temperaturen erfolgte nach Werther, wobei ein Ansatz von Ergun verwendet wurde, in dem ein Wert für das Produkt aus Sphärizität Φ_s und Sauterdurchmesser d_p des Wirbelguts errechnet wird [Werther 1978], [Ergun 1952].

$$\Phi_s \cdot d_p = \frac{1,75 \cdot \rho_f \cdot u_{mf}^2}{2 \cdot \varepsilon_{mf}^3 \cdot (\rho_s - \rho_f) \cdot g} + \left[\frac{150 \cdot (1 - \varepsilon_{mf}) \cdot \eta_f \cdot u_{mf}}{\varepsilon_{mf}^3 \cdot (\rho_s - \rho_f) \cdot g} + \left(\frac{1,75 \cdot \rho_f \cdot u_{mf}^2}{2 \cdot \varepsilon_{mf}^3 \cdot (\rho_s - \rho_f) \cdot g} \right)^2 \right]^{1/2}$$

(3)

darin bedeuten

Φ_s	Sphärizität des Wirbelgutes
d_p	Sauterdurchmesser des Wirbelgutes [m]
ρ_f	Dichte des Fluids (Wirbelgas) [kg/m ³]
ρ_s	Dichte des Feststoffes (Wirbelsand) [kg/m ³]
u_{mf}	Gasgeschwindigkeit bei Minimalfluidisation (Wirbelpunkt) [m/s]
ε_{mf}	Porosität der Wirbelschicht am Wirbelpunkt
g	Erdbeschleunigung [m/s ²], $g = 9,81 \text{ m/s}^2$
η_f	Dynamische Viskosität des Fluids (Wirbelgas) am Wirbelpunkt [kg/ms]

Für die Porosität des Wirbelgutes ε_{mf} kann bestimmt werden [Sitzmann 1986]:

$$\varepsilon_{mf} = 1 - \frac{m_{ws}}{A \cdot \rho_s \cdot H_{mf}} \quad (4)$$

mit folgenden Größen

m_{ws}	Masse des Feststoffes in der Wirbelschicht (Sandmasse) [Kg]
A	Querschnittsfläche der Wirbelschicht, Reaktorquerschnitt [m ²]
H_{mf}	Höhe der Wirbelschicht bei Minimalfluidisation (Wirbelpunkt) [m]

Durch Umformung der Gleichung (3) nach u_{mf} und Ersetzen von u_{mf} nach (2) erhält man den Lockerungsvolumenstrom $\dot{V}_{mf}$ unter Versuchsbedingungen, berechnet für das Gas bei Raumtemperatur:

$$\dot{V}_{mf} = 42,9 \cdot \frac{(1 - \varepsilon_{mf}) \cdot v_f}{\Phi_s \cdot d_p \cdot A} \cdot \left[\left(1 + \frac{3,1 \cdot 10^{-4} \cdot \varepsilon_{mf}^3 \cdot g \cdot (\Phi_s \cdot d_p)^3 \cdot g \cdot (\rho_s - \rho_f)}{(1 - \varepsilon_{mf})^2 \cdot v_f^2 \cdot \rho_f} \right)^{1/2} - 1 \right] \quad (5)$$

v_f Kinematische Viskosität des Fluids (Wirbelgas) am Wirbelpunkt [m²/s]

wobei gilt : $v_f = \frac{\eta_f}{\rho_f} \quad (6)$

Als temperaturabhängige Größen sind zu berücksichtigen

- die Dichten der Wirbelgases ρ_f , die über das ideale Gasgesetz errechnet werden,
- die Viskositäten des Wirbelgases v_f , bzw. η_f , die in der Literatur tabelliert sind.

Mit diesen Werten kann der Lockerungsvolumenstrom $\dot{V}_{mf}$ für Stickstoff am Wirbelpunkt errechnet werden. Der Wirbelpunkt wurde bei einer vorgesehenen Reaktortemperatur von 510°C zu 3,3 m³/h (abzulesen an der Wirbelgasuhr) errechnet. Die Versuche an der LWS 4 wurden mit Gasströmen von etwa 4,5 - 5 m³/h deutlich über dem Wirbelpunkt durchgeführt.

Das Einhalten des Wirbelzustandes kann auch während des Pyrolyseexperiments über die in die Wirbelschicht ragenden Thermoelemente beobachtet werden. Beim Wirbeln gibt es in der Wirbelschicht eine gleichmäßige Temperaturverteilung. Unterhalb des Wirbelpunktes würden sich Teile des Sandes stärker erwärmen, weil die optimale Wärmeübertragung nicht funktioniert.

8.1.2 Vorbereitung der Pyrolyseexperimente

8.1.2.1 Versuche mit Polyolefinmischungen an der LWS 4 und ATH-PMMA an der LWS 5

Die Pyrolyseanlagen LWS 4 und LWS 5 wurden montiert, wie in **Abb. 5.1** und **6.1** gezeigt wird wobei zuvor alle Teile der Abscheidevorrichtung genau eingewogen wurden. Der Wirbelsand wurde bei leichtem Gasgegenstrom und drehender Eintragsschnecke von oben in den Reaktor eingefüllt. Die Anlagen wurde auf Dichtigkeit hin überprüft, indem die Anlagen mit einem Druck von 200 mbar aufgedrückt wurden. Der Druckverlust sollte 40 mbar/h nicht überschreiten.

Die Zyklone wurde mit Heizbändern umwickelt, die für Zyklontemperaturen von 450°C bei der LWS 4 bzw. 300°C bei der LWS 5 sorgen sollten, damit keine Kondensation der Pyrolyseprodukte eintritt und die Funktion der Feststoffabscheidung beeinträchtigt.

Vor den Versuchen wurden die Anlagen mit Stickstoff inertisiert und dann die Kompressoren zur Fluidisierung der Wirbelschicht, die Reaktorheizungen und die Heizbänder an der Produktabscheidung in Betrieb genommen. Der Wirbelgasstrom wurde auf den gewünschten Wert eingeregelt. Die Regulierung erfolgte auf der Saugseite des Kompressors.

Die Elektrofilter wurden eingeschaltet und die Kühlsysteme in Betrieb genommen. Die Fackeln zum Abbrennen des Überschußgases wurden entzündet.

Besonderheiten an der LWS 4:

Vor dem Eintrag wurde die Kunststoffmischung durch Einwiegen der beteiligten Polymere hergestellt. Die Kunststoffpellets wurden vermischt und in das Vorratsgefäß des Extruders eingefüllt. Die Temperaturen der Heizzonen des Extruders waren 225°C (1. Stufe, hinter dem Vorratssilo) und 250°C (2. Stufe, dichter am Reaktor).

Der Prallabscheider und der erste Elektrofilter wurden elektrisch erwärmt, damit die abgeschiedenen Wachse flüssig blieben und das Erstarren erst in den Sammelgefäßen erfolgte. Die Heiztemperatur betrug 130°C.

Die Regelung aller Heizungen erfolgte an der LWS 4 über Thermoelemente. Bei Überschreiten der gewählten Temperatur wurden die entsprechende Heizung abgeschaltet und bei Unterschreitung wieder aktiviert.

Besonderheiten an der LWS 5:

Die Anlage wurde mit einem zusätzlichen Zyklon im Reaktorkopf betrieben, damit die festen Einsatzmaterialien solange im Reaktor verweilten, bis das Polymer vollständig von dem Füllstoff „herunterpyrolysiert“ war und dieser als feines Pulver den Reaktor verlassen konnte. Der Zyklon wurde mit einem wechselbaren Sammelgefäß versehen, da aufgrund des hohen Füllstoffanteils im Einsatzmaterial mit viel Feststoff zu rechnen war.

An der LWS 5 wurden alle Heizungen ebenfalls nach dem einfachen System der LWS 4 geregelt. Nur die Reaktorheizung im Bereich des Wirbelbettes erfolgte durch eine elektronische Regelung. Die Heizleistung wurde je nach Abweichung von der Solltemperatur angepaßt.

8.1.2.2 Technikumsversuch mit atmosphärischem Destillationsrückstand

Die Der Reaktor der Technikumsanlage (**Abb. 3.8**) wurde gesiebttem Sand der Körnung 0,3 - 0,5 mm befüllt. Besonderer Wert wurde auf die Überprüfung aller Sicherheitssysteme und Magnetventile gelegt. Auf den Einsatz des Überlaufgefäßes wurde verzichtet, da das Eintragsmaterial keine Feststoffanteile enthält.

Am Tag vor dem Versuch wurden die Gasometer mit 2,5 bar Stickstoff gefüllt und die gesamte Technikumsanlage mit Stickstoff inertisiert.

Unmittelbar vor dem Versuch wurden Waschkühler sowie Hoch- und Tieftemperaturwäscher mit dem Quenchmedium Xylol gefüllt und in Betrieb genommen. Das Vorratsgefäß (25 l) mit dem Eintragsmaterial wurde durch eine externe elektrische Heizung auf 80°C beheizt, um das Eintragsmaterial besser pumpfähig zu machen. Das Material wurde mit einer Exzenter-schneckenpumpe gefördert.

Dann wurden die Kompressoren zur Fluidisierung der Wirbelschicht in Betrieb genommen und die vier Brenner sowie die Fackel zum Abbrennen des Überschußgases gezündet.

8.1.3 Durchführung der Pyrolyseexperimente

Bei Erreichen der Betriebstemperatur wurden die jeweilige Anlagen bei den Versuchen mit ATH-PMMA und atmosphärischem Destillationsrückstand zunächst „Standby“ gefahren, um den Energieverbrauch ohne Eintrag zu ermitteln. Anschließend wurde mit dem Eintrag begonnen, indem der Eintrag (Extruder, Schnecke oder Pumpe) eingeschaltet wurde.

Die Abscheidung der Pyrolyseprodukte wurde ständig überwacht. In regelmäßigen Abständen (jede 30 min) wurde dem Wirbelgas eine Probe entnommen (bei der TWS aus dem

Überschußgas). Bei der TWS mußte etwa jede Stunde vorgewärmter atmosphärischer Destillationsrückstand in das Vorratsgefäß nachgefüllt werden.

Alle Systeme wurden überwacht und sämtliche Meßwerte mit dem Prozeßleitsystem aufgezeichnet und kontrolliert. Bei der TWS wurde von Zeit zu Zeit ein Teil der zirkulierenden Waschflüssigkeit in die Sammelgefäße abgelassen. Bei den anderen Versuchen an der LWS 4 und LWS 5 wurden die Pyrolyseprodukte in Sammelgefäßen unterhalb der jeweiligen Kühler oder sonstigen Abscheidungssysteme gesammelt.

Als alles Einsatzmaterial verbraucht war (Eintragsende), wurden die TWS und die LWS 5 noch „Standby“ gefahren, um erneut den Energieverbrauch der Brenner bzw. elektrischen Heizungen zu bestimmen. Dann wurden alle Heizungen abgeschaltet und der Wirbelgasstrom verringert. Die Anlagen kühlten sich ab, wobei wegen der Volumenkontraktion des Wirbelgases von Zeit zu Zeit Stickstoff zugespeist werden mußte. Nach und nach wurden alle Systeme außer Betrieb genommen. Die Kühler der TWS wurden mit klaren Spülöl gereinigt. Die Massenzunahme des Spülöls wurde dem Pyrolyseöl zugerechnet. Bei Temperaturen unterhalb 300°C wurde der Anlage Stickstoff aufgedrückt und diese über Nacht stehengelassen.

Die schon in die Sammelgefäße gelaufenen Pyrolyseprodukte der LWS-Versuche wurden von der Anlage genommen und fest verschlossen, damit flüchtige Produkte nicht in die Gasphase entweichen konnten.

Nach dem Experiment wurden alle Pyrolyseprodukte geborgen. Die Abscheideeinrichtung wurde bei den Laborwirbelschichtanlagen demontiert und ausgewogen. Noch anhaftende Produkte wurden den bereits geborgenen Produkten zugerechnet. Die Anlagenteile wurden für den nächsten Versuch gereinigt.

Pyrolyseprodukte sind bei allen Versuchen jeweils der berußte Wirbelsand, die Zyklonfeststofffraktion und das Überschußgas, dessen Volumen, Druck und Temperatur während des Versuches gemessen wurde.

Bei den Versuchen mit gemischten Polyolefinen an der LWS 4 kommen noch erstarrte Wachse aus dem ersten Kühler, dem Prallabscheider und dem beheizten Elektorabscheider und eine klares, gelbes Öl aus dem zweiten Kühler und dem abschließenden Elektroabscheider hinzu.

Bei dem Versuch mit ATH-PMMA an der LWS 5 wurde ein inhomogenes Flüssigkeitsgemisch aus allen Kühlern und dem Elektroabscheider erhalten.

Bei dem Technikumsversuch kommt das Produktöl hinzu, das sich aus dem Quenchöl (Xylol) und den flüssigen und gelösten Pyrolyseprodukten zusammensetzt.

8.1.4 Aufarbeitung der Pyrolyseprodukte

8.1.4.1 Experimente an der LWS 4 mit Polyolefinen

Die festen Wachse wurden durch Vereinigen und Aufschmelzen in einem 4 l Rundkolben unter Rückflußkühlung homogenisiert. Eine Probe wurde entnommen; dieser Probe wurde nach Abkühlung eine anteilige Menge des ebenfalls erhaltenen gelben Produktöls zugegeben. Diese Mischung (zusammen etwa 300 g) wurde zweimal im Vakuum destilliert. Der erste Siedeschnitt erfolgte bei 215°C/130 mbar Kopftemperatur, entsprechend 300°C bei Normaldruck. Der zweite Siedeschnitt lag bei 220°C und 0,05 mbar, das entspricht 500°C bei atmosphärischem Druck. Als Produktfraktionen wurden die Ölfraction, die niedrigsiedende Wachsfraktion und die hochsiedende Wachsfraktion (Destillationsrückstand) erhalten.

8.1.4.2 ATH-PMMA-Experiment an der LWS 5

Bei den flüssigen Pyrolyseprodukten war eine Phasengrenze sichtbar. Durch Dekantieren wurde eine Ölphase, eine Wasserphase und eine kleine inhomogene Mischphase erhalten. Allen Phasen wurden repräsentative Proben entnommen. Die Phasen wurden ihrem Anteil entsprechend vereint (zusammen etwa 350 g) und wurden dann im Vakuum destilliert. (215°C/130 mbar). Die destillierte Flüssigkeit in der Vorlage trennte sich auf in die Ölfraction, die mit 100 ppm Hydrochinon stabilisiert wurde, und in die Wasserfraktion. Außerdem blieb auch ein fester Destillationsrückstand zurück.

8.1.4.3 Technikumsversuch mit atmosphärischem Destillationsrückstand

Die flüssigen Pyrolyseprodukte, die auch noch das vorgelegte Quenchöl Xylol enthielten, wurden in einem Faß homogenisiert und eine Probe entnommen. Diese wurde im Vakuum (215°C/130 mbar) destilliert und ergab die Ölfraction und den teeartigen Destillationsrückstand sowie eine kleine Wasserfraktion.

8.1.5 Berechnung der mittleren Gasverweilzeit im Reaktor

Die Reaktorverweilzeiten wurden errechnet, indem der Gasstrom durch das freie Reaktorvolumen (Reaktorvolumen abzüglich des Sandvolumens) geteilt wurde. Der Gasstrom setzt sich zusammen aus dem Wirbelgasvolumenstrom und dem Überschußgas, deren mittlere Zusammensetzung durch die Gasanalytik genau charakterisiert ist, sowie den kondensierbaren Pyrolyseprodukten, deren mittlere Molmasse aus der Produktanalytik abgeschätzt wurde und deren Volumen dann über das ideale Gasgesetz ermittelt wurde. Der Gesamtgasvolumenstrom aller drei Anteile (Wirbelgas, Überschußgas und Kondensat) wurde mit dem idealen Gasgesetz auf die jeweilige Betriebstemperatur umgerechnet.

8.2 Analyse der Produktfraktionen aus den Wirbelschichtexperimenten

8.2.1 Untersuchung von Pyrolyseproduktfraktionen durch GC, GC/MS und GPC

8.2.1.1 Gasfraktionen

Drei Meßmethoden kamen bei der gaschromatographischen Untersuchung der Pyrolysegase zum Einsatz. Gasförmige Kohlenwasserstoffe wurden mit der Methode „AKW-Gas“ mit einem FID-Detektor untersucht. Mit der Methode „Inertgas“ wurden Wasserstoff-, Methan-, Stickstoff-, Kohlenmonoxid- und Kohlendioxidgehalt bestimmt. Schwefelwasserstoff wurde durch die Methode „H₂S“ mit einem WLD-Detektor vermessen.

Parameter der Methode „AKW-Gas“

Gaschromatograph	Chrompack CP 9002
Trennsäule	Chrompack CP-Al ₂ O ₃ /KCl-Plot, (50 m, 0,32 mm, 5 µm)
Trägergas	Wasserstoff 5.0, Vordruck 100 kPa
Säulenfluß	3,5 ml/min
Probenaufgabe	100 µl Probenschleife, Split 1:30
Detektor	FID, 250°C
Temperaturprogramm	100°C (5 min), 10°C/min → 200°C (30 min)
Datenerfassung	Interface Typ PE Nelson 900, Turbochrom Navigator 4.0

Parameter der Methode „Inertgas“

Gaschromatograph	Chrompack CP 9001
Trennsäule	Chrompack CarboPlot P7 (25 m, 0,53 mm, 25 µm)
Referenzsäule	Chrompack Poraplot Q (10 m, 0,32 mm, 10 µm)
Trägergas	Argon, Vordruck Trennsäule 36 kPa, Referenzsäule 44 kPa
Säulenfluß	3,7 ml/min, Referenzsäule: 3,7 ml/min
Probenaufgabe	1 ml Probenschleife, Split 1:2
Detektor	WLD, 150°C
Temperaturprogramm	35°C (1,5 min), 15°C/min → 115°C (13,5 min)
Datenerfassung	Interface Typ PE Nelson 900, Turbochrom Navigator 4.0

Parameter der Methode „H₂S“

Gaschromatograph	Chrompack CP9001
Trennsäule	Chrompack Poraplot Q, (10 m, 0,32 mm, 10 µm)
Referenzsäule	Chrompack Poraplot Q, (10 m, 0,32 mm, 10 µm)
Trägergas	Argon, Vordruck Trennsäule 35 kPa, Referenzsäule 35 kPa
Säulenfluß	3 ml/min
Detektor	WLD, 150°C
Probenvolumen	1 ml, Split 1:20
Temperaturprogramm	40°C (10 min), 15°C/min → 115°C (10 min)
Datenerfassung	Interface Typ PE Nelson 900, Turbochrom Navigator 4.0

Die Zuordnung der Kohlenwasserstoffe erfolgte mittels GC/MS-Kopplung. Die Messungen wurden von Frau Ingrid Wasum durchgeführt.

Parameter der Methode „AKW-Gas/MS“

Gaschromatograph	Hewlett Packard HP5890
Massenspektrometer	VG 70 SE (Fisons Instruments)
Ionenquelle	EI
Ionisierungsenergie	70 eV
Beschleunigungsspannung	8 kV
Trennsäule	Chrompack Al ₂ O ₃ /KCl-Plot, (50 m, 0,32 mm, 5 µm)
Säulenfluß	3 ml/min
Trägergas	Helium 5.0, Vordruck 80 kPa
Probenmenge	0,5 ml, Split 1:40
Temperaturprogramm	40°C (4 min), 4°C/min → 160°C (0 min), 2°C/min → 200°C (40 min)
Datenerfassung	Opus V1.1D auf VAX 2000

Die jeweiligen Peakflächen der Chromatogramme wurden mit den dazugehörigen Responsefaktoren multipliziert, um die Massenanteile im Gas zu erhalten. Die Messungen vom Typ „Inert“ wurden mit den Messungen Typ „AKW-Gas“ über Korrelation mit Methan, das bei beiden Meßmethoden erfaßt wurde, verknüpft. Die Messungen vom Typ „H₂S“ wurden über Ethan mit den Messungen Typ „AKW-Gas“ korreliert, wobei aufgrund der fast identischen Molgewichte von Schwefelwasserstoff und Ethan gleiche Ansprechfaktoren (Responsefaktoren) für die WLD-Messung angenommen wurden.

Zur quantitativen Auswertung der Gaschromatogramme wurde nach der 100%-Methode vorgegangen, d.h. die Summe aller erfaßten Gase wurde auf 100% normiert.

8.2.1.2 Ölfraktionen und Wasserfraktionen

Die Ölfraktionen aus allen Wirbelschichtexperimenten und die Wasserfraktion aus dem PMMA-Versuch wurden gaschromatographisch untersucht.

Parameter der GC-Methode „Öl“

Gaschromatograph	Hewlett Packard HP5890
Trennsäule	Macherey & Nagel SE 52, (50 m, 0,32 mm, 0,5 µm)
Vorsäule	Uncoated, polyethylene glycol deactivated column (1 m, 0,32 mm)
Trägergas	Helium 4.6, Vordruck 130 kPa
Säulenfluß	3 ml/min
Probenaufgabe	0,15 µl, Split 1:20 (Öle), 1:10 (Wasserfraktion), Injektor 290°C
Detektor	FID, 290°C, Range 2 (Wasserfraktion: Range 1)
Temperaturprogramm	30°C (10 min), 2°C/min → 120°C (0 min), 3°C/min → 280°C (30 min)
Datenerfassung	Interface Typ PE Nelson 900, Turbochrom Navigator 4.0

Zur qualitativen Untersuchung der Ölfraktionen wurde eine GC/MS-Kopplung vorgenommen.

Parameter der GC/MS-Methode „Öl/MS“

Gaschromatograph	Hewlett Packard HP 5890
Trennsäule	Macherey & Nagel SE 52 CB, (50 m, 0,25 mm, 0,25 µm)
Trärgas	Helium 5.0, Vordruck 60 kPa
Säulenfluß	2 ml/min
Probenmenge	0,5 µl Split 1:50
Temperaturprogramme	analog Gaschromatogramme Typ „Öl“
Massenspektrometer	VG 70 SE (Fisons Instruments)
Ionenquelle	EI
Ionisierungsenergie	70 eV
Beschleunigungsspannung	8 kV
Datenerfassung	Opus V1.1D auf VAX 2000

Zur Quantifizierung der Substanzen wurde den Ölen interne Standards hinzugegeben. Bei den Ölen der Wachsversuche an der LWS 4 wurden sowohl Cumol (iso-Propylbenzol) für die niedrigsiedenden Komponenten als auch 1-Phenyl-naphthalin für die hochsiedenden Komponenten verwendet. Für Komponenten, deren Retentionszeiten im GC zwischen den beiden Standards liegen, wurden beide Standards zur Quantifizierung benutzt, wobei eine Gewichtung über den Retentionszeitunterschied zu beiden Standards erfolgte.

Das Öl aus dem PMMA-Versuch wurde mit dem internen Standard Benzol vermessen; die Wasserfraktion wurde mit Benzylalkohol als Standard versetzt. Interner Standard beim Analysieren des Öls aus dem Technikumsversuch mit atmosphärischem Destillationsrückstand war Cumol. Die Quantifizierung erfolgte über die folgende Formel:

$$m_i = \frac{m_{\text{Standard}}}{m_{\text{Ges}}} \cdot \frac{F_i \cdot f_i}{F_{\text{Standard}} \cdot f_{\text{Standard}}} \cdot 100\%$$

m_i	Massenprozent der Komponente i
m_{Standard}	Einwaage des internen Standards
m_{Ges}	Öleinwaage inklusive Standardeinwaage
F_i	Flächenanteil der Komponente i im Gaschromatogramm
F_{Standard}	Flächenanteil des Standard
f_i	Responsefaktor der Komponente i
f_{Standard}	Responsefaktor des Standards

Für die nicht identifizierten Peakflächen wurde der über die Massenanteile gewichtete mittlere Responsefaktor aller identifizierten Substanzen verwendet. Dieser Anteil wurde als „nicht identifiziert“ bilanziert. Die Differenz der so ermittelten Substanzmengen und der durch Karl-Fischer-Titration ermittelten Wassermenge zu 100 m% wurde als „nicht im GC detektiert“ bilanziert.

8.2.1.3 Niedrigsiedende Wachsfraktionen

Die niedrigsiedende Wachsfraktion wurde zu etwa 1-2 % in Dekalin (Isomerengemisch) gelöst und mit einer Hochtemperatursäule im GC untersucht. Dabei war der Split soweit wie möglich geschlossen, damit keine festen Substanzen die nicht beheizten Teile des Gerätes (z.B. Splitausgang) verstopfen können. Zwei Minuten nach Probenaufgabe wurde der Split

auf 1:20 geöffnet und die Injektortemperatur gesenkt, damit das Septum nicht zu stark geschädigt und zersetzt wurde und zu zusätzlichen Signalen im FID-Detektor führte.

Die Peakflächenanteile wurden den Massenanteilen gleichgesetzt. Bei großen Kettenlängen unterscheiden sich die Responsefaktoren von gesättigten von ungesättigten Kohlenwasserstoffen nicht mehr voneinander. Die Quantifizierung erfolgte über die 100% Methode.

Parameter der GC-Methode „Wachs“

Gaschromatograph	Hewlett Packard HP5890
Trennsäule	Macherey & Nagel Optima 1-TG (25 m, 0,32 mm, 0,1 µm)
Trägergas	Helium 4.6, Vordruck 80 kPa
Säulenfluß	3 ml/min
Probenaufgabe	0,1 µl, 2%ige Lösung in Dekalin, Injektor 380°C Split: geschlossen (2min) → 1:20
Detektor	FID, 390°C (2 min) → 330°C, Range 1
Temperaturprogramm	80°C (1 min), 3°C/min → 370°C (10 min)
Datenerfassung	Interface Typ PE Nelson 900, Turbochrom Navigator 4.0

8.2.1.4 Rechnerische Korrektur der niedrigsiedenden Wachsfraktion

Der zweite Siedeschnitt bei der Destillation der Pyrolyseprodukte bei den Versuchen zur Wachserzeugung, der 500°C bei atmosphärischem Druck entspricht, ließ sich nur schwer reproduzieren, da der Druck beim Destillieren sehr gering war (Drehschieberpumpenvakuum). Deshalb wurden die Anteile der niedrig- und hochsiedenden Wachsfraktion aufgrund der GC-Messungen der leichten Wachsfraktionen korrigiert.

Die GCs der leichten Wachsfraktionen zeigen bereits vor einem Siedepunkt von 500°C einen Abfall im Auftreten der entsprechenden Kohlenwasserstoffe an. Es sind jedoch auch Kohlenwasserstoffe in der niedrigsiedenden Wachsfraktion enthalten, deren Siedepunkt oberhalb von 500°C liegt. Zwei Korrekturen sind daher nötig:

- Alle Peakgruppen der leichten Wachsfraktion ab n-C₃₈ bzw. i-C₅₀ wurden der hochsiedenden Wachsfraktion zugeschlagen (entsprechend > 500°C Sdp.).
- Die Peakgruppen bis n-C₃₇ bzw. i-C₄₉ (entspricht < 500°C Sdp.) in der niedrigsiedenden Wachsfraktion, die wegen des fließenden Siedeschnittes an Intensität verlieren, wurden bis zum Durchschnitt der vorangegangenen Peakgruppen erhöht. Diese Erhöhungen wurden der hochsiedenden Wachsfraktion abgezogen. Diese Korrektur berücksichtigt, daß in der hochsiedenden Wachsfraktion noch Wachse der niedrigsiedenden Wachsfraktion enthalten sind.

Peakgruppen sind:

- bei PE-Versuchen alle Verbindungen mit gleicher Kohlenstoffanzahl (n-Gruppe)
- bei PP-Versuchen jeweils Moleküle deren Kohlenstoffanzahl in ein Zahlentripel fällt (iso-Tripel, z.B. i-C_{38, 39, 40})

- bei PE/PP-Versuchen wurde die gleiche Einteilung verwendet, die auch bei PP-Versuchen Verwendung findet. Es fallen genau zwei n-Gruppen in jeweils ein iso-Tripel (vgl. Abb. 5.2)

8.2.1.5 GPC der hochsiedenden Wachsfraktion

Die Molekulargewichte und -gewichtsverteilungen der hochsiedenden Wachsfraktion wurden durch Gelpermeationschromatographie (GPC) charakterisiert. Die Messungen wurden von Herrn Dipl.-Chem. Thomas Plantenberg am Institut für Physikalische Chemie ausgeführt.

Parameter der GPC-Methode „hochsiedende Wachsfraktion“

Apparatur	SP-Thermo-Separation-Products: Spectra Systems Autosampler AS1000, Spectra Systems Pumpe P1000
Trennsäulen	Säule 1: MZ-SDplus 300 mm x 8 mm, 100000 Å, 5µ Säule 2: MZ-SDplus 300 mm x 8 mm, 1000 Å, 5µ Säule 3: MZ-SDplus 300 mm x 8 mm, 500 Å, 5µ Säule 4: MZ-SDplus 300 mm x 8 mm, 100 Å, 5µ
Lösungsmittel	Chloroform
Säulenfluß, -druck	0,9 ml/min, 100 bar
Säulentemperatur	45°C (PE), 25°C (PP)
Probenaufgabe	100 µl, 0,1%ige Lösung in Chloroform
Detektoren	1. Shodex RI-71 RI-Brechungsindex-Detektor 2. Spectra Systems UV-Detektor UV1000, $\lambda = 254$ nm
Datenerfassung	Software: HS-GmbH, NtecGPC V5.1.5

Zur Quantifizierung der aliphatischen Wachsfraktion wurde nur der Brechungsindex-Detektor verwendet, da die zu untersuchenden Proben nur geringfügig auf UV-Licht ansprachen.

Die Methode war auf Poly-1,2-butadien kalibriert. Die Meßwerte – angegeben in Polybutadienäquivalenten – wurden für PE umgerechnet, indem durch Vermessen der PE-Oligomere n-Triacontan (n-C₃₀), n-Hexatriacontan (n-C₃₆) und n-Tetracontan (n-C₄₀) ein linearer Zusammenhang zwischen den Molgewichten der PE-Oligomere und den gemessenen Werten in Polybutadienäquivalenten festgestellt wurde:

$$M(\text{PE}) = 0,2154 \cdot M(\text{PB}) + 109,5$$

M(PE): Molmasse von PE in g/mol

M(PB): Molmasse gemessen als Poly-1,2-butadienäquivalente in g/mol

Für PP war eine Umrechnung von Poly-1,2-butadienäquivalenten in PP-Werte nicht möglich, da von PP keine Oligomere vorlagen mit denen eine Kalibrierung hätte vorgenommen werden können.

Eine Umrechnung über die Mark-Houwink-Beziehung war ebenfalls nicht möglich, da für PE und PP keine Koeffizienten für das Lösungsmittel Chloroform tabelliert sind.

8.2.1.6 Herausrechnen von PS-Pyrolyseprodukten aus den Gesamtbilanzen der Wirbelschichtversuche mit gemischten Polyolefinen

Aus den Gesamtbilanzen wurden alle aromatischen Verbindungen weggelassen. Die Menge an nicht identifizierten Verbindungen wurde zudem noch soweit verringert, bis die Gesamtverringerng der Menge an PS im Einsatzmaterial entsprach. Abschließend wurde wieder auf 100% normiert.

8.2.2 Berechnung von Responsefaktoren

Die Formeln für die Berechnung der Responsefaktoren für den WLD wurden experimentell von früheren Mitarbeitern des Arbeitskreises Pyrolyse ermittelt und sind auf Stickstoff normiert (**Tab. 8.2**). Die Responsefaktoren der Methode „Inertgas“ sind von ihren Flächenanteilen im GC abhängig. Dabei sind F_i die jeweiligen Flächenanteile der 5 Gase (Wasserstoff, Methan, Kohlenmonoxid, Kohlendioxid und Stickstoff) im Gaschromatogramm.

Tab. 8.2 - Responsefaktoren für WLD

Gas	$R_{f,WLD}$
Wasserstoff	$6 \cdot 10^{-3} + 5 \cdot 10^{-6} \cdot F_{H_2}$
Methan	$0,2028 - 0,2 \cdot 10^{-3} \cdot F_{CH_4}$
Kohlenmonoxid	$1,49 - 8,1 \cdot 10^{-3} \cdot F_{CO}$
Kohlendioxid	$1,7118 - 3,9 \cdot 10^{-3} \cdot F_{CO_2}$

Die Responsefaktoren für Messungen mit FID-Detektoren errechnet [Grittner 1994]:

$$f_{i,FID} = 0,03842 \cdot M_i \cdot \frac{(n_i + p_i + 0,4 \cdot q_i)}{n_i(p_i + 0,4 \cdot q_i)}$$

$f_{i,FID}$ Responsefaktor der Komponente i für den FID

M_i Molmasse der Komponente i [g/mol]

n_i Anzahl Kohlenstoffatome der Komponente i

p_i Anzahl Kohlenstoffatome mit mindestens einem Wasserstoffatom und ohne Bindung zu Heteroatomen

q_i Anzahl Kohlenstoffatome mit mindestens einem Wasserstoffatom und mit Bindung zu einem Heteroatom

Für Kohlenwasserstoffe ohne Heteroatome und ohne quartäre Kohlenstoffatome geht die Formel in eine einfachere Berechnungsformel über [Kaiser 1965]:

$$f_{i,FID} = 0,07685 \cdot \frac{M_i}{n_i}$$

8.2.3 Messung von Responsefaktoren

Die Responsefaktoren wichtiger Verbindungen wurden experimentell ermittelt (**Tab. 8.3**).

Hierzu wurden mehrere Mischungen der zu bestimmenden Substanzen mit Benzol oder Cumol im Verhältnis von etwa 1:1 hergestellt. Diese wurden gaschromatographisch

vermessen. Durch Dreisatzrechnungen wurde aus den ermittelten Peakflächen und den Einwaagen der Responsefaktor errechnet. Die Faktoren sind auf Benzol ($R_f = 1$) normiert.

Tab. 8.3 - Experimentelle R_f -Werte für FID

Verbindung	R_f -Wert
Cumol	1,050
Xylol	1,067
Methanol	3,36
MMA	2,050
Benzylalkohol	1,32
Acrylsäure	3,30

Aus dem ermittelten Responsefaktor für Acrylsäure und dem rechnerisch nach Abschn. 8.2.2 bestimmten Wert (2,30) ergibt sich ein Korrekturfaktor, mit dem die rechnerisch ermittelten Responsefaktoren für iso-Butansäure und Methacrylsäure auf 2,76 und 3,47 korrigiert wurden.

8.2.4 Elementaranalysen

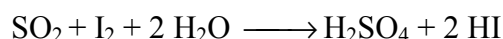
Die elementaren Anteile der Elemente Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff und Schwefel wurden von Frau Alpers am Institut für Organische Chemie mit einem Elementaranalysator der Firma Carlo Erba Strumentazione vom Typ CE 1106 CHNS-O bestimmt. Das Verfahren entspricht DIN 51721.

8.2.5 Bestimmung des Glühverlustes

In einem ausgeglühten Tiegel wurde die Probe eingewogen. Der Tiegel wurde bei einer Temperatur von $815^\circ\text{C} \pm 15^\circ\text{C}$ im Muffelofen bis zur Gewichtskonstanz geglüht. Aus Differenz der Ein- und Auswaage wurde der Glühverlust berechnet. Das Verfahren entspricht DIN 51719.

8.2.6 Wasseranalyse nach Karl Fischer

Der Wassergehalt der Öl- und Wasserfraktionen wurde durch Titration nach der Karl-Fischer-Methode bestimmt:



Die Probe wurde mit Karl-Fischer-Lösungsmittel der Firma Merck versetzt und mit dem jodhaltigen Karl-Fischer-Titriermittel U der gleichen Firma potentiometrisch nach der Dead-Stop-Methode nach ISO 8534 titriert. Dazu wurde ein Karl-Fischer-Titrationsautomat der Firma Methrom, Typ E 547 verwendet.

8.2.7 pH-Werte

Die pH-Werte der Wasserfraktionen wurden mit einer Einstabmeßkette vom Typ Schott N62 und einem pH-Meter der Firma Schott vom Typ TR 156 gemessen.

8.2.8 Berechnung von Heizwerten für Gasmischungen nach DIN 51858

Zur Berechnung der Heizwerte der Produktgase wurde von den Heizwerten der einzelnen Komponenten ausgegangen. Die Berechnung wurde mit folgender Formel ausgeführt. Bei den Heizwerten werden sowohl der obere als auch der untere Heizwert angegeben, die sich um die Kondensationsenthalpie des bei der Verbrennung entstehenden Wassers unterscheiden.

$$H_{o(u)} = \frac{\sum(m_i \cdot H_{i,o(u)})}{100\%}$$

H_o	Oberer Heizwert des Gasgemisches [MJ/kg]
H_u	Unterer Heizwert des Gasgemisches [MJ/kg]
m_i	Massenanteil der Komponente i im Gas [m%]
$H_{i,o}$	Oberer Heizwert der Komponente i im Gas [MJ/kg]
$H_{i,u}$	Unterer Heizwert der Komponente i im Gas [MJ/kg]

8.2.9 Berechnung der Gasdichte nach DIN 858

Zur Ermittlung der Masse an Überschußgas mußte dessen Dichte errechnet werden, da das Gasvolumen über die Überschußgasuhr gemessen wurde. Die Gasdichte wurde nach DIN 858 unter Annahme von idealem Gasverhalten berechnet:

$$\rho = \frac{100\%}{V_m \cdot \sum(m_i / M_i)}$$

ρ	Gasdichte [kg/m³]
V_m	Molares Volumen [l/mol]
m_i	Massenanteil der Gaskomponente i [%]
M_i	Molmasse der Gaskomponente i [g/mol]

8.2.10 Berechnung der benötigten Heizenergie für Wirbelgaserwärmung

Die Energie, die aufgewendet werden muß, um ein Gasgemisch aufzuheizen, setzt sich additiv aus den benötigten Energien der Einzelkomponenten zusammen.

Der gemessene Wirbelgasvolumenstrom wurde durch Anwenden des idealen Gasgesetzes auf jede Gaskomponente (Massenanteil durch Gasanalytik bekannt) und anschließende Aufsummierung in einen Wirbelgasmassenstrom umgerechnet.

Die spezifischen Wärmekapazitäten der einzelnen Gase aus dem Gasgemisch sind für verschiedene Temperaturintervalle tabelliert [VDI 1994]. Durch Addition der Intervalle von Raumtemperatur bis Reaktortemperatur und Summieren über alle Gaskomponenten erhält man die benötigte Heizenergie.

8.3 Durchführung von Pyro-GC/MS-Experimenten

Das GC/MS-Gerät vom Typ Shimadzu QP-5000, dem ein Shimadzu IR-Pyrolyseofen Pyr-4A aufgesetzt ist, wurde entsprechend der Betriebsanleitung vorbereitet und kalibriert.

Die benötigte Probenmenge wurde in einen ausgeglühten Platintiegel mit einer μg -Waage eingewogen und in den Probenhalter über dem Pyrolyseaufsatz eingesetzt. Nach etwa 10 Minuten, die benötigt werden, um den beim Einsetzen eingedrungenen Luftsauerstoff durch inertes Trägergas aus dem GC-Teil des Gerätes zu verdrängen, konnte die Messung gestartet werden. Dabei wurde der Probentiegel durch eine mechanischen Auslösevorrichtung in den Ofen fallen gelassen und die Datenerfassung des MS-Detektors gestartet.

Daten des Pyro-GC/MS

GC-MS	Shimadzu QP5000
Pyrolyseaufsatz	Shimadzu Pyr-4A
Ionenquelle	EI
Ionisierungsenergie	70 eV
Trägergas	Helium 5.0
Datenerfassung	Shimadzu Class-5000 Version 2.00
Scangeschwindigkeit	1000 amu/s*

*amu: atomar mass unit, atomare Masseneinheit

Folgende Methoden kamen dabei zum Einsatz:

Pyrogramm Typ „Wachse“

Trennsäule	Macherey & Nagel Optima 1-TG (25 m, 0,32 mm, 0,1 μm)
Vordruck	58,7 kPa
Säulenfluß	3,0 ml/s
Probeneinwaage	etwa 40 μg
Split	1:5
Temperaturprogramm	80°C (1 min), 3°C/min $\rightarrow$ 360°C (21,67 min)
Detektorspannung	1,4 kV
Scan Intervall	1,0 s
Massenbereich	30-700 m/z

Pyrogramm Typ „PMMA-Temperaturreihe“

Trennsäule	Chrompack CP-Wax 52 (25 m, 0,32 mm, 0,4 μm)
Vordruck	100 kPa
Säulenfluß	5,9 ml/min
Probeneinwaage	etwa 400 μg bei Proben mit Füllstoff
Split	1:15 bis 1:30
Temperaturprogramm	35°C (5 min), 8°C/min $\rightarrow$ 250°C (13 min)
Detektorspannung	1,3 kV (2,0 – 5,0 min: 1,1 kV)
Scan Intervall	0,65 s
Massenbereich	10-400 m/z

Pyrogramm Typ „PMMA-Füller“

Trennsäule	Chrompack CP-Wax 52 (25 m, 0,32 mm, 0,4 µm)
Vordruck	100 kPa
Säulenfluß	5,8 ml/min
Probeneinwaage	etwa 1000 µg bei Proben mit Füllstoff
Split	1:50
Temperaturprogramm	40°C (5 min), 8°C/min → 250°C (13,75 min)
Detektorspannung	1,3 kV (1,6 – 4,0 min: 1,1 kV)
Scan Intervall	0,65 s
Massenbereich	10-400 m/z

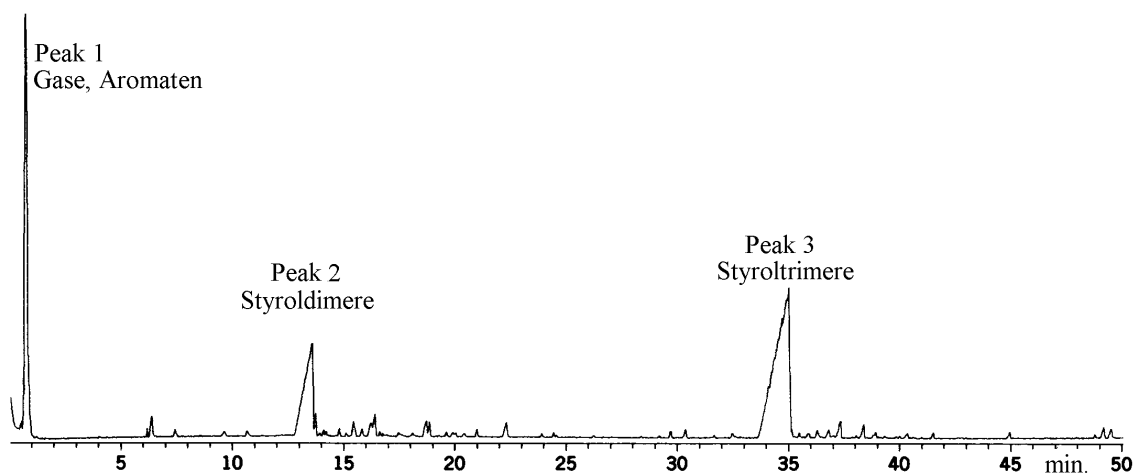
Pyrogramm Typ „PMMA-Temper“

Trennsäule	Chrompack CP-Wax 52 (25 m, 0,32 mm, 0,4 µm)
Vordruck	66 kPa
Säulenfluß	4,0 ml/min
Probeneinwaage	etwa 300 µg
Split	1:20
Temperaturprogramm	40°C (5 min), 8°C/min → 250°C (18,75 min)
Detektorspannung	1,3 kV (1,9 – 4,0 min: 1,1 kV)
Scan Intervall	0,65 s
Massenbereich	10-400 m/z

8.3.1 Herausrechnen von PS-Pyrolyseprodukten aus den Gesamtbilanzen der Versuche mit gemischten Polyolefinen am Pyro-GC/MS

Aus den Gesamtbilanzen (angegeben in TIC%) wurden alle aromatischen Verbindungen weggelassen. Außerdem wurde aus dem Mischsignal zu Beginn der Messung, in dem alle flüchtigen Verbindungen (bis etwa C₁₂, also auch Styrol) gemeinsam erfaßt werden, der auf PS-Zersetzung zurückzuführende TIC-Anteil abgezogen.

Diese Verringerung des Mischsignals 1 basierte auf einem Pyro-GC/MS-Experiment mit reinem PS (**Abb. 8.1**). Hier wurden die Verhältnisse von Peak 1 und 2 bzw. 1 und 3 ermittelt. Nun konnte in Pyrogrammen mit Polymergemischen aus den Peaks 2 und 3 auf den Anteil im Mischsignal 1 zu Beginn der Messung geschlossen werden, der auf PS-Pyrolyse zurückzuführen war. Abschließend wurde auf 100% normiert.

Abb. 8.1 - Pyrogramm von PS (510°C)

9 Literaturverzeichnis

- Aguado & Serrano 1999 J. Aguado, D.P. Serrano
Feedstock Recycling of Plastic Waste
RSC Clean Technology Monographs, Cambridge, 1999
- APME 2000 Association of Plastics Manufacturers in Europe
Plastics – An analysis of plastics consumption and recovery in
Western Europe 1998
Brüssel, 2000
- BASF 1995 BASF AG, Ludwigshafen
Verfahren zum Recyceln von Kunststoffen in einem Steamcracker
Deutsches Patent DE 43 24 112 C1, erteilt am 2. Februar 1995
- BASF 1998 BASF AG, Ludwigshafen
Recycling of plastics in a steam cracker
US-Patent US 005731483A, erteilt am 24. März 1998
- BDE 1997 Bundesverband der Deutschen Entsorgungswirtschaft e.V.
Kreislaufwirtschaft in der Praxis - Nr.5 – Thermische Behandlung/
Energetische Nutzung
Köln, 1997
- Beer et al. 1999 G. Beer, M. Flosdorff, U. Schulte, R. Seintsch
Polyethylen hoher Dichte (PE-HD)
Kunststoffe 89 1999 (10) 34-40
- Beyer & Walter 1991 H. Beyer, W. Walter
Lehrbuch der Organischen Chemie
S. Hirzel Verlag, Stuttgart 1991
- Billmeyer 1984 F.W. Billmeyer, Jr.
Textbook of Polymer Science
John Wiley & Sons, N.Y., 1984
- Blazsó 1997 M. Blazsó
Recent trends in analytical and applied pyrolysis of polymers
J. Anal. Appl. Pyrolysis 39 1997 1-25
- BMU 2000 Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit
Eckpunkt Papier zur Änderung der TA Siedlungsabfall (TASI)
Berlin, Februar 2000
- Bockhorn et al. 1998 H. Bockhorn, A. Hornung, U. Hornung
Stepwise pyrolysis for raw material recovery from plastic waste
J. Anal. Appl. Pyrolysis 46 1998 1-13
- Bockhorn et al. 1999 H. Bockhorn, J. Hentschel, A. Hornung, U. Hornung
Environmental Engineering - Stepwise pyrolysis of plastic waste
Chem. Eng. Science 54 (1999) 15-16, 3043-3052
- BP 1996a BP Chemicals Limited
Polymer Cracking
Europäisches Patente EP 0 502 618 B1, erteilt am 14. August 1996
und EP 0 567 292 B1, erteilt am 11. Dezember 1996

- BP 1996b BP Chemicals
Fact, not fantasy – Plastics waste recycling – an alternative approach
Broschüre, Sept. 1996
- Brand 1995 N. Brand
Depolymerisation von Polymethylmethacrylat (PMMA)
S. 497-503 in [Brandrup 1995]
- Brandrup 1995 J. Brandrup (Hrsg.)
Die Wiederverwertung von Kunststoffen
Carl Hanser Verlag, München, 1995
- Buekens et al. 1989 A. Buekens, F. De Wolf, J. Schoeters
PMMA Pyrolysis – Fundamentals and experimental investigations
in: Pyrolysis and Gasification
G.L. Ferrero, K. Maniatis, A. Buekens, A.V. Bridgwater
Elsevier Applied Science, London, 1989
- Cameron 1967 G.C. Cameron
Mechanism of volatile production during pyrolysis of polystyrene
Makromol. Chem. 100 1967 255-261
- Chiantore et al. 1989 O. Chiantore, M.P. Luda di Cortemiglia, M. Guaita
Changes of degree of polymerisation in the thermal degradation of
poly(methylmethacrylate)
Polym. Degrad. Stab. 24 1989 113-126
- Costa et. al. 1982 L. Costa, G. Camino, A. Guyot, M. Bert, A Chiotis
The role of chain ends in the thermal degradation of anionic
polystyrene
Polym. Degrad. Stab. 5 1982 245-260
- DKR 1999 Deutsche Gesellschaft für Kunststoffrecycling mbH
Geschäftsbericht 1998
Köln, 1999
- DKR 2000 Deutsche Gesellschaft für Kunststoffrecycling mbH
Geschäftsbericht 1999
Köln, 2000
- DSD 2000a Duales System Deutschland AG
Geschäftsbericht 1999 – Der Grüne Punkt
Köln, Mai 2000
- DSD 2000b Duales System Deutschland AG
Broschüre „Komm‘ zum Punkt!“
Köln, 2000
- DSD 2000c Duales System Deutschland AG
Persönliche Mitteilung, 27.7.2000
- Eger 1999 C. Eger
Chemisches Recycling von PMMA im Wirbelschichtreaktor
Dissertation Universität Hamburg
Shaker Verlag, Aachen, 1999

- Ergun 1952 S. Ergun
Fluid flow through packed columns
Chem. Eng. Prog. 48 1952 89
- Gebauer & Utzig 1997 M. Gebauer, J. Utzig
Das PARAK-Verfahren – Alternative zwischen werkstofflichem und
rohstofflichem Recycling
Chemische Technik 49 1997 57-62
- Gebauer 1995 M. Gebauer
Rohstoffliches Recycling von Altkunststoffen
Kunststoffe 85 (2) 1995 214
- Gebauer 1998 M. Gebauer
Paraffine aus Altkunststoffen
Kunststoffe 88 1998 (2) 228-230
- Geißler 1997 M. Geißler
Pyrolyse-GC/MS – Analyse von Additiven in Kunststoffen
Kunststoffe 87 1997 194-196
- Gerdes 1998 C. Gerdes
Pyrolyse von Holz in der Wirbelschicht
Diplomarbeit Universität Hamburg, 1998
- Grassie & Kerr 1957 N. Grassie, W.W. Kerr
The thermal depolymerisation of polystyrene. Part 1- The reaction
mechanism
Trans. Faraday Soc. 53 1957 234-239
- Grittner 1994 N. Grittner
Untersuchungen zur Wirbelschichtpyrolyse von Polyether-
Polyurethanen sowie Entwicklung einer oxidierenden Stufe zur
Prozeßwärmeerzeugung aus Pyrolysereststoffen
Dissertation Universität Hamburg, 1994
- Hübschmann 1996 H.-J. Hübschmann
Handbuch der GC/MS
VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, 1996
- Irion & Neuwirt 1991 W.W. Irion, O. S. Neuwirth
Oil, Oil Refining
in Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry, 5th ed., Vol. A18
S. 51-99
VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, 1991
- Kaiser 1964 R. Kaiser
Chromatographie in der Gasphase, Quantitative Auswertung, Bd.4
Bibliographisches Institut AG, Mannheim, 1965
- Kaminsky & Franck 1991 W. Kaminsky, J. Franck
Monomer recovery by pyrolysis of poly(methyl methacrylate)
(PMMA)
J. Anal. Appl. Pyrolysis 19 1991 311-318

- Kaminsky & Kim 1999 W. Kaminsky, J.-S. Kim
Pyrolysis of mixed plastics into aromatics
J. Anal. Appl. Pyrolysis 51 1999 127-134
- Kaminsky & Mennerich
im Druck C. Mennerich
Pyrolysis of synthetic tire rubber in a fluidised-bed reactor to yield
1,3-butadiene, styrene and carbon black
J. Anal. Appl. Pyrolysis, im Druck
- Kaminsky & Sinn 1978 W. Kaminsky, H. Sinn
Pyrolyse von Kunststoffabfällen und Altreifen im Wirbelschicht-
reaktor
Kunststoffe 68 1978 284-290
- Kaminsky 1981 W. Kaminsky
Pyrolyse von Kunststoffabfällen und Altreifen in der Wirbelschicht
zur Wertstoffgewinnung im Technikumsreaktor
Habilitationsschrift, Universität Hamburg, 1991
- Kaminsky 1989 W. Kaminsky
Pyrolyse von Biomasse
Chem. Ing. Tech. 61 1989 775-782
- Kaminsky 1998 W. Kaminsky
Persönliche Mitteilung, 13. März 1998, Hamburg
- Kaminsky et al. 1995 W. Kaminsky, B. Schlesselmann, C. Simon
Olefins from pyrolysis and mixed plastics by pyrolysis
J. Anal. Appl. Pyrolysis 32 1995 19-27
- Kaminsky et al. 1996 W. Kaminsky, B. Schlesselmann, C.M. Simon
Thermal degradation of mixed plastic waste to aromatics and gas
Polym. Degrad. Stab. 53 1996 189-197
- Kashiwagi & Inabi 1989 T. Kashiwagi, A. Inabi
Behaviour of primary radicals during thermal degradation of
poly(methylmethacrylate)
Polym. Degrad. Stab. 26 1989 161-184
- Kastner & Kaminsky
1995 H. Kastner, W. Kaminsky
Recycle plastics into feedstocks
Hydrocarbon Process. 1995 109-112
- Kastner 1998 H. Kastner
Pyrolytische Erzeugung von Crackerfeed aus Altkunststoffen in der
Wirbelschicht – ein rohstoffliches Verwertungsverfahren entwickelt
in Zusammenarbeit mit BP-Chemicals
Dissertation Universität Hamburg
Tectum Verlag, Marburg, 1998
- Kim 1997 J.-S. Kim
Ölgewinnung aus DSD-Kunststoffabfall durch Pyrolyse nach dem
Hamburger-Wirbelschichtverfahren
Dissertation Universität Hamburg, 1997

- Kirk-Othmer 1995 Kirk-Othmer encyclopedia of chemical technology
Bd. 14, S. 498
John Wiley & Sons, N.Y., 1995
- Kirsten 1997 A. Kirsten
Pyrolyse-Gaschromatographie-Massenspektrometrie für die Unter-
suchung von Makromolekülen
Diplomarbeit, Universität Hamburg, 1997
- Koch 1995 J. Koch
Pyrolyse von estnischem Ölschiefer und Ölschlamm aus dem
Kiviter-Prozeß in der Wirbelschicht
Dissertation Universität Hamburg, 1995
- Koo, Kim & Seo 1991 J.K. Koo, S.W. Kim, Y.H. Seo
Characterization of aromatic hydrocarbon formation from pyrolysis
of polyethylene-polystyrene mixtures
Resour. Conserv. Recycl. 5 1991 365-382
- Kunii & Levenspiel 1991 D. Kunii, O. Levenspiel
Fluidisation Engineering, 2nd Ed.
Butterworth-Heinemann series in chemical engineering
Stoneham, USA, 1991
- MacCallum 1965 J.R. MacCallum
Thermal degradation of poly (methyl methacrylate)
Makromolekulare Chemie 83 1965 137-147
- Manring 1991 L.E. Manring
Thermal degradation of poly(methylmethacrylate) - 4. Random side-
group scission
Macromolecules 24 1991 3304-3309
- Menges & Lackner 1995 G. Menges, V. Lackner
Degradative Extrusion von Kunststoffresten
S. 416-425 in [Brandrup 1995]
- Mennerich 1998 Rohstoffliches Recycling von Reifengummi durch Wirbel-
schichtpyrolyse nach dem Hamburger Verfahren
Diplomarbeit Universität Hamburg, 1998
- Mertinkat 1999 J. Mertinkat
Einsatz von Crackkatalysatoren bei der Pyrolyse von Kunststoffen
nach dem Hamburger Verfahren
Dissertation Universität Hamburg, 1998
Shaker Verlag, Aachen, 1999
- Mertinkat et al. 1999 J. Mertinkat, A. Kirsten, M. Predel, W. Kaminsky
Cracking catalysts used as fluidised bed material in the Hamburg
pyrolysis process
J. Anal. Appl. Pyrolysis 49 1999 87-95
- Michaeli & Breyer 1997 W. Michaeli, K. Breyer
Chemisches Recycling von Polymethylmethacrylat (PMMA)
Kunststoffe 87 1997 (2) 183-188

- Morrow & Rae 1987 G.R. Morrow, I.D. Rae
Thermal degradation of polymers and polymer models – IV.
Thermolysis of a polymethacrylate model with an unsaturated end
group
Aust. J. Chem. 40 1987 1477-1481
- Müller & Jagdmann 1999 W. Müller, S. Jagdmann
Polyethylen niedriger Dichte
Kunststoffe 89 1999 (10) 26-32
- MWV 1999 Mineralölwirtschaftsverband e.V.
Mineralöl und Raffinerien
Hamburg, November 1999
- MWV 2000 Mineralölwirtschaftsverband e.V.
Mineralölzahlen 1999
Hamburg, Mai 2000
- Niemann 1995 K. Niemann
Hydrierung
S. 451-462 in [Brandrup 1995]
- Niemöller 1995 B. Niemöller
Reduktion im Hochofen
S. 490-496 in [Brandrup 1995]
- Porath 1999 S. Porath
Erzeugung von Chemierohstoffen aus Kukersit durch Pyrolyse
Dissertation Universität Hamburg, 1999
Veröffentlicht im Internet von der Staats- und Universitätsbibliothek
Carl von Ossietzky, Hamburg
<http://www.sub.uni-hamburg.de/disse/23/inhalt.html>
- Predel & Kaminsky 1998 M. Predel, W. Kaminsky
Pyrolysis of rape-seed in a fluidised-bed reactor
Biores. Techn. 66 1998 113-117
- Predel & Kaminsky 2000 M. Predel & W. Kaminsky
Pyrolysis of mixed polyolefins in a fluidised-bed reactor and on a
Pyro-GC/MS to yield aliphatic waxes
Polym. Degrad. Stab. 70 2000 373-385
- Quimica Nova 1999 Quimica Nova S.A., Bs.As., Argentinien
Persönliche Mitteilung, Ing. M. Miranda, 1999
- Rahmenführer 1993 R. Rahmenführer
Verwertung der Leichtfraktion aus der Trennung von gemischten
Kunststoffabfällen durch Pyrolyse
Dissertation Universität Hamburg, 1993
- Römpf 1996-99 Römpf Lexikon Chemie, 10. Aufl.
Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1996-1999

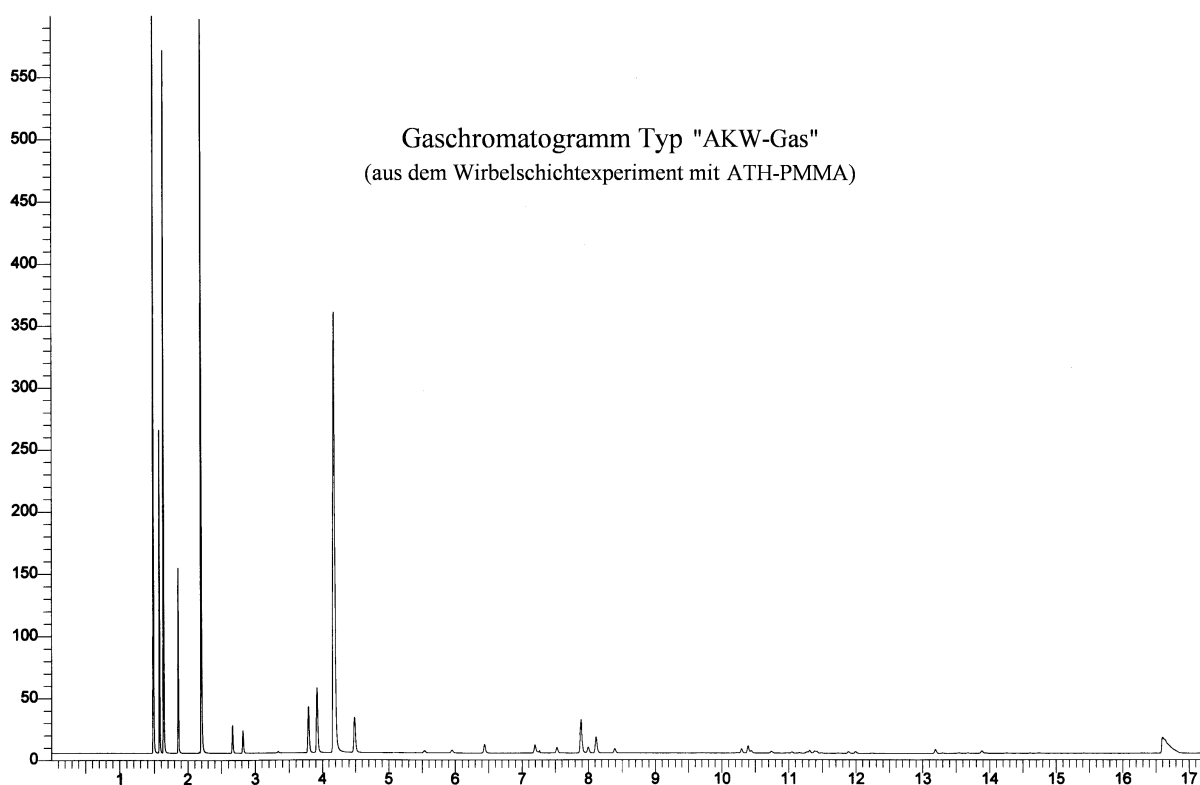
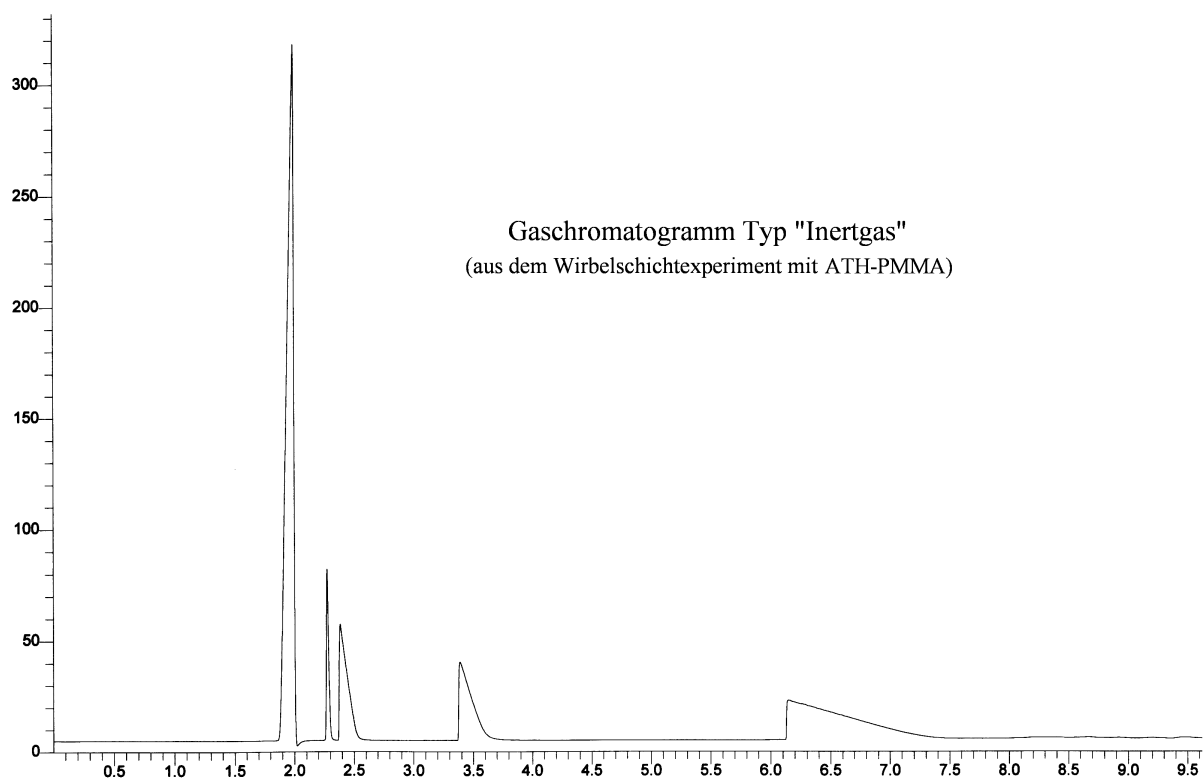
- Sakei 1983 T. Sakei
Thermal reactions of olefins and diolefins, formation of aromatics
In: L. Albright, B. Curnes, W. Corcoran (Hrsg.)
Pyrolysis: Theory and Industrial Practice
Academic Press Inc. New York, 1983
- Sasse & Emig 1998 F. Sasse, G. Emig
a.) Chemisches Recycling von Kunststoffen
Chemie Ingenieur Technik 70 1998 233-245
b.) Chemical recycling of polymer materials
Chem. Eng. Technol. 21 1998 777-789
- Schlesselmann 1997 B. Schlesselmann
Recycling von DSD-Kunststoffmaterial und Modellierung der
pyrolyse von Propan in der stationären Wirbelschicht
Dissertation Universität Hamburg
Tectum Verlag, Marburg, 1997
- Schmidt 1999 H. Schmidt
Untersuchungen zur Wertstoffrückgewinnung aus Polyolefinen,
Kohlenwasserstoffharzen und Ölschlamm nach dem Hamburger
Verfahren
Dissertation Universität Hamburg, 1999
- Seifert & Buttke 2000 W. Seifert, B. Buttke
Stoffliche Abfallverwertung über die Route Vergasung,
Synthesegaserzeugung, Methanolgewinnung im SVZ Schwarze
Pumpe
Vortrag beim International Meeting on Chemical Engineering,
Environmental Protection and Biotechnology, Frankfurt/M.,
23.5.2000
Und
Tagungsband S. 124-125
- Simon 1996 C.M. Simon
Monomergewinnung aus Abfallkunststoffen durch Pyrolyse in einer
indirekt beheizten Wirbelschicht
Dissertation Universität Hamburg, 1996
- Simon et al. 1996 C.M. Simon, W. Kaminsky, B. Schlesselmann
Pyrolysis of polyolefins with steam to yield olefins
J. Anal. Appl. Pyrolysis 38 1996 75-87
- Sinn 1974 H. Sinn
Recycling der Kunststoffe
Chemie Ingenieur Technik 46 1974 579-589
- Sinn et al. 1976 H. Sinn, W. Kaminsky, J. Janning
Verarbeitung von Kunststoffmüll und Altreifen zu Chemie-
Rohstoffen, besonders durch Pyrolyse
Angew. Chem. 88 1976 737-750
Angew. Chem. Int. Ed. 15 1976 660-673

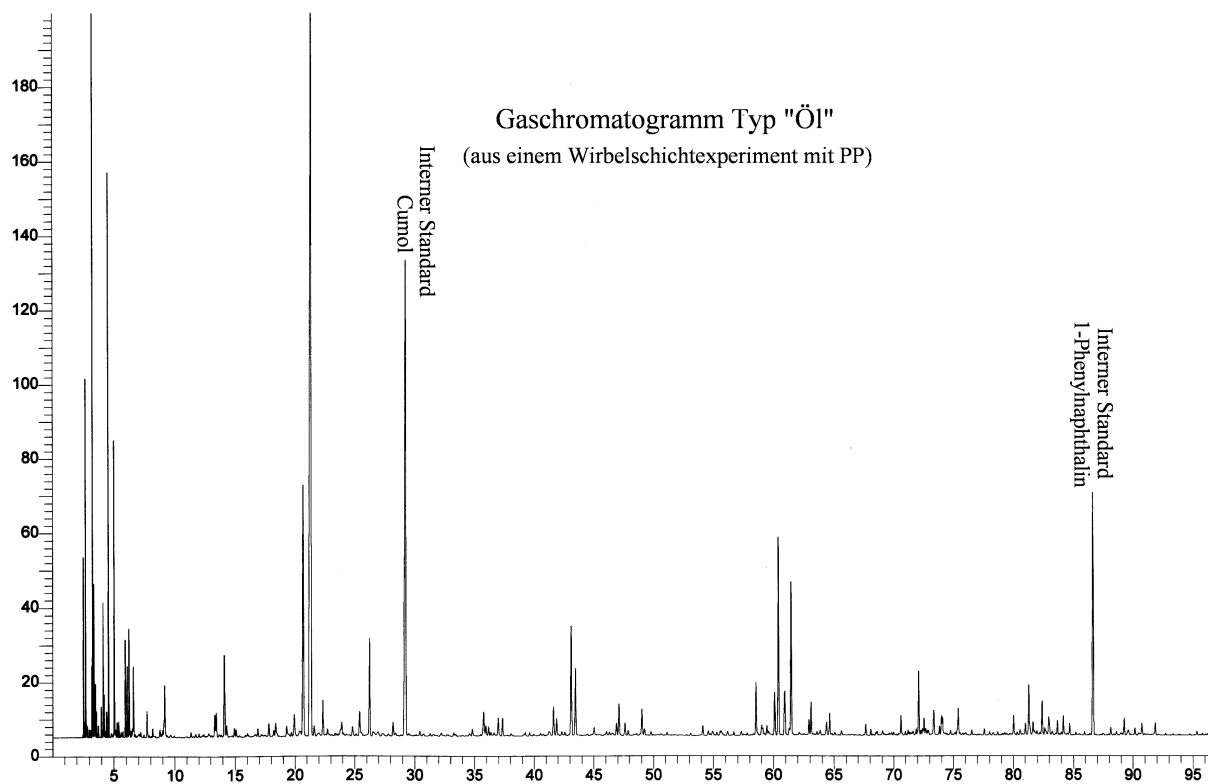
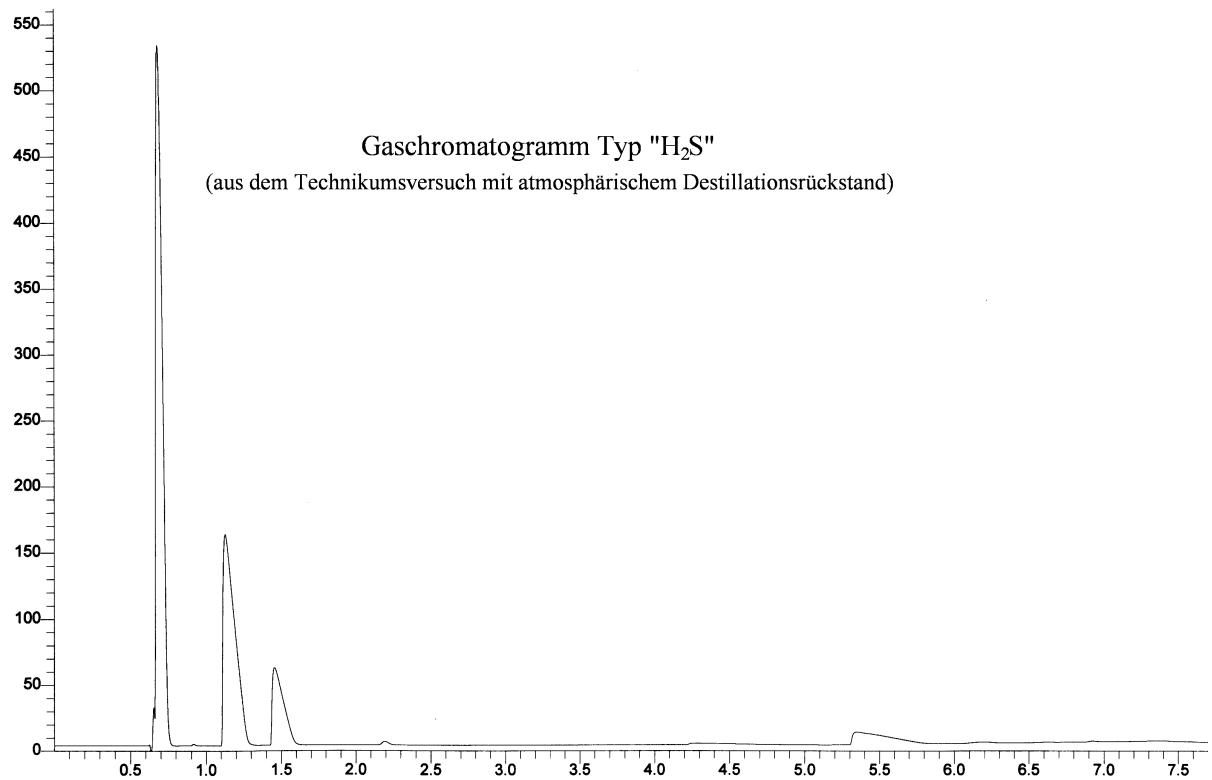
- Sitzmann 1986 W. Sitzmann
Experimentelle Untersuchungen und uns mathematische
Modellierung heterogenkatalytischer Reaktionen in Wirbelschichten
am Beispiel der Ethanoldehydratisierung
Dissertation Technische Universität Hamburg-Harburg, 1986
- Thomé-Kozmiensky 1995 Thomé-Kozmiensky, K. J.
Waste – Pyrolysis and Gasification
in Ullmann's encyclopedia of Industrial Chemistry, 5th ed., Vol. B8
S.719-742
VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, 1995
- Timmann 1985 H. Timmann
D.R.P.-Verfahren
S. 195-208 in:
K.J. Thomé-Kozmiensky
Pyrolyse von Abfällen
EF-Verlag, 1985
- TNO 1999 Netherlands Organisation for Applied Scientific Research
Chemical recycling of plastic waste (PVC and other resins)
TNO-Report STB-99-55 Final
Autoren: A. Tukker, H. de Groot, L. Simons, S. Wiegersma
Delft, Niederlande, Dezember 1999
- UBA 1999 Umweltbundesamt
Bericht zur „Ökologischen Vertretbarkeit“ der mechanisch-
biologischen Vorbehandlung von Restabfällen einschließlich deren
Ablagerung
Berlin, Juli 1999
- VDI 1994 Verein Deutscher Ingenieure
VDI-Wärmeatlas – Berechnungsblätter für den Wärmeübergang,
7. Aufl.
VDI-Verlag, Düsseldorf, 1994
- VKE 1999 Verband Kunststoffherstellende Industrie e.V., Arbeitsausschuß
Statistik und Marktforschung
Verbrauch von Kunststoffen für Verpackungen in Westeuropa 1998
Frankfurt/M., Dezember 1999
- VKE 2000 Verband Kunststoffherstellende Industrie e.V., Arbeitsausschuß
Statistik und Marktforschung
Wirtschaftsdaten und Grafiken zu Kunststoffen
Frankfurt/M., April 2000
- Werther 1978 J. Werther
Strömungsmechanische Grundlagen der Wirbelschichttechnik
Chemie Ingenieur Technik 50 1978 193 - 202
- Werther 1992 J. Werther
Fluidised-Bed Reactors
in Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry, 5th ed., Vol. B4
S. 239-274
VCH-Verlagsgesellschaft, Weinheim, 1992

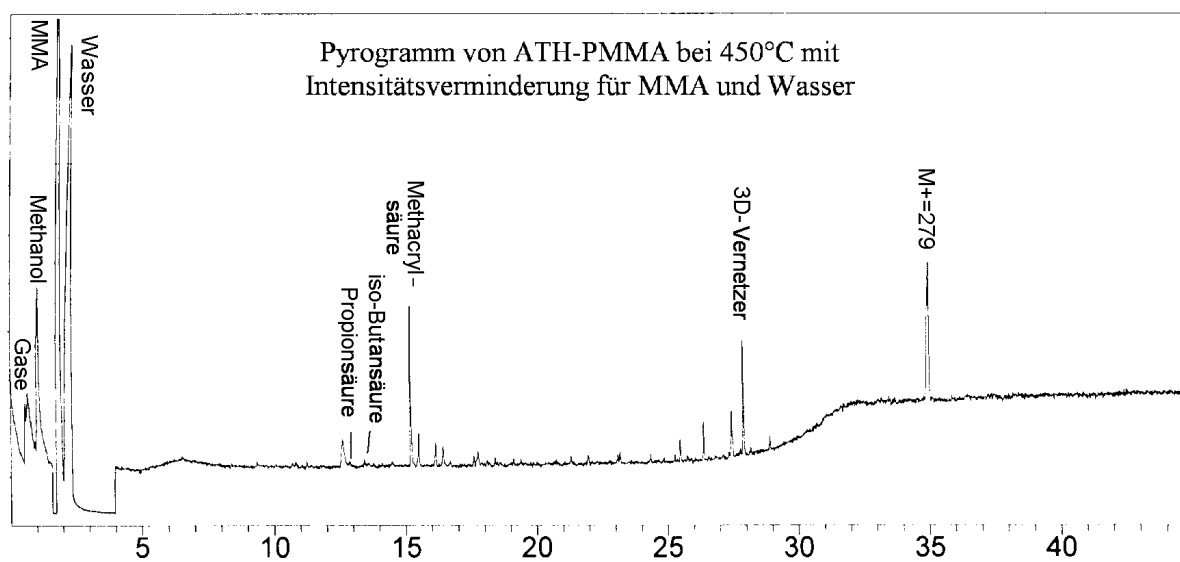
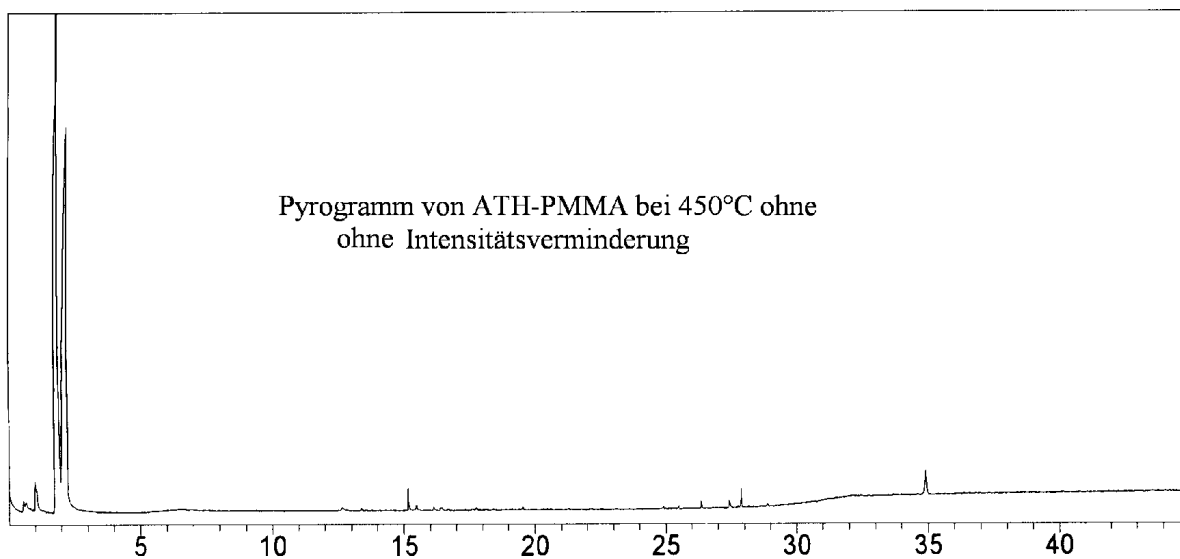
- Wheeler & Wood 1930 R.V. Wheeler, W.L. Wood
The mechanism of thermal decomposition of the normal olefins
J. Chem. Soc. 132 1930 1819-1828
- Williams & Williams 1999a P.T. Williams, E.A. Williams
Interaction of plastics in mixed-plastics pyrolysis
Energy & Fuel 13 1999 188-196
- Williams & Williams 1999b P.T. Williams, E.A. Williams
Composition of products from pyrolysis of a polypropylene/
polystyrene mixture
in: Proceedings of the first international symposium on feedstock
recycling of plastics (ISFR), Sendai, Japan, 1999, p.113-117
- Williams & Williams 1999c P.T. Williams, E.A. Williams
Fluidised bed pyrolysis of low density polyethylene to produce
petrochemical feedstock
J. Anal. Appl. Pyrolysis 51 1999 107-126
- Wirth 1994 K.-E. Wirth
Strömungszustände und Druckverlust in Wirbelschichten (Kap. Lf)
in: [VDI 1994]

10 Anhang

- Gaschromatogramme
- Pyrogramme von ATH-PMMA
- Meßwerte der Pyro-GC/MS-Experimente mit PMMA (Einfluß des Füllmaterials und der Additive)
- Sicherheitsdaten
- Veröffentlichungen des Autors







Pyro-GC/MS-Experimente mit verschiedenen Füllstoffen - Teil 1

Probe Name Füllstoff Polymerisation Pyrolyse-Temperatur, °C Einwaage, µg TIC %	1 normales PMMA-ATH 62% ATH chemisch												2 unvernetztes ATH-PMMA 62% ATH chemisch					
	400	400	400	400	400	400	400	400	400	400	400	400	400	400	400	400	400	400
	1249	1020	1105	1298	1113	1046	1167	450	1220	450	1050	450	910	1167	1418	1004	450	1200
Gase	2,3	2,0	2,2	2,2	3,1	7,0	6,0	5,3	5,7	6,0	5,7	5,7	6,0	2,7	4,1	7,8	5,9	
Methanol*	5,2	5,3	4,9	6,7	7,5	9,4	8,6	8,1	10,0	7,5	10,0	10,0	7,5	7,5	7,6	10,2	8,2	
MMA	49,4	49,3	45,2	46,7	47,1	31,4	32,2	32,5	28,7	33,8	28,7	28,7	33,8	46,9	37,5	32,8	29,3	
Wasser	21,8	27,6	25,7	23,4	26,4	36,1	34,6	36,4	37,0	33,6	37,0	37,0	33,6	29,3	34,6	35,4	38,6	
Propionsäure	-	-	-	-	-	-	-	0,1	0,2	-	0,2	0,2	-	-	-	-	0,3	
iso-Butansäure	-	-	-	-	-	-	0,2	0,2	0,2	-	0,2	0,2	-	-	-	0,2	0,3	
Methacrylsäure	2,2	1,7	2,3	1,9	2,4	2,8	2,9	2,4	2,2	1,9	2,2	2,2	1,9	2,3	2,0	2,5	2,7	
Vernetzer (2D)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
Vernetzer (3D)	2,8	1,8	2,5	2,3	1,7	2,0	2,1	2,1	2,3	2,3	2,3	2,3	2,3	-	-	-	-	
m/z = 279	7,7	3,9	7,8	7,2	4,7	4,9	5,4	6,5	6,6	7,4	6,6	6,6	7,4	5,4	7,1	4,7	5,5	
Di-n-octylphthalat	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
Hexadecansäuremethylester	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
Octadecansäuremethylester	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
andere Verbindungen	8,5	8,3	9,4	9,6	7,2	6,3	8,1	6,4	7,1	7,5	7,1	7,1	7,5	6,0	7,1	6,4	9,1	
Summe	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0
normierte TIC%**																		
Gase	4,0	3,5	4,0	3,8	5,1	13,8	12,1	11,0	12,1	12,2	12,1	12,1	12,2	4,6	8,0	14,7	12,6	
Methanol*	8,8	9,1	9,0	11,7	12,4	18,6	17,2	16,7	21,4	15,2	21,4	21,4	15,2	12,6	14,9	19,0	17,6	
MMA	83,5	84,6	82,8	81,2	78,4	62,1	64,5	66,8	60,9	68,8	60,9	60,9	68,8	78,9	73,2	61,3	62,6	
Propionsäure	-	-	-	-	-	-	-	0,2	0,4	-	0,4	0,4	-	-	-	-	0,7	
iso-Butansäure	-	-	-	-	-	-	0,4	0,3	0,4	-	0,4	0,4	-	-	-	0,4	0,7	
Methacrylsäure	3,7	2,9	4,2	3,3	4,0	5,5	5,8	4,9	4,7	3,8	4,7	4,7	3,8	3,8	4,0	4,6	5,8	
Summe	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0

* vermischt mit etwas Methylpropionat und Methyl-iso-butyrat

** nur wichtige PMMA-Zersetzungsprodukte berücksichtigt

Pyro-GC/MS-Experimente mit verschiedenen Füllstoffen - Teil 2

Probe Name Füllstoff Polymerisation Pyrolyse-Temperatur, °C Einwaage, µg	3 ATH dehydratisiert #1 62 % Al ₂ O ₃ *H ₂ O						4 ATH dehydrat. #2 62% Al ₂ O ₃ *H ₂ O			5 Al ₂ O ₃ -Füller 62% Al ₂ O ₃					
	chemisch						chemisch			chemisch					
	400	450	922	1543	450	450	400	450	900	400	400	400	450	450	450
TIC	1131						971								
	3,0	7,3	7,3	7,3	7,3	7,3	3,2	2,6	6,9	3,2	4,2	3,7	11,2	11,0	10,6
	5,7	8,8	12,1	9,0	9,0	9,0	2,9	7,2	7,1	2,9	2,9	3,8	8,2	7,9	8,5
	43,4	30,0	27,1	26,5	26,5	26,5	65,1	45,9	33,9	65,1	65,0	61,9	48,7	46,4	44,7
	27,4	35,2	34,4	36,7	36,7	36,7	1,2	25,8	36,4	1,2	1,1	0,7	1,6	1,6	0,6
	-	-	0,1	-	-	-	-	-	0,2	-	-	-	0,1	-	-
	-	0,2	0,2	0,1	0,1	0,1	-	-	0,3	-	-	-	0,3	-	0,2
	1,7	2,7	1,7	1,5	1,5	1,5	1,2	2,2	2,9	1,2	1,7	1,8	1,5	1,3	1,1
	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	3,7	3,5	3,4	4,0	4,0	4,0	5,7	2,4	1,7	5,7	5,3	5,6	5,4	6,2	6,2
	8,6	6,7	7,4	7,3	7,3	7,3	10,9	6,1	5,0	10,9	7,1	9,4	9,2	12,2	12,4
	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	-	-	-	-	-	-	-	0,6	-	-	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6
-	-	-	-	-	-	-	1,4	-	-	1,4	1,5	1,4	1,4	1,8	
-	-	-	-	-	-	-	7,7	5,7	-	7,7	11,0	10,8	11,9	13,3	
Summe	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0
normierte TIC**	5,6	15,0	15,0	16,5	16,5	16,5	4,4	13,4	4,4	4,4	5,7	5,3	16,0	16,6	16,4
	10,6	17,8	25,0	20,3	20,3	20,3	4,0	13,8	4,0	4,0	4,0	5,3	11,7	11,9	13,1
	80,7	61,2	55,9	59,5	59,5	59,5	89,9	66,1	89,9	88,1	88,1	86,9	69,7	69,6	68,6
	-	-	0,1	-	-	-	-	0,4	-	-	-	-	0,1	-	-
	-	0,4	0,4	0,3	0,3	0,3	-	0,5	-	-	-	-	0,4	-	0,3
	3,2	5,6	3,6	3,4	3,4	3,4	1,7	5,8	1,7	2,3	2,3	2,5	2,1	1,9	1,7
	Summe	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0

* vermisch mit etwas Methylpropionat und Methyl-iso-butytrat

** nur wichtige PMMA-Zersetzungsprodukte berücksichtigt

Pyro-GC/MS-Experimente mit verschiedenen Füllstoffen - Teil 3

Probe Name Füllstoff Polymerisation Pyrolyse-Temperatur, °C Einwaage, µg	6 ATH-PMMA ohne chemisch						7 rotes ATH-PMMA 1/3 ATH chemisch			8 "Gußglas" PMMA ohne unbekannt							
	400	400	272	400	450	450	400	450	450	400	400	450	300	450	570	450	450
	329	2,5	2,4	2,1	10,5	10,8	1244	6,0	6,0	397	0,7	2,4	2,5	2,5	2,5	3,7	3,7
Gase																	
Methanol*				2,9	10,3	11,0	6,3	10,7	10,7	0,9	0,8	2,0	3,3	3,3	3,3	4,6	4,6
MMA	64,1	71,0		71,0	49,6	42,1	46,4	31,3	31,3	91,3	91,0	84,2	78,2	89,0	79,6	79,6	79,6
Wasser	0,3	0,3		0,3	0,4	0,5	22,9	35,2	35,2	0,5	0,2	1,8	1,4	0,5	0,5	0,5	0,5
Propionsäure	-	-	-	-	-	-	-	0,0	0,0	-	-	-	-	-	-	-	-
iso-Butansäure	-	-	-	-	-	-	-	0,2	0,2	-	-	-	-	-	-	-	-
Methacrylsäure	1,9	1,7	1,8	1,5	1,5	1,5	2,1	2,3	2,3	0,5	0,6	0,4	0,5	0,8	0,9	0,9	0,9
Vernetzer (2D)	-	-	-	-	-	-	9,5	7,5	7,5	-	-	-	-	-	-	-	-
Vernetzer (3D)	3,5	3,1	3,6	3,1	3,1	3,1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
m/z = 279	12,5	9,0	10,1	12,4	12,4	12,4	5,2	2,0	2,0	-	-	-	-	-	-	-	-
Di-n-octylphthalat	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Hexadecansäuremethylester	0,4	-	0,4	0,5	0,5	0,4	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Octadecansäuremethylester	1,3	1,1	1,1	1,6	1,6	1,2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
andere Verbindungen	11,2	8,9	12,2	16,4	16,4	9,9	5,7	4,7	4,7	6,2	6,8	9,2	14,1	3,9	10,8	10,8	10,8
Summe	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0
normierte TIC%**																	
Gase	3,5	2,7	14,6	16,6	13,1	13,1	3,3	11,9	11,9	0,6	0,7	2,7	3,0	2,7	4,2	4,2	4,2
Methanol*	3,3	3,7	14,3	16,8	11,8	11,8	11,1	21,2	21,2	0,9	0,8	2,3	3,9	3,5	5,2	5,2	5,2
MMA	90,5	91,4	68,7	64,3	73,0	73,0	81,9	61,9	61,9	97,9	97,8	94,6	92,6	93,1	89,7	89,7	89,7
Propionsäure	-	-	-	-	-	-	-	0,1	0,1	-	-	-	-	-	-	-	-
iso-Butansäure	-	-	-	-	-	-	-	0,3	0,3	-	-	-	-	-	-	-	-
Methacrylsäure	2,7	2,2	2,5	2,3	2,1	2,1	3,7	4,6	4,6	0,6	0,7	0,4	0,5	0,8	1,0	1,0	1,0
Summe	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0

* vermischt mit etwas Methylpropionat und Methyl-iso-butytrat

** nur wichtige PMMA-Zersetzungsprodukte berücksichtigt

Pyro-GC/MS-Experimente mit verschiedenen Füllstoffen - Teil 4

TIC %	Probe Name Füllstoff Polymerisation Pyrolyse-Temperatur, °C Einwaage, µg	9		10		11		12			
		BaSO ₄ -Füller 62% BaSO ₄		CaCO ₃ -Füller 62% CaCO ₃		Mg(OH) ₂ -Füller 57,4% Mg(OH) ₂		PMMA, hergestellt wie in ATH-PMMA			
		chemisch		chemisch		chemisch		ohne			
		400	450	400	450	400	450	400	400	450	450
		1154	1117	1109	1126	1299	962	318	388	317	587
	Methanol*	2,5	10,5	3,3	10,0	3,7	9,4	1,8	1,9	4,5	4,6
	MMA	3,2	10,5	3,6	8,9	13,4	22,1	2,2	2,9	4,2	6,0
	Wasser	56,3	46,2	55,9	46,3	45,7	26,1	87,6	79,7	78,6	74,2
	Propionsäure	0,5	2,7	0,4	1,9	16,0	26,9	0,2	0,2	0,4	0,6
	iso-Butansäure	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	Methacrylsäure	3,2	2,3	1,9	1,2	1,5	1,0	1,1	1,5	1,2	1,0
	Vernetzer (2D)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	Vernetzer (3D)	5,0	4,6	2,7	2,8	3,7	2,5	0,6	1,0	0,9	1,0
	m/z = 279	13,8	12,3	13,3	13,1	8,6	4,8	-	-	-	-
	Di-n-octylphthalat	-	-	-	-	-	-	3,7	6,2	5,5	5,5
	Hexadecansäuremethylester	-	-	3,6	3,2	0,0	-	-	-	-	-
	Octadecansäuremethylester	1,0	0,6	4,2	4,0	1,2	0,8	-	-	-	-
	andere Verbindungen	14,5	10,3	11,0	8,6	6,1	6,3	2,7	6,7	4,5	7,1
	Summe	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0
normierte TIC%**	Gase	3,9	15,1	5,2	15,0	5,8	16,0	2,0	2,2	5,1	5,3
	Methanol*	4,9	15,1	5,5	13,4	20,8	37,8	2,4	3,3	4,8	7,0
	MMA	86,3	66,4	86,4	69,8	71,1	44,6	94,4	92,7	88,7	86,5
	Propionsäure	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	iso-Butansäure	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	Methacrylsäure	4,9	3,4	2,9	1,8	2,4	1,6	1,2	1,8	1,4	1,2
	Summe	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0

* vermisch mit etwas Methylpropionat und Methyl-iso-butytrat

** nur wichtige PMMA-Zersetzungsprodukte berücksichtigt

Pyro-GC/MS-Experimente mit verschiedenen Füllstoffen - Teil 5

TIC%	Probe Name Füllstoff Polymerisation Pyrolyse-Temperatur, °C Einwaage, µg	13 normales ATH-PMMA 62% ATH						14 Al ₂ O ₃ -Füller 62% Al ₂ O ₃				15 BaSO ₄ -Füller 62% BaSO ₄		
		thermisch						thermisch				thermisch		
		400	400	400	450	450	450	400	400	450	450	400	450	781
	Gase	2,1	2,5	2,1	4,9	4,8	3,6	2,0	1,9	7,8	7,6	1,0	6,8	
	Methanol*	14,1	10,6	11,0	19,9	13,5	18,7	1,3	1,5	7,1	6,5	2,5	7,1	
	MMA	56,5	55,4	55,3	33,3	37,0	32,1	89,0	81,4	70,7	71,1	85,0	73,0	
	Wasser	21,2	25,4	23,3	33,6	37,7	37,0	0,2	0,2	0,8	0,4	0,3	0,5	
	Propionsäure	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
	iso-Butansäure	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
	Methacrylsäure	2,8	2,3	3,1	3,4	2,4	3,1	1,3	2,2	1,3	1,2	2,4	1,7	
	Vernetzer (2D)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
	Vernetzer (3D)	2,8	2,3	3,0	2,8	2,8	2,8	4,8	5,8	7,2	7,6	5,9	6,2	
	m/z = 279	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
	Di-n-octylphthalat	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
	Hexadecansäuremethylester	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
	Octadecansäuremethylester	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
	andere Verbindungen	0,5	1,4	2,2	2,1	1,7	2,6	1,4	6,9	5,1	5,6	2,9	4,7	
	Summe	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	
	normierte TIC**	2,8	3,5	3,0	8,0	8,3	6,2	2,1	2,2	9,0	8,8	1,1	7,7	
	Gase	18,7	14,9	15,4	32,3	23,4	32,5	1,4	1,8	8,2	7,6	2,7	8,0	
	Methanol*	74,8	78,2	77,4	54,1	64,1	55,8	95,1	93,5	81,3	82,2	93,5	82,4	
	MMA	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
	Propionsäure	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
	iso-Butansäure	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
	Methacrylsäure	3,7	3,3	4,3	5,6	4,2	5,5	1,4	2,5	1,5	1,4	2,6	1,9	
	Summe	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	

* vermischt mit etwas Methylpropionat und Methyl-iso-butytrat

** nur wichtige PMMA-Zersetzungsprodukte berücksichtigt

Sicherheitsdaten

Quelle: ChemDAT, CD-ROM, Fa. Merck, Darmstadt, 2000

Wasserstoff zur Synthese			
Synonyme		 F+	
Gefährlichkeitsmerkmale	hochentzündlich		
Summenformel nach Hill	H ₂	Giftklasse CH	F · giftklassenfrei
Summenformel strukturiert	H ₂	R-Sätze	R 12
Dichte	0.07 g/l (-253 °C)	S-Sätze	S 9-16-33
Molare Masse	2.02 g/mol		
CAS-Nummer	1333-74-0		
EG-Indexnummer	001-001-00-9		
HS-Warennummer	28041000		
EG-Nr.	215-605-7		
Lagerklasse (VCI)	LGK 2 A		
WGK	nwg · nicht wassergefährdend		

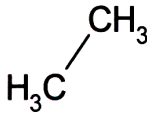
Kohlenmonoxid zur Synthese			
Synonyme		 F+  T	
Gefährlichkeitsmerkmale	erbgutverändernd, hochentzündlich, giftig		
Summenformel nach Hill	CO	Giftklasse CH	3 · starke Gifte
Summenformel strukturiert		R-Sätze	R 61-12-E23-E48/23
Dichte	1.25 g/l	S-Sätze	S 53-45
Molare Masse	28.01 g/mol		
CAS-Nummer	630-08-0		
EG-Indexnummer	006-001-00-2		
HS-Warennummer	28112990		
EG-Nr.	211-128-3		
Lagerklasse (VCI)	LGK 2 A		
WGK	1 · schwach wassergefährdend		



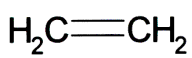
Methan zur Synthese			
Synonyme		 F+	
Gefährlichkeitsmerkmale	hochentzündlich		
Summenformel nach Hill	CH ₄	Giftklasse CH	5 · Stoffe und Erzeugnisse mit geringster Gefährlichkeit
Summenformel strukturiert	CH ₄	R-Sätze	R 12
Dichte		S-Sätze	S 9-16-33
Molare Masse	16.04 g/mol		
CAS-Nummer	74-82-8		
EG-Indexnummer	601-001-00-4		
HS-Warennummer	27111900		
EG-Nr.	200-812-7		
Lagerklasse (VCI)	LGK 2 A		
WGK	0 · im allgemeinen nicht wassergefährdend		



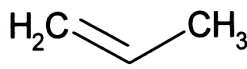
Ethan zur Synthese

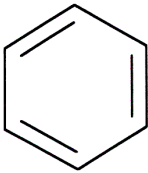
Synonyme	Methylmethan	 F+	
Gefährlichkeitsmerkmale	hochentzündlich		
Summenformel nach Hill	C ₂ H ₆	Giftklasse CH	5 · Stoffe und Erzeugnisse mit geringster Gefährlichkeit
Summenformel strukturiert	CH ₃ CH ₃	R Sätze	R 12
Dichte		S Sätze	S 9-16-33
Molare Masse	30.07 g/mol		
CAS-Nummer	74-84-0		
EG-Indexnummer	601-002-00-X		
HS-Warennummer	29011010		
EG-Nr.	200-814-8		
Lagerklasse (VCI)	LGK 2 A		
WGK	0 · im allgemeinen nicht wassergefährdend		

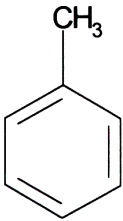
Ethylen zur Synthese

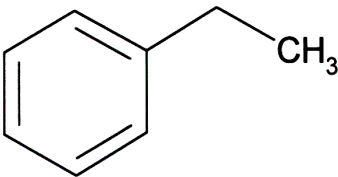
Synonyme	Ethen		F+
Gefährlichkeitsmerkmale	hochentzündlich		
Summenformel nach Hill	C ₂ H ₄	Giftklasse CH	5 - Stoffe und Erzeugnisse mit geringster Gefährlichkeit
Summenformel strukturiert	CH ₂ =CH ₂	R-Sätze	R 12
Dichte		S-Sätze	S 9-16-33
Molare Masse	28.05 g/mol		
CAS-Nummer	74-85-1		
EG-Indexnummer	601-010-00-3		
HS-Warennummer	29012110		
EG-Nr.	200-815-3		
Lagerklasse (VCI)	LGK 2 A		
WGK	nwg - nicht wassergefährdend		

Propen zur Synthese

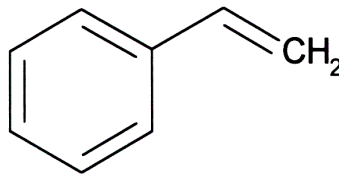
Synonyme	Propylen		F+
Gefährlichkeitsmerkmale	hochentzündlich		
Summenformel nach Hill	C ₃ H ₆	Giftklasse CH	4 - nicht unbedenkliche Stoffe und Erzeugnisse
Summenformel strukturiert	CH ₃ CH=CH ₂	R-Sätze	R 12
Dichte		S-Sätze	S 9-16-33
Molare Masse	42.08 g/mol		
CAS-Nummer	115-07-1		
EG-Indexnummer	601-011-00-9		
HS-Warennummer	29012210		
EG-Nr.	204-062-1		
Lagerklasse (VCI)	LGK 2 A		
WGK	nwg · nicht wassergefährdend		

Benzol reinst			
Synonyme	Cyclohexatrien	 F  T	
Gefährlichkeitsmerkmale	krebserzeugend, leichtentzündlich, giftig		
Summenformel nach Hill	C ₆ H ₆	Giftklasse CH	1* - sehr starke Gifte, (cancerogen, mutagen, teratogen)
Summenformel strukturiert		R-Sätze	R 45-11-E48/23/24/25
Dichte	0.88 g/cm ³ (20 °C)	S-Sätze	S 53-45
Molare Masse	78.12 g/mol		
CAS-Nummer	71-43-2		
EG-Indexnummer	601-020-00-8		
HS-Warennummer	29022010		
EG-Nr.	200-753-7		
Lagerklasse (VCI)	LGK 3 A		
Lagerung	bei +15°C bis +25°C		
VbF	VbF Al		
WGK	3 - stark wassergefährdend		

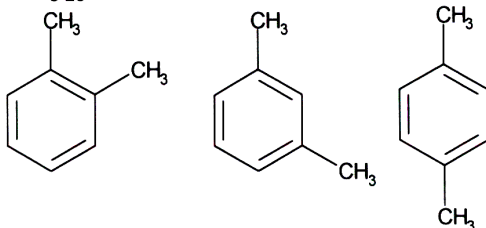
Toluol reinst			
		DV3	
Synonyme		 F  Xn	
Gefährlichkeitsmerkmale	leichtentzündlich, gesundheitsschädlich		
Summenformel nach Hill	C ₇ H ₈	Giftklasse CH	4 - nicht unbedenkliche Stoffe und Erzeugnisse
Summenformel strukturiert	C ₆ H ₅ CH ₃	R-Sätze	R 11-20
Dichte	0.87 g/cm ³ (20 °C)	S-Sätze	S 16-25-29-33
Molare Masse	92.14 g/mol		
CAS-Nummer	108-88-3		
EG-Indexnummer	601-021-00-3		
HS-Warennummer	29023010		
EG-Nr.	203-625-9		
Lagerklasse (VCI)	LGK 3 A		
Lagerung	ohne Einschränkungen		
VbF	VbF Al		
WGK	2 - wassergefährdend		

Ethylbenzol zur Synthese			
Synonyme	Phenylethan	 F  Xn	
Gefährlichkeitsmerkmale	leichtentzündlich, gesundheitsschädlich		
Summenformel nach Hill	C ₈ H ₁₀	Giftklasse CH	4 - nicht unbedenkliche Stoffe und Erzeugnisse
Summenformel strukturiert	C ₆ H ₅ C ₂ H ₅	R-Sätze	R 11-20
Dichte	0.87 g/cm ³ (20 °C)	S-Sätze	S 16-24/25-29
Molare Masse	106.17 g/mol		
CAS-Nummer	100-41-4		
EG-Indexnummer	601-023-00-4		
HS-Warennummer	29026000		
EG-Nr.	202-849-4		
Lagerklasse (VCI)	LGK 3 A		
VbF	VbF Al		
WGK	1 - schwach wassergefährdend		

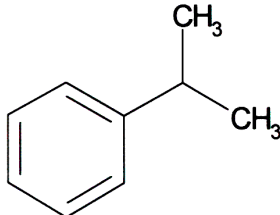
Styrol (stabilisiert) zur Synthese

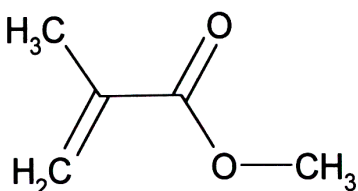
Synonyme	Phenylethylen Vinylbenzol	 Xn	
Gefährlichkeitsmerkmale	entzündlich, gesundheitsschädlich, reizend		
Summenformel nach Hill	C ₈ H ₈	Giftklasse CH	3 - starke Gifte
Summenformel strukturiert	C ₆ H ₅ CH=CH ₂	R-Sätze	R 10-20-36/38
Dichte	0.906 g/cm ³ (20 °C)	S-Sätze	S 23.2
Molare Masse	104.15 g/mol		
CAS-Nummer	100-42-5		
EG-Indexnummer	601-026-00-0		
HS-Warennummer	29025000		
EG-Nr.	202-851-5		
Lagerklasse (VCI)	LGK 3 A		
Lagerung	unter +15°C		
VbF	VbF All		
WGK	2 - wassergefährdend		

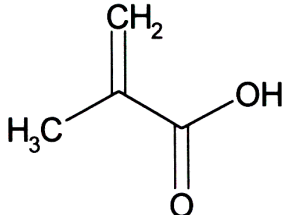
Xylol (Isomerengemisch) zur Synthese

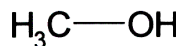
Synonyme	Dimethylbenzole	 Xn	
Gefährlichkeitsmerkmale	entzündlich, gesundheitsschädlich, reizend		
Summenformel nach Hill	C ₈ H ₁₀	Giftklasse CH	4 - nicht unbedenkliche Stoffe und Erzeugnisse
Summenformel strukturiert	CH ₃ C ₆ H ₄ CH ₃	R Sätze	R 10-20/21-38
Dichte	0.86 g/cm ³ (20 °C)	S Sätze	S 25
Molare Masse	106.17 g/mol		
CAS-Nummer	1330-20-7		
EG-Indexnummer	601-022-00-9		
HS-Warennummer	29024410		
EG-Nr.	215-535-7		
Lagerklasse (VCI)	LGK 3 A		
VbF	VbF All		
WGK	2 - wassergefährdend		

Cumol zur Synthese

Synonyme	Isopropylbenzol 2-Phenylpropan	 Xn  N	
Gefährlichkeitsmerkmale	entzündlich, reizend, umweltgefährlich, gesundheitsschädlich		
Summenformel nach Hill	C ₉ H ₁₂	Giftklasse CH	4 - nicht unbedenkliche Stoffe und Erzeugnisse
Summenformel strukturiert	C ₆ H ₅ CH(CH ₃) ₂	R-Sätze	R 10-37-51/53-65
Dichte	0.86 g/cm ³ (20 °C)	S-Sätze	S 24-37-61-62
Molare Masse	120.20 g/mol		
CAS-Nummer	98-82-8		
EG-Indexnummer	601-024-00-X		
HS-Warennummer	29027000		
EG-Nr.	202-704-5		
Lagerklasse (VCI)	LGK 3 A		
VbF	VbF All		
WGK	1 - schwach wassergefährdend		

Methylmethacrylat (stabilisiert) zur Synthese			
Synonyme	Methacrylsäuremethylester MMA	 F  Xi	
Gefährlichkeitsmerkmale	leichtentzündlich, reizend, sensibilisierend		
Summenformel nach Hill	C ₅ H ₈ O ₂	Giftklasse CH	4 - nicht unbedenkliche Stoffe und Erzeugnisse
Summenformel strukturiert	CH ₂ =C(CH ₃)COOCH ₃	R-Sätze	R 11-36/37/38-43
Dichte	0.94 g/cm ³ (20 °C)	S-Sätze	S 9-16-29-33
Molare Masse	100.12 g/mol		
CAS-Nummer	80-62-6		
EG-Indexnummer	607-035-00-6		
HS-Warennummer	29161410		
EG-Nr.	201-297-1		
Lagerklasse (VCI)	LGK 3 A		
VbF	VbF AI		
WGK	1 - schwach wassergefährdend		

Methacrylsäure (stabilisiert mit Hydrochinonmonomethylether) zur Synthese			
Synonyme	2-Methylpropensäure alpha-Methylacrylsäure	 C	
Gefährlichkeitsmerkmale	ätzend		
Summenformel nach Hill	C ₄ H ₆ O ₂	Giftklasse CH	2 - sehr starke Gifte
Summenformel strukturiert	CH ₂ =C(CH ₃)COOH	R-Sätze	R 34
Dichte	1.01 g/cm ³ (20 °C)	S-Sätze	S 15-26-45
Molare Masse	86.09 g/mol		
CAS-Nummer	79-41-4		
EG-Indexnummer	607-088-00-5		
HS-Warennummer	29161300		
EG-Nr.	201-204-4		
Lagerklasse (VCI)	LGK 10-13		
Lagerung	bei +15°C bis +25°C		
WGK	1 - schwach wassergefährdend		

Methanol reinst			
Synonyme	Methylalkohol	 F  T	
Gefährlichkeitsmerkmale	leichtentzündlich, giftig		
Summenformel nach Hill	CH ₄ O	Giftklasse CH	3 - starke Gifte
Summenformel strukturiert	CH ₃ OH	R-Sätze	R 11-23/24/25-39/23/24/25
Dichte	0.79 g/cm ³ (20 °C)	S-Sätze	S 7-16-36/37-45
Molare Masse	32.04 g/mol		
CAS-Nummer	67-56-1		
EG-Indexnummer	603-001-00-X		
HS-Warennummer	29051100		
EG-Nr.	200-659-6		
Lagerklasse (VCI)	LGK 3 A		
Lagerung	ohne Einschränkungen		
VbF	VbF B		
WGK	1 - schwach wassergefährdend		

Wissenschaftliche Veröffentlichungen

C. Eger, S. Greve, W. Kaminsky, J.S. Kim, J. Mertinkat, S. Porath, M. Predel, B. Schlesselmann, H. Schmidt

Oil and gas from mixed plastic wastes through pyrolysis

Poster auf der Pyrolysis '96, Venedig, Okt. 1996

M. Predel, W. Kaminsky

Pyrolysis of rape-seed in a fluidised-bed reactor

Biores. Techn. 66 1998 113-117

W. Kaminsky, A. Kirsten, J. Mertinkat, M. Predel

Cracking catalysts used as fluidized bed material in the Hamburg Pyrolysis Process

Poster auf der Pyrolysis '98, Neuherberg bei München, Mai 1998

J. Mertinkat, A. Kirsten, M. Predel, W. Kaminsky

Cracking catalysts used as fluidised bed material in the Hamburg Pyrolysis Process

J. Anal. Appl. Pyrolysis 49 1999 87-95

M. Predel, W. Kaminsky

Pyrolysis of PE, PP and mixtures with PS in a fluidised-bed reactor and on a Pyro-GC/MS to yield waxes

Poster auf der Pyrolysis 2000, Sevilla, Apr. 2000

M. Predel & W. Kaminsky

Pyrolysis of mixed polyolefins in a fluidised-bed reactor and on a Pyro-GC/MS to yield aliphatic waxes

Polym. Degrad. Stab. 70 2000 373-385