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

Zusammenfassung - Summary

DISSERTATION

zur Erlangung des Doktorgrades
des Fachbereichs Chemie
der Universität Hamburg

vorgelegt von
Martin Predel
aus Hamburg

Hamburg 2000

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-Wachsfraktion (mehr doppelt ungesättigte Wachse) traten auch Veränderungen in den Anteilen der Produktfraktionen auf. Die hochsiedende Wachsfraktion 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 fluidised-bed experiments at 510°C (in mass percent)

Composition of input material (in %)	PE 100 PP 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