

**Chemisches Recycling von PVC-haltigen gemischten
Polyolefinabfällen sowie COC-Materialien durch Pyrolyse
und
Optimierung von Versuchsparametern mittels
Pyrolyse-GC/MS**

DISSERTATION

zur Erlangung des Doktorgrades des Fachbereichs Chemie der Universität Hamburg

vorgelegt von

André Kirsten

aus Kiebitzreihe (Schleswig-Holstein)

Hamburg 2003

Diese Arbeit wurde von Januar 1998 bis Dezember 2002 am Institut für Technische und Makromolekulare Chemie der Universität Hamburg im Arbeitskreis von Prof. Dr. Walter Kaminsky angefertigt und aus Mitteln der Max-Buchner-Forschungstiftung gefördert.

Gutachter: Prof. Dr. Walter Kaminsky
Prof. Dr. Hans-Ulrich Moritz

Tag der letzten mündlichen Prüfung: 30.09.2003

„Museen bewahren die Vergangenheit.

Recycling bewahrt die Zukunft.“

Theodor Adorno-Wiesengrund (1903 - 1969),

deutscher Philosoph, Soziologe, Musiktheoretiker und Komponist

Danksagung

Ich möchte mich bei allen bedanken, die in irgendeiner Art und Weise zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Meinem Lehrer und Doktorvater, Herrn Prof. Dr. Walter Kaminsky danke ich für die Übertragung der bearbeiteten Themen, das fördernde Interesse an meiner Arbeit, die gewährte wissenschaftliche Freiheit sowie die fachliche und finanzielle Unterstützung.

Allen Mitarbeitern des Instituts für Technische und Makromolekulare Chemie, insbesondere den Mitarbeitern des Arbeitskreises Pyrolyse danke ich für deren Hilfe und Unterstützung.

Insbesondere danke ich den „guten Geistern“ des Instituts, ohne die die Arbeit wahrscheinlich nicht entstanden wäre. Dies sind: Herr Holger Stockhusen – Elektrik, Elektronik, alle möglichen Basteleien, Herr Jens Pagel – Metallarbeiten, „Last-Minute“-Reparaturen an den Anlagen, Herr Peter Harry – Glasbläserei, Frau Dörthe Hagemeister – verschiedenste Labortätigkeiten sowie Frau Ingrid Wasum – Massenspektrometrie.

Des weiteren danke ich Frau Ingrid Ruopp und Herrn Andreas Christophel.

Ganz besonderer Dank gilt Herrn Dr. Carsten Mennerich und Herrn Dr. Guido Grause für die Durchsicht der Arbeit.

Bedanken möchte ich mich sehr bei meinen Eltern und Großeltern, die immer hinter meinem Abenteuer „Wissenschaft“ standen und mich in jeder erdenklichen Art und Weise unterstützt haben.

Inhaltsverzeichnis

	<u>Seite</u>
1. Zusammenfassung	1
1.1 Pyrolyse eines vorethalogenierten PVC-haltigen Polyolefingemisches	1
1.2 Pyrolyse von COC-Materialien	4
2. Summary	5
2.1 Pyrolysis of dehalogenated PVC containing mixed polyolefin plastics	5
2.2 Pyrolysis of COC polymers	8
3. Allgemeiner Teil	9
3.1 Kunststoffe	9
3.1.1 Einteilung der Kunststoffe	11
3.1.1.1 Thermoplaste	11
3.1.1.2 Elastomere	17
3.1.1.3 Duroplaste	17
3.1.2 Produktion von Kunststoffen in Deutschland	18
3.1.3 Verarbeitung und Verbrauch von Kunststoffen in Deutschland	19
3.1.4 Abfallaufkommen von Kunststoffen in Deutschland	21
3.1.5 Verwertung von Altkunststoffen über das DSD	22
3.1.6 Gesamtübersicht	23
3.2 Umgang mit Altkunststoffen, KrW- und Abfallgesetz	24
3.2.1 Verpackungskunststoffe	25
3.2.1.1 Verpackungsverordnung	25
3.2.1.2 Europäische Verpackungsrichtlinie	26
3.2.2 Altautos, Altautoverordnung und EU-Autorichtlinie	27
3.2.3 Elektronikschrott, Elektroaltgeräte-Verordnung	28
3.2.4 Bau- und Abbruchabfälle	28
3.2.5 Teppiche und Textilien	29
3.3 Recycling	30
3.3.1 Energetisches Recycling	31
3.3.2 Werkstoffliches Recycling	31
3.3.3 Rohstoffliches Recycling	33
3.3.3.1 Solvolytische Verfahren	33
3.3.3.2 Reduktionsverfahren	34

3.3.3.3 Synthesegas- und Methanolerzeugung (SVZ-Vergasung)	34
3.3.3.4 PARAK-Verfahren (Paraffine aus Altkunststoffen)	35
3.3.3.5 Hydrierung	35
3.3.3.6 BASF-Verfahren	35
3.3.3.7 BP-Verfahren (British Petrol-Verfahren)	35
3.3.4 Vergleich von energetischen, werkstofflichen und rohstofflichen Recyclingverfahren	36
3.4 Umgang mit Alt-PVC	37
3.4.1 PVC in der Müllverbrennung und im Zementwerk	37
3.4.2 PVC auf der Deponie	38
3.4.3 Werkstoffliches PVC-Recycling	38
3.4.4 Rohstoffliches PVC-Recycling	39
3.4.4.1 PVC-Monoverbrennung	39
3.4.4.2 VINYLOOP [®] -Verfahren	39
3.4.4.3 Linde-Schlackebadvergasung	39
3.4.4.4 DOW/BSL-Thermosplitting-Anlage Schkopau	40
3.5 Hamburger Wirbelschichtverfahren	41
3.5.1 Chlor-Problematik in der Wirbelschichtpyrolyse	44
3.6 Verfahren der degradativen Extrusion	46
3.7 Recyclingkonzept für gemischte und sortenreine Kunststoffabfälle	48
3.8 Pyrolyse-Gaschromatographie/Massenspektrometrie (Pyrolyse-GC/MS)	50
4. Aufgabenstellung	53
5. Pyrolyse eines vorenthalogenierten PVC-haltigen Polyolefingemisches	55
5.1 Beschreibung des Pyrolyse-GC/MS-Systems	55
5.1.1 Der Pyrolysator PYR-4A	55
5.1.2 Das GC/MS-System GC17A/QP5000	58
5.2 Die Pyrolyseanlagen	59
5.2.1 Die Laborwirbelschichtanlage 1 (LWS 1)	59
5.2.2 Die Laborwirbelschichtanlage 4 (LWS 4)	61
5.3 Das Versuchsmaterial	64
5.4 Kalkzuschlag	65
5.5 Untersuchungen zum Temperatureinfluss	66
5.5.1 Untersuchungen am Pyrolyse-GC/MS	66
5.5.2 Untersuchungen an der LWS 4	78

5.5.3 Vergleich Pyrolyse-GC/MS-Experimente und Wirbelschichtversuche	83
5.6 Untersuchungen zum Verweilzeiteinfluss	85
5.6.1 Untersuchungen am Pyrolyse-GC/MS	85
5.6.2 Untersuchungen an der LWS 4	90
5.6.2.1 Bestimmung der Verweilzeiten an der LWS 4	90
5.6.2.2 Versuche an der LWS 4	94
5.6.3 Vergleich Pyrolyse-GC/MS-Experimente und Wirbelschichtversuche	98
5.7 Versuch an der LWS 1	99
5.8 Vergleichsversuche	102
5.9 Chlor- und Metallbilanzen der Wirbelschichtversuche	104
5.9.1 Chlorbilanzen und Kalkzuschlag	104
5.9.2 Metallbilanzen	107
5.10 Energiebetrachtung der Wirbelschichtversuche	111
5.11 Fazit und Diskussion	114
6. Pyrolyse von Polycycloolefinen (COC-Materialien)	117
6.1 Experimente am Pyrolyse-GC/MS	117
6.2 Fazit und Diskussion	124
6.3 weitere Anwendungsmöglichkeiten	125
7. Experimenteller Teil	126
7.1 Versuche am Pyrolyse-GC/MS	126
7.2 Versuche an den Laborwirbelschichtanlagen	129
7.2.1 Versuchsvorbereitung	129
7.2.2 Versuchsdurchführung	129
7.3 Allgemeine Analytik	131
7.3.1 Bestimmung des Aschegehalts	131
7.3.2 Chlorbestimmung nach Wickbold	131
7.3.3 Wasserbestimmung nach Karl Fischer	131
7.3.4 Infrarotspektren	132
7.3.5 Metallbestimmungen über Atomabsorptionsspektrometrie	132
7.3.6 Bestimmung des mittleren Korndurchmessers der Wirbelsände	132
7.3.7 Bestimmung der Schüttdichte der Wirbelsände	132
7.4 Analysen der Produktfraktionen	133
7.4.1 Analysen der Gasfraktion	133
7.4.1.1 Berechnung der Gas-Volumenanteile	136

7.4.1.2 Berechnung der Gasdichte	136
7.4.1.3 Berechnung von Heizwerten	137
7.4.2 Analysen der Öl/Wachsfraktion	138
7.4.2.1 Destillation	138
7.4.2.2 Qualitative Analyse der Ölfraction	138
7.4.2.3 Quantitative Analyse der Ölfraction	139
7.5 Berechnung der Verweilzeit	140
7.5.1 Ermittlung der Stoff- und Reaktorgrößen der LWS 4	141
7.5.2 Berechnung der Betriebsgeschwindigkeit	142
7.5.3 Berechnung der Porosität im Betriebszustand	143
7.5.4 Berechnung der Wirbelschichtverweilzeit	144
7.5.5 Berechnung der Verweilzeit im Freeboard	145
8. Literaturverzeichnis	146
9. Anhang	152

Auflistung der verwendeten Abkürzungen

- AAS: Atomabsorptionsspektrometrie
- AbfG: Abfallgesetz
- ABS: Acrylnitril-Butadien-Styrol Copolymer
- AgPU: Arbeitsgemeinschaft PVC und Umwelt e.V.
- a-PP: ataktisches Polypropylen
- BTX: Benzol, Toluol, Xylol
- COC: Cycloolefin-Olefin Copolymer
- CR: Chloropren-Kautschuke
- DKR: Deutsche Gesellschaft für Kunststoff-Recycling
- DSD: Duales System Deutschland
- EI: Elektronenstoßionisation
- EP: Epoxidharze
- EPDM: Kautschuke aus Ethen, Propen und einem Dien
- EPS: expandiertes Polystyrol
- E-PVC: durch Emulsionspolymerisation hergestelltes PVC
- FCC: Fluid-Catalytic Cracker
- FID: Flammenionisationsdetektor
- HDPE: High Density Polyethylen
- i-PP: isotaktisches Polypropylen
- IR: Infrarotspektroskopie
- KrWG: Kreislaufwirtschaftsgesetz
- LDPE: Low Density Polyethylen
- LLDPE: Linear Low Density Polyethylen
- LWS: Laborwirbelschichtanlage
- MF: Melamin-Harze
- M-PVC: durch Massepolymerisation hergestelltes PVC
- MVA: Müllverbrennungsanlage
- NIR: Nahinfrarotspektrum
- NMR: Kernspinresonanzspektroskopie
- OPS: biaxial orientierte Folien aus Polystyrol
- PA: Polyamid
- PE: Polyethylen
- PET: Polyethylenterephthalat
- PF: Phenoplaste

- PLS: Prozessleitsystem
- PMMA: Polymethylmethacrylat
- POM: Polyoxymethylen
- PP: Polypropylen
- PS: Polystyrol
- PS-HI: Polyethylen High-Impact (spezielles Styrol-Butadien Copolymer)
- PUR: Polyurethane
- PVC: Polyvinylchlorid
- S/B: Styrol-Butadien Copolymer
- SAN: Styrol-Acrylnitril Copolymer
- SBR: Styrol-Butadien-Kautschuke
- s-PP: syndiotaktisches Polypropylen
- S-PVC: durch Suspensionspolymerisation hergestelltes PVC
- TASi: Technische Anleitung Siedlungsabfall
- TIC: Total Ion Count, Totalionenstrom
- TOC: Total Organic Carbon, organischer Gesamtkohlenstoffgehalt
- TPE: thermoplastische Polyolefin Elastomere
- TPU: thermoplastische Polyurethan Elastomere
- TRT: temperature rise time / Zeit, die zum Erreichen der Pyrolysetemperatur benötigt wird
- TTP: temperature time profile / Temperatur/Zeit-Profil bei der Platinfilamentpyrolyse
- TWS: Technikumswirbelschichtanlage
- UF: Harnstoffharze
- VO: Verpackungsverordnung

1. Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit der Frage des chemischen Recyclings von gemischten PVC-haltigen polyolefinischen Kunststoffabfällen sowie von COC-Materialien (Cycloolefin-Olefin-Copolymere) mittels Pyrolyse.

Es wurde die Übertragbarkeit von Experimenten an einem System zur Pyrolyse-Gaschromatographie/Massenspektrometrie (Pyrolyse-GC/MS) auf Versuche an einer Wirbelschichtanlage, die nach dem Hamburger Verfahren arbeitet, untersucht. Bei der Pyrolyse-GC/MS gelangt wie beim Hamburger Verfahren das zu pyrolysierende Material in eine Inertgasatmosphäre und wird dort schlagartig erhitzt. Die entstehenden Produkte werden analysiert und bilanziert.

Durch Optimierungen von Versuchsparametern am Pyrolyse-GC/MS ließen sich in erheblichem Umfang Versuchszeiten an Wirbelschichtanlagen einsparen und schon im Vorwege Recyclingmöglichkeiten für unterschiedliche Materialien mittels der Pyrolyse abschätzen.

1.1 Pyrolyse eines vorenthalogenierten PVC-haltigen Polyolefingemisches

Bei der Pyrolyse von gemischten polyolefinischen Kunststoffabfällen entstehen verschiedene Produktfraktionen, die als Sekundärrohstoffe in der Industrie weiterverarbeitet werden können und fossile Rohstoffe ersetzen. Dies sind Gase, insbesondere Monomere wie Ethen und Propen, aliphatische Öle, aromatische Öle, speziell BTX-Aromaten (Benzol, Toluol, Xylol) sowie niedrig- und hochsiedende Wachse.

In dieser Arbeit wurden die Prozessparameter für die Pyrolyse so optimiert, dass ein Maximum an aliphatischen Ölen erhalten wurde. Einzelne Parameter konnten mit Hilfe der Pyrolyse-GC/MS ermittelt und auf die Wirbelschichtanlage übertragen werden.

Es wurde gleichzeitig versucht, dass sich in der Wirbelschichtpyrolyse problematisch verhaltende PVC (Polyvinylchlorid), in das bestehende Recyclingkonzept für gemischte Kunststoffabfälle nach dem Hamburger Verfahren zu integrieren. Hierzu wurde die Methode der degradativen Extrusion zur Vorenthalogenierung in das Konzept eingebettet.

Die Produktfraktionen waren so wenig oder gar nicht mit Chlor belastet, dass eine industrielle Weiterverarbeitung unproblematisch ist.

Energetische Betrachtungen der durchgeführten Versuche ergaben, dass rückgerechnet lediglich 10 bis 12% des Einsatzguts als Heizmaterial zum Betrieb der Anlage benötigt

werden. Dieser Wert kann in industriellen Anlagen noch erheblich vermindert werden, da bei den durchgeführten Versuchen ein großer Teil als Wärme verloren ging, was in industriellen Anlagen durch bessere Isolierungsmöglichkeiten und apparativen Einsatz von Wärmetauschern drastisch minimiert werden kann.

Aus dem Einsatzmaterial konnten insgesamt ca. 98% Wertstoffe in Form von Gas, Öl und Wachsen gewonnen werden. Es fiel lediglich etwa 2% nicht zu verwertender Ruß an. In dieser sehr kleinen Rußfraktion konzentrierten sich die durch Additive eingetragenen Metalle, die damit kaum in die Wertstofffraktionen gelangten.

Das Einsatzmaterial bestand aus einer Mischung aus Polyethylen, Polypropylen, Polystyrol sowie PVC. Dieses Gemisch wurde in einem Doppelschneckenextruder zu 98,2% dehydrohalogeniert und dann gleichzeitig mit gebranntem Kalk (CaO) in die Wirbelschicht eingetragen. Der Zuschlag von wenig CaO war nötig, um das noch verbliebene Chlor zu binden.

Tabelle 1-1 weist ein Maximum von 34,2 m% an aliphatischen Ölen bei einer Temperatur von 600°C und einer Verweilzeit in der Wirbelschicht von 6,7 s aus. Allerdings fällt bei kürzerer Verweilzeit von nur 1,1 s die Ausbeute um lediglich 2% geringer aus. Für industrielle Anlagen bedeutet dies, dass man mit der verfahrenstechnisch günstigeren kurzen Verweilzeit arbeiten kann. Eine Verweilzeiterhöhung führt zwar zur weiteren Aufspaltung der niedrigsiedenden Wachse, hochsiedenden Wachse werden hingegen nicht bzw. kaum gespalten. Statt zur Steigerung der aliphatischen Ölfraktion führt dies aber zur vermehrten Bildung von aromatischen Verbindungen.

Tab.1-1 – Gesamtstoffbilanzen einiger Wirbelschichtversuche

	Temperatur [°C]	600	635	650	600	633
	Wirbelschicht-Verweilzeit [s]	1,1	1,1	1,1	6,7	6,3
Angaben in [m%]						
	Gase	23,6	36,6	46,8	19,6	37,9
	aliphatische Öle	32,2	29,7	25,1	34,2	26,9
	aromatische Öle	9,9	12,1	11,6	17,3	15,4
	niedrigsiedende Wachse (Sdp. 300-500°C)	19,0	13,3	8,6	14,4	9,7
	hochsiedende Wachse (Sdp. >500°C)	9,9	3,8	2,6	9,0	3,8
	Ruß	1,71	1,70	1,93	2,96	2,79

Aus Tabelle 1-2 wird die Chlorverteilung in den Produktfraktionen ersichtlich. Hierbei handelt es sich um anorganisch und organisch gebundenes Chlor. Die Wertstofffraktionen sind kaum bis gar nicht belastet.

Tab.1-2 – Konzentrationen anorganisch und organisch gebundenen Chlors in den Produktfraktionen einiger Wirbelschichtversuche

Konzentrationen anorganisch und organisch gebundenen Chlors	[ppm]					
	Gas	3	1	2	4	0
Zyklonfraktion	1100	18900	17100	22700	27700	
Öl (Siedeschnitt 300°C)	4	3	3	3	1	
niedrigsiedende Wachse (Sdp. 300-500°C)	0	0	0	0	0	
hochsiedende Wachse (Sdp. >500°C)	0	0	0	0	0	
Reaktorrückstand	340	450	640	300	250	

Wertstofffraktionen: **fett** gedruckt

Abbildung 1-1 zeigt exemplarisch die Verteilung der eingetragenen Metalle anhand des Beispiels Blei für die verschiedenen Versuche I1 bis I6. Praktisch fast sämtliches Schwermetall findet sich in den Nicht-Wertfraktionen Reaktorrückstand und Zyklonfraktion.

Pb-Verteilung

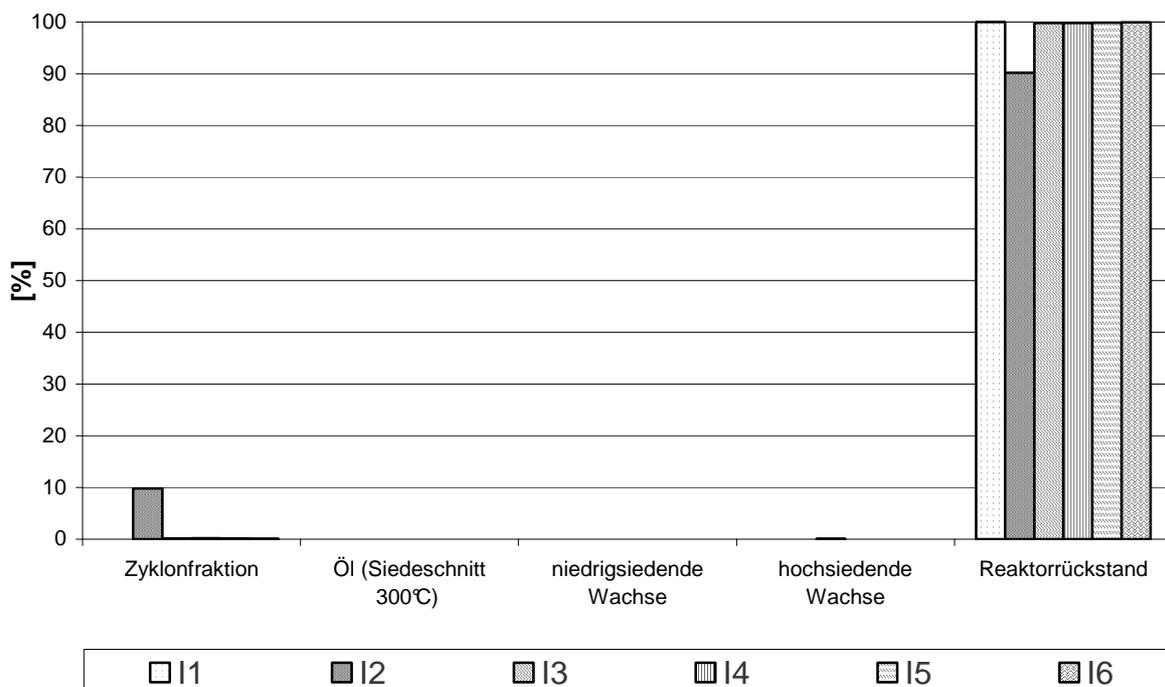


Abb. 1-1 – prozentuale Verteilung des Gesamtbleigehalts auf die verschiedenen Produktfraktionen für die Versuche I1 bis I6

1.2 Pyrolyse von COC-Materialien

Durch die Erkenntnis, dass mit Hilfe der Pyrolyse-GC/MS die Ergebnisse von Pyrolyseexperimenten an Wirbelschichtanlagen abgeschätzt werden können, wurden verschiedene Norbornen/Ethen-Copolymere, die zur Gruppe neuerer, mittels Metallocen-Katalyse hergestellter, Polymere gehören, hinsichtlich ihrer Recyclingfähigkeit durch Pyrolyse untersucht. Insbesondere wurde ermittelt, ob cyclische Verbindungen zurück-erhalten werden.

Die Ergebnisse der Pyrolyse-GC/MS Messungen zeigten, dass neben gasförmigen Komponenten, insbesondere Ethen, Propen und Butadien, ein überwiegend aus aliphatischen Verbindungen bestehendes Öl gewonnen wird. Hierbei wurde gefunden, dass je höher die Einbaurrate von Norbornen, desto mehr cyclische aliphatische Verbindungen entstehen. Insgesamt konnten zwischen 50 und 60%, des in den Prozess eingebrachten cyclischen Norbornens, nach der Pyrolyse in Form anderer cyclischer Verbindungen wiedergefunden werden.

Je höher die Einbaurrate von Norbornen, desto größer wird, bei gleicher Pyrolysetemperatur, die Ausbeute an aromatischen Verbindungen.

Ab einer Einbaurrate von 32% Norbornen entstehen bei einer Pyrolysetemperatur von 600°C kaum noch wachsartige Komponenten.

Das gebildete Öl wird ohne Probleme in petrochemische Kreisläufe einzuspeisen sein. Insgesamt ergibt sich damit eine ähnlich gute Recyclingmöglichkeit wie für andere Polyolefine wie beispielsweise das Polyethylen.

Monomeres Norbornen konnte nicht bzw. nur in sehr geringer Ausbeute erhalten werden. Es zerfällt größtenteils in einer Retro-Diels-Alder Reaktion in das 1,3-Cyclopentadien.

2. Summary

This thesis aim was to verify the possibility for chemical recycling of PVC containing mixed polyolefin plastics and new cycloolefin-olefin-copolymers (COC) by pyrolysis. It should be examined if experiments on a pyrolysis-gaschromatography/mass spectrometry (pyrolysis-gc/ms) device can be compared with runs on a fluidised bed plant working like the Hamburg Process.

On pyrolysis-gc/ms experiments as on the Hamburg Process the plastic material is pyrolysed in an atmosphere of inert gas and is abruptly heated. The products are analysed and balance sheets are done.

By discovering best parameters for pyrolysis with the pyrolysis-gc/ms device, runtime on pilot plants could be saved. It is a good method to estimate the possibility for chemical recycling by pyrolysis of different polymer materials without doing time intensive experiments on fluidised bed plants.

2.1 Pyrolysis of dehalogenated PVC containing mixed polyolefin plastics

On pyrolysis of mixed polyolefin plastics different kinds of products are developed. These products can be used as secondary raw material in the petrochemical industry. They can substitute fossil raw materials. These fractions are gases, especially ethene and propene, aliphatic oil, aromatic oil, especially btx-aromatics (benzene, toluene, xylene) and waxes. The waxes are distributed in one fraction of boiling point 300° up to 500°C (low boiling waxes) and another wax fraction with boiling point above 500°C (high boiling waxes).

In this thesis the parameters of the Hamburg Process were optimised to produce a maximum amount of aliphatic oil. To find out these parameters the method of pyrolysis-gc/ms was used and transferred to the pyrolysis pilot plants of the Hamburg Process.

In the past it was difficult to use PVC (polyvinylchloride) in the Hamburg process because of its high content of chlorine. It was tried out to dehalogenate the material before the pyrolysis process by using the technique of degradative extrusion.

It could be shown that after pyrolysis the product fractions were less contaminated with chlorine so that they can be used in petrochemical industry.

The energy balance of the runs on the pilot plant showed that only an amount of back-calculated 10 up to 12% of the feed material were needed to heat the plant. In doing so a large amount of heat gets lost on the fluidised bed plant. In industrial plants it would be possible to

reduce this amount dramatically by using better insulation methods and usage of heat exchangers.

The pyrolysis process produced about 98% useful components in kind of gases, oil and waxes. Only about 2% were converted into unusable soot.

The metals that were taken into the process were concentrated in this little soot fraction. They did not contaminate the useful product fractions.

The input material was a mixture of polyethylene, polypropylene, polystyrene and polyvinylchloride. This mixture was dehydrohalogenated in a double-screw extruder device and feed with a little bit CaO into the reactor. This little amount of CaO was needed to bind the rest of chlorine.

Table 2-1 shows a maximum amount of 34,2 m% aliphatic oil at a temperature of 600°C and a residence time in the fluidised bed of 6,7 s. A lower residence time of 1,1 s decrease the yield of aliphatic oil only of 2%. On technical plants it would be possible to work with the more efficient lower residence time. Higher residence time decreases the yield of low boiling waxes; high boiling waxes are barely decomposed. But instead of getting higher yields of aliphatic oil the aromatic oil components increase.

Tab. 2-1 – total balances of different runs on a pyrolysis pilot plant

	600	635	650	600	633
temperature [°C]	600	635	650	600	633
residence time in the fluidised bed [s]	1,1	1,1	1,1	6,7	6,3
	data in [mass%]				
gases	23,6	36,6	46,8	19,6	37,9
aliphatic oil	32,2	29,7	25,1	34,2	26,9
aromatic oil	9,9	12,1	11,6	17,3	15,4
low boiling waxes (bp. 300-500°C)	19,0	13,3	8,6	14,4	9,7
high boiling waxes (bp. >500°C)	9,9	3,8	2,6	9,0	3,8
soot	1,71	1,70	1,93	2,96	2,79

Table 2-2 shows the distribution of inorganic and organic bonded chlorine in the product fractions. The useful products were only a little bit or not contaminated.

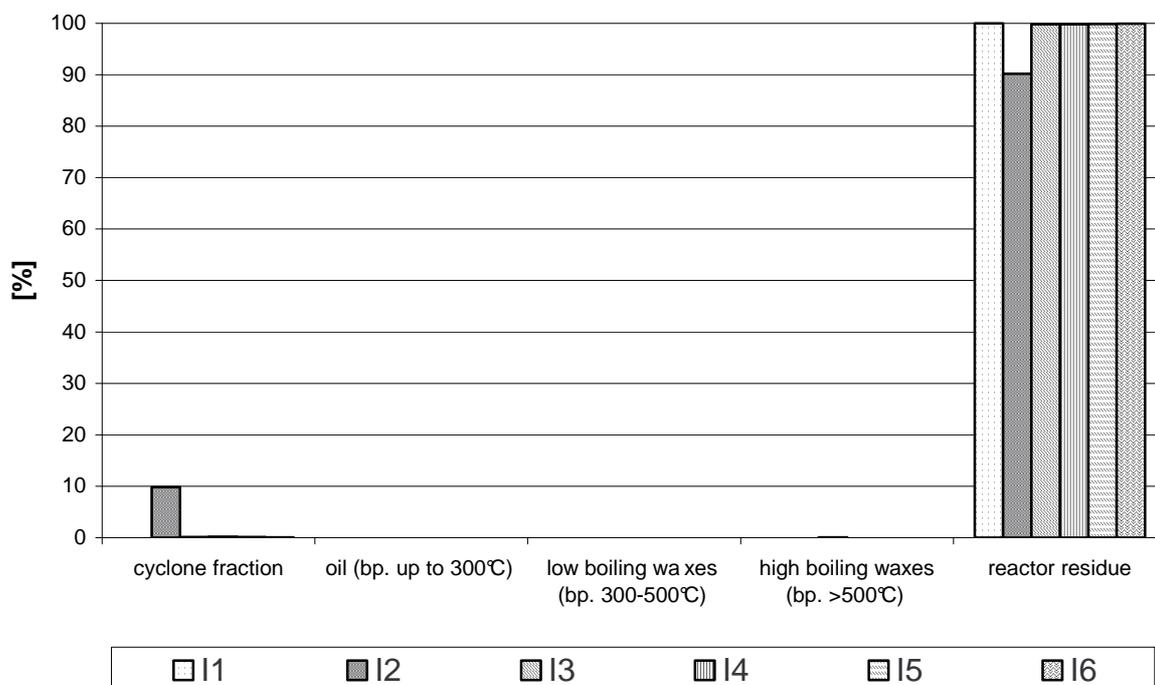
Tab. 2-2 – inorganic and organic bonded chlorine concentration in the product fractions of different runs on a pyrolysis pilot plant

inorganic and organic bonded chlorine concentration		[ppm]				
gases	3	1	2	4	0	
cyclone fraction	1100	18900	17100	22700	27700	
oil, up to bp. 300°C	4	3	3	3	1	
low boiling waxes (bp. 300-500°C)	0	0	0	0	0	
high boiling waxes (bp. >500°C)	0	0	0	0	0	
residue in reactor	340	450	640	300	250	

useful product fractions: **bold** printed

Picture 1-1 shows the Pb-distribution as an example of metal distribution in different experiments I1 to I6.

Pb-distribution



Pic. 1-1 – distribution of lead in the product fractions by percent of total content of lead in different experiments I1 to I6

2.2 Pyrolysis of COC-materials

By the fact that pyrolysis-gc/ms experiments can estimate effects of pyrolysis on fluidised bed plants experiments with new COC-materials were carried out on a pyrolysis-gc/ms device. These materials were norbornene/ethene-copolymers with different insertion rates of norbornene. They were synthesised by metallocene catalysts.

It should be examined if these materials can be recovered by pyrolysis. Especially the recoveries of cyclic components were in the point of interest.

It was found out that beyond gaseous components; especially ethene, propene and butadiene, oil that exist mostly out of aliphatic components were produced.

The higher the insertion rate of norbornene the higher is the amount of cyclic aliphatic components.

Between 50 and 60% of norbornene could be recovered in the type of other cyclic components.

The higher the insertion rate of norbornene the higher is the yield of aromatic components by using the same pyrolysis temperature.

From an insertion rate of 32% norbornene only a little amount of waxes are produced.

The produced oil will be introduced into petrochemical pathways without any problems. The chemical recycling possibilities are as well as for other polyolefins like polyethylene.

Norbornene could not be recovered in monomere condition. It decomposed by a retro-Diels-Alder reaction into 1,3-cyclopentadiene.

3. Allgemeiner Teil

3.1 Kunststoffe

Kunststoffe sind technische Werkstoffe, die aus Makromolekülen mit organischen Gruppen bestehen und durch chemische Umsetzungen gewonnen werden. Ihre Molmasse liegt zwischen 8.000 und 6.000.000 g/mol [Franck, 1996]. Bereits 1960 hatte die Erzeugung von Kunststoffen die aller Nichteisenmetalle überholt. Während 1960 weltweit weniger als 10 Millionen Tonnen Kunststoffe im Jahr produziert wurden, lag 2001 die Kunststoffproduktion bei 181 Millionen Tonnen (15,6 Mio.t = 8,6% davon in Deutschland) [VKE, 2002]. Nach Untersuchungen des Instituts der deutschen Wirtschaft ist die Kunststoffbranche im Bereich des produzierenden Gewerbes die Wachstumsbranche Nummer 1 in den letzten 20 Jahren. Bis zum Jahr 2005 wird ein weiterer Anstieg des weltweiten Bedarfs auf 220 Millionen Tonnen prognostiziert. Kein anderer Werkstoff verfügt über ein solches Wachstumspotential [Sann, 1999].

Dieses Potential ergibt sich aus den vielen positiven Eigenschaften, die ein Vordringen der Kunststoffe in alle Bereiche des menschlichen Lebens ermöglichte:

- geringe Dichte und geringes Gewicht,
- relativ hohe chemische Beständigkeit gegenüber anorganischen Medien,
- gute Wetter- und Gebrauchsfestigkeit, hohe Alterungsbeständigkeit ,
- hohes elektrisches Isoliervermögen (Isolatoren),
- Variabilität des mechanischen Verhaltens,
- geringe Wärmeleitfähigkeit,
- leichte Formbarkeit,
- gute Einfärbbarkeit,
- geringer Preis.

Dem stehen natürlich auch einige nachteilige Eigenschaften gegenüber, dies sind:

- begrenzte Temperaturstandfestigkeit, geringe Wärmekapazität, hohe Wärmedehnzahl,
- Versprödung in der Kälte,
- Löslichkeit und Quellbarkeit,
- geringer Elastizitätsmodul, d.h. hohe Dehnung bei Belastung.

Deshalb sind in vielen Bereichen die klassischen Werkstoffe Metall, Glas und Keramik noch nicht durch Kunststoffe ersetzt worden oder spezielle Kunststoff-Lösungen zu kostenintensiv. Allerdings gelingen Substitutionen in immer spezielleren Anwendungen, z.B. durch integrierte Materialkombinationen wie Faserverstärkungen.

Im Einzelnen lassen sich die Eigenschaften von Kunststoffen für die jeweiligen praktischen Anwendungen mittels verschiedener Maßnahmen variieren:

- durch Einarbeiten von Additiven,
- durch Mischen verschiedener Kunststoffe (Polymerblends),
- durch Mischen der Molekülbausteine (Copolymerisation),
- durch Vernetzung der Molekülketten,
- durch Erhöhung der Molekülordnung (z.B. Verstrecken),
- durch Einstellen der Molmassenverteilung,
- durch Einstellen gewünschter Taktizitäten (durch Metallocen-Katalysatoren).

[Franck, 1996/ Römpf, 1996-1999/ Raaf, 1992/ Michaeli, 1999]

Während einige Kunststoffe aus Naturstoffen pflanzlicher oder tierischer Herkunft synthetisiert werden können (z.B. Celluloid aus Nitrocellulose und Campher, Cellophan aus Viscose, Galalith aus Casein der Milch und Formaldehyd) ist doch der Ausgangspunkt für den weitaus größten Teil aller Kunststoffe das Erdöl. Abbildung 3.1.-1 zeigt den Verbleib der Erdölförderung 2001, demnach werden 4% der weltweiten Förderung zur Produktion von Kunststoffen genutzt.

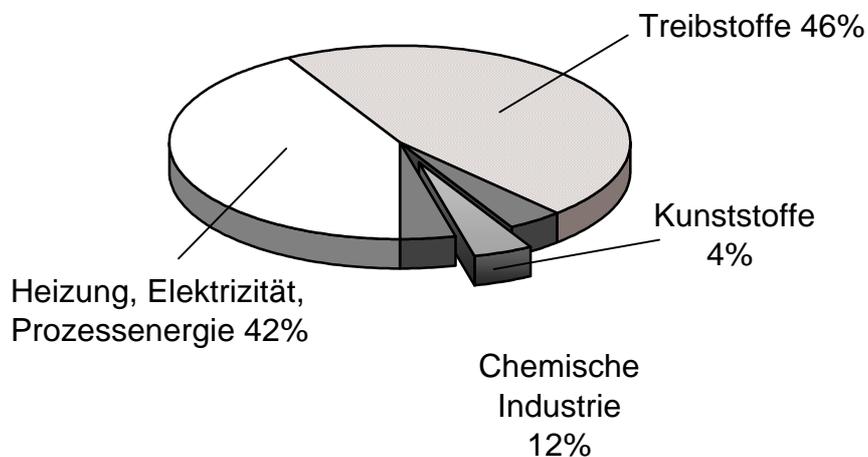
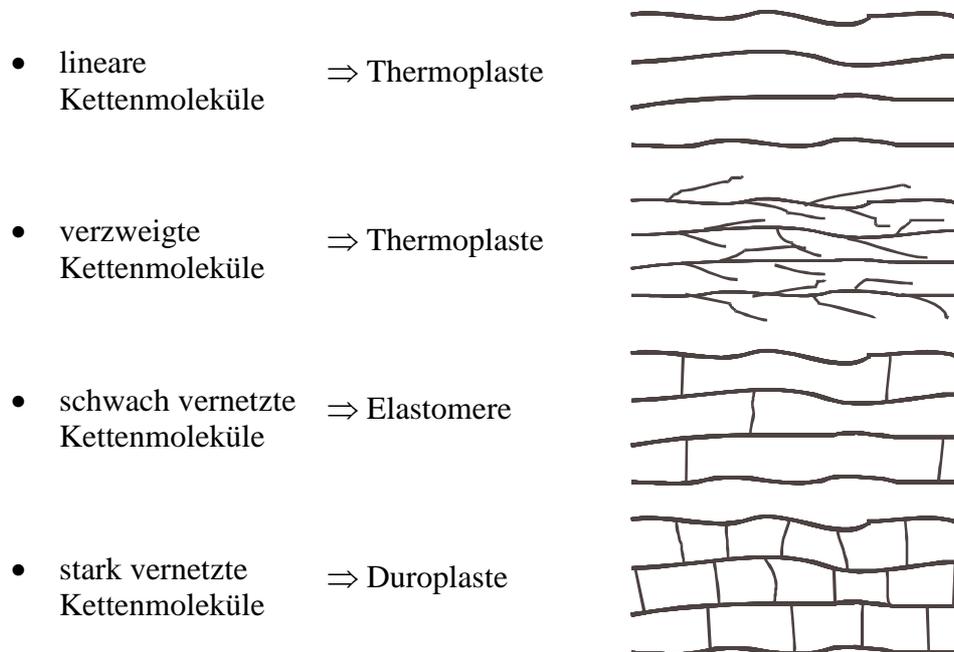


Abb.3.1-1 - Verbleib der Erdölproduktion 2001 [FCIO, 2001/ APME, 2001]

3.1.1 Einteilung der Kunststoffe

Kunststoffe kann man in bestimmten Werkstoffgruppen zusammenfassen, die sich aus Struktur und Bindungsmechanismus der Makromoleküle ergeben:



3.1.1.1 Thermoplaste

Das charakteristische an Thermoplasten ist, dass sich diese wiederholt zum plastischen Zustand erwärmen lassen. Allerdings treten in der Regel durch thermische und mechanische Belastungen während der Plastifizierung partielle Abbauprozesse der Molekülstruktur auf, wodurch sich die Materialeigenschaften ändern [KS-Recycling, 1997].

Bei normaler Temperatur sind Thermoplaste spröde oder zäh-harte Kunststoffe. Thermoplaste sind schmelzbar, schweisbar, quellbar und löslich.

Sie können amorph oder teilkristallin vorliegen.

In amorphen Thermoplasten sind die Molekülketten völlig ungeordnet. Bei normaler Temperatur, also im Gebrauchsbereich, befinden sie sich im Glaszustand.

Amorphe Thermoplaste sind glasklar und meist spröde.

Teilkristalline Thermoplaste sind hornartig, zäh-hart schmiegsam, mechanisch widerstandsfähig und formstief.

Bei Einlagerung von Weichmachern können die Thermoplaste bei normaler Temperatur im weichelastischen Zustand vorliegen.

Die wichtigsten thermoplastischen Kunststoffe sind Polyethylen (PE), Polypropylen (PP), Polystyrol (PS) und Polyvinylchlorid (PVC).

Polyethylen (PE): Beim PE unterscheidet man drei Haupttypen:

1. Das *LDPE* (*Low Density PE*), das bei hohen Temperaturen (ca. 250°C) und sehr hohen Drücken (1000-3000 bar) radikalisch polymerisiert wird. Es besitzt eine niedrige Dichte (0,91-0,93 t/m³) und ist häufig und langkettig verzweigt. Der kristalline Anteil beträgt 50-60%. Es ist relativ biegsam, weich und maximal bis 80°C einsetzbar. Hauptanwendungsgebiete sind: Folien für Verpackungen und Landwirtschaft, Einkaufstüten und Spielsachen.
2. Das *HDPE* (*High Density PE*), das bei relativ geringer Temperatur (60-200°C) und geringen Drücken (1-100 bar) mit Hilfe von Ziegler-Katalysatoren hergestellt wird. Es ist wenig und kurzkettig verzweigt (Dichte: 0,94-0,97 t/m³, Kristallisationsgrad: 80-95%), im Gegensatz zu LDPE ist es fester und härter. Es kann bis maximal 120°C verwendet werden. Hauptanwendungsgebiete sind: Haushaltswaren, Tragekisten, Spielsachen, industriell genutzte Verpackungsfolien, Rohre, Platten und Hohlkörper.
3. Das *LLDPE* (*Linear Low Density PE*) ist ein PE, das mit einigen Gewichtsprozenten α -Olefinen (meist 1-Buten oder 1-Hexen) copolymerisiert wird. LLDPE ist wegen der gezielt eingebauten Seitenketten flexibler als HDPE und LDPE, denn es besitzt eine geringere Kristallinität. Des Weiteren hat LLDPE eine relativ enge Molmassenverteilung, wodurch es sehr reißfest wird. Es ist bis zu Temperaturen von ca. 100°C einsetzbar. Hauptanwendungsgebiete: Folien, Schutzüberzüge.

Polypropylen (PP): Beim PP unterscheidet man ebenfalls in drei Haupttypen:

1. *isotaktisches PP (i-PP)*: Beim i-PP liegen die Methylgruppen alle auf derselben Seite der Polymerkette. Deswegen ist es in besonders großem Maße zur Kristallisation befähigt und erreicht Kristallisationsgrade von 80-85%. Daraus ergibt sich im Vergleich zu HDPE eine höhere Festigkeit sowie höhere Schmelz- und Erweichungsbereiche. Die Dichte ist niedriger als bei LDPE. Seine mechanischen und thermischen Eigenschaften werden häufig durch Strecken verbessert. I-PP-Formteile sind meist undurchsichtig weiß, während dünnwandige Teile und Folien durchscheinend bis lichtdurchlässig bei milchiger Trübung erscheinen. Biaxial gereckte i-PP-Folien sind glasklar. Die Einsatzgrenzen liegen zwischen 0-100°C Dauertemperatur. Die Beständigkeit ist ähnlich wie bei PE. I-PP ist oxidationsempfindlicher an Luft, dafür weniger spannungsrissempfindlich als PE. Es wird bei Drücken von 5-25 bar und Temperaturen von 50-80°C mit Hilfe von heterogenen Ziegler-Katalysatoren hergestellt. Außerdem ist die Herstellung mit homogenen Metallocen-Katalysatoren möglich.

Hauptanwendungsgebiete: Kfz-Bereich, wo i-PP mehr und mehr die Acrylnitril-Butadien-Styrol-Copolymere (ABS) und Polyamide (PA) ersetzt, Verpackungen, elektrisches Isoliermaterial, Rohre, Platten und Teppiche.

2. *ataktisches PP (a-PP)*: Ataktisches PP ist amorph, die Methylgruppen sind statistisch um die Polymerkette herum verteilt. Deshalb hat a-PP eine geringere Dichte und Festigkeit sowie niedrigere Schmelz- und Erweichungstemperaturen als i-PP. Bei Raumtemperatur ist es klebrig und kautschukelastisch. Die Einsatzgrenzen liegen zwischen -15°C bis $+120^{\circ}\text{C}$. Es ist farblos, aber etwas getrübt. Hauptanwendungsgebiete: Vergussmasse in der Elektrotechnik, beschichtete Verpackungspapiere, Dichtungsmasse im Apparatebau, Baudichtungs- und -dachbahnen sowie als Zusatzstoff zu Schmelzklebstoffen („hot melts“).
3. *syndiotaktisches PP (s-PP)*: Die Herstellung von s-PP erfolgt mit homogenen Metallocen-Katalysatoren. Die Methylseitengruppen liegen auf alternierenden Positionen um die Polymerkette herum. Daraus ergibt sich eine geringere Dichte als bei i-PP. Außerdem sind die mechanische Festigkeit und der Schmelzbereich geringer als bei i-PP, aber es besitzt eine höhere Transparenz, ist dünner auswalzbar (duktiler) und erlaubt höhere reversible Dehnungen. Hauptanwendungsgebiet: Schutzdeckschichten.

Polystyrol (PS): Zu den Standard-Polystyrolen zählen die Homopolymerisate und die Copolymerisate mit α - und p-Methylstyrol, Acrylnitril (SAN) und Butadien (S/B oder auch PS-HI sowie ABS):

1. *Styrol-Homopolymerisate*: Diese werden meist durch Masse- oder Suspensionspolymerisation radikalisch hergestellt. Besonders erwähnenswert sind die kontinuierliche Turm- und Rührkesselpolymerisation. Hierbei wird ein ataktisches, daher amorphes, hartes Polymer erhalten, das in der Regel eine Dichte um $1,04 \text{ t/m}^3$ aufweist. Es ist spröde, schlagempfindlich und hat nur eine geringe Temperaturbeständigkeit mit einer Erweichung schon unter 100°C . Die Gebrauchstemperatur liegt zwischen -10°C bis $+50/70^{\circ}\text{C}$. Es ist glasklar, besitzt eine brillante Oberfläche und hohe Lichtdurchlässigkeit. Unter Verwendung homogener Ziegler-Katalysatoren erhält man auch PS definierter Taktizität. Isotaktisches PS beispielsweise ist teilkristallin, spröde und hat eine Schmelztemperatur von 230°C . Allerdings weist es eine so niedrige Kristallisationsgeschwindigkeit auf, dass es bisher technisch noch keine Bedeutung erlangte. Ebenso interessant, aber wegen der hohen Verarbeitungstemperatur noch nicht technisch hergestellt, ist das syndiotaktische PS, das wesentlich schneller kristallisiert.

Hauptanwendungsgebiete sind: Spritzgussteile, Folien, insbesondere biaxial orientierte Folien (OPS), Bauteile für Elektrogeräte, Verpackungen für Lebensmittel sowie Haushaltsgegenstände.

Expandiertes PS (EPS), mit einem Treibmittel (meist iso-Pentan) aufgeschäumt, findet vor allem wegen seiner geringen Dichte und guten Isoliereigenschaften im Bausektor, der Verpackungsindustrie sowie wegen seiner Schlagunempfindlichkeit im Versandwesen seine Anwendungen.

2. *Styrol-Copolymerisate*: Die Copolymerisate mit oben aufgeführten Monomeren können nach den gleichen Verfahren wie die Homopolymerisate hergestellt werden. Die Spannbreite von Styrolcopolymeren und -blends ist sehr breit. Es sei hier nur auf das schlagzähe PS-HI (PS-High Impact)-Copolymer mit Butadien und das ABS (Acrylnitril/Butadien/Styrol-Copolymer) hingewiesen, die zu den Zweiphasensystemen gehören. Beim PS-HI sind in der harten PS-Matrix die S/B-Partikel gleichmäßig dispergiert. Das PS-HI hat je nach Zusammensetzung eine zwei- bis viermal höhere Schlagzähigkeit als das Homopolymerisat. Seine Einsatzgrenzen liegen zwischen -25°C bis $+50/70^{\circ}\text{C}$ Dauertemperatur.

Hauptanwendungsgebiete: Maschinenabdeckungen und -verkleidungen, Chassis für Radio- und Fernsehgeräte, Kühlschranksinnenteile sowie Kfz-Armaturenbretter.

Beim ABS sind in ein hartes Gerüst aus Styrol/Acrylnitril-Copolymerisat Partikel aus Butadien/Acrylnitril-Kautschuk eingelagert. Besonders günstig ist die gute Metallisierbarkeit insbesondere durch Galvanisierung von ABS. Es hat auf dem Gebiet der metallisierten Kunststoffteile die größte Bedeutung. Des weiteren wird es häufig mit Glasfaserverstärkung verarbeitet.

Hauptanwendungsgebiete: Gehäuse technischer Geräte sowie andere technische Teile und Kleinmöbel.

Polyvinylchlorid (PVC): Etwa 70% des weltweit verbrauchten PVC wird durch diskontinuierliche Suspensionspolymerisation (S-PVC) hergestellt. Hierbei wird verflüssigtes Vinylchlorid durch kräftiges Rühren in Wasser verteilt und in Vinylchlorid lösliche Initiatoren, meist organische Peroxide, zugegeben. Außerdem werden kleine Mengen Schutzkolloide zugesetzt, die ein Zusammenbacken der Tröpfchen beim Übergang vom flüssigen monomeren in den festen polymeren Zustand verhindern sollen. Es entsteht ein wenig kristallines Polymerisat. Eine weitere Herstellungsmethode führt über die kontinuierlich oder diskontinuierlich durchgeführte Emulsionspolymerisation (E-PVC). Hierbei wird flüssiges Vinylchlorid unter Mithilfe von Emulgatoren in Wasser emulgiert. Als Initiatoren für die ebenfalls radikalisch verlaufende Polymerisation verwendet man meist wasserlösliche Peroxide. Durch diese Art erhält man kleinere PVC-Körnchen mit einem Durchmesser von 0,1 μm bis zu einigen μm gegenüber 20-200 μm bei der Suspensionspolymerisation.

Die Massepolymerisation ist das jüngste großtechnische Herstellungsverfahren für PVC (M-PVC). Die Schwierigkeiten des Verfahrens liegen in der teilweisen Unlöslichkeit des PVC im monomeren Vinylchlorid. Es wird daher in zwei Stufen durchgeführt. Als Initiatoren dienen organische Peroxide. In der ersten Stufe erfolgt die Polymerisation bis zu einem Umsatz von 10% in einem vertikalen Rührautoklaven. Das dann noch flüssige Vinylchlorid/PVC-Gemisch wird anschließend in einem horizontalen Autoklaven bis zu einem Umsatz von ca. 80% polymerisiert. Das bei Unterdruck von Restmonomer befreite M-PVC hat eine gegenüber S- und E-PVC sehr große Reinheit und ist besser zu verarbeiten als S-PVC. Es fällt mit einer Korngröße um 150 μm an und ist wegen seiner Ataktizität amorph. Es weist beste mechanische und optische Eigenschaften auf.

1. *Hart-PVC*: Hart-PVC ist frei von Weichmachern. Es besitzt eine relativ hohe Dichte von 1,39–1,40 t/m^3 . Ohne Zusatz von Stabilisatoren ist es nicht verarbeitbar, da es sehr empfindlich gegenüber Wärme ist. Es kommt zur Chlorwasserstoffabspaltung. Des Weiteren sind Oxidation und Dehydrierung möglich, was zur Vernetzung und/oder Molekülsplaltung führen kann. Es weist eine gute Festigkeit, gute Steifigkeit und Härte auf. Der Einsatzbereich liegt zwischen -5°C bis $+65^\circ\text{C}$ Dauertemperatur. Das häufigste Problem ist das Auftreten von „Weißbruch“ beim Biegen, also Kaltformen. Es besitzt eine hohe Säure- und Basenbeständigkeit. Entflammtes Hart-PVC erlischt nach Entfernen der Zündquelle.

Hauptanwendungsgebiete: Bauwesen, elektrische Isolierungen, Apparate und Rohrleitungen für die chemische Industrie, Kreditkarten, der Anteil an

Verpackungsmaterialien geht zumindest in Deutschland mehr und mehr zurück.

2. *Weich-PVC*: Weich-PVC entsteht durch Zumischung von Weichmachern, häufig Phthalaten und Chlorparaffinen sowie anderen Additiven. Die Eigenschaften von Weich-PVC hängen stark von der Art und Menge der Weichmacher und häufig zugesetzten Füllstoffen ab. In den meisten Fällen ist Weich-PVC weichgummiartig bis zäh mit niedriger Festigkeit, hoher Flexibilität und Dehnbarkeit sowie hoher Schlagzähigkeit. Die Einsatzgrenzen liegen zwischen -50°C bis $+70^{\circ}\text{C}$ Dauertemperatur. Weich-PVC zeigt eine deutliche Empfindlichkeit gegenüber fast allen organischen Lösungsmitteln, da diese die Weichmacher herauswaschen. Im Gegensatz zu Hart-PVC brennt es weiter, wenn durch Weichmacheranteil der Chlorgehalt im Werkstoff 30% unterschreitet. Hier ist der Zusatz weiterer Flammenschutzmittel erforderlich. Die elektrischen Isoliereigenschaften sind wesentlich schlechter als die von Hart-PVC, für Isolierzwecke im Haushalt und für Starkstromleitungen bis 10 kV aber geeignet. Hauptanwendungsgebiete: Schläuche, Folien, Dachbahnen, Teppichböden, Kabelisolierungen, Fußboden-, Tisch- und Wandbeläge, Beutel und Schläuche für Blutkonserven.

Eine Besonderheit stellen die PVC-Pasten (Plastisole) dar. Diese werden als streichfähige höherviskose Massen beim Mischen von E-PVC-Typen mit Weichmachern erhalten und dienen beispielsweise zum Beschichten von Textilien, Papier und Vliesstoffen.

3.1.1.2 Elastomere

Bei tiefer Temperatur sind Elastomere ($T < T_g$) [T_g = Glastemperatur] hartelastisch, im Gebrauchsbereich ($T > T_g$) weichelastisch (gummielastisch). Unterschieden werden permanente und reversible Elastomere. Bei den permanenten Elastomeren bleibt die bei diesen Polymeren stets vorhandene chemische Vernetzung und damit die Gummielastizität bis zur Zersetzungstemperatur erhalten. Wichtigste Vertreter sind die Kautschuke, die weitmaschig mit Schwefel oder Peroxiden vernetzt (vulkanisiert) sind. Die reversiblen Elastomere sind physikalisch oder auch chemisch reversibel vernetzt. Bei erhöhter Temperatur allerdings löst sich die Vernetzung und man erhält amorphe oder teilkristalline Polymere.

Hauptvertreter sind:

permanente Elastomere: Chloropren-Kautschuke (CR), Butylkautschuk, Styrol-Butadien-Kautschuken (SBR), Natur- und Isopren-Kautschuke, Terpolymere aus Ethen, Propen, und einem Dien (EPDM)

reversible Elastomere: Herstellung aus zwei unverträglichen Phasen, die durch Mischen (EPDM + PP) oder Copolymerisation zu thermoplastischen Polyolefin-Elastomeren (TPE) erhalten werden, reversibel vernetzte thermoplastische Polyurethan-Elastomere (TPU)

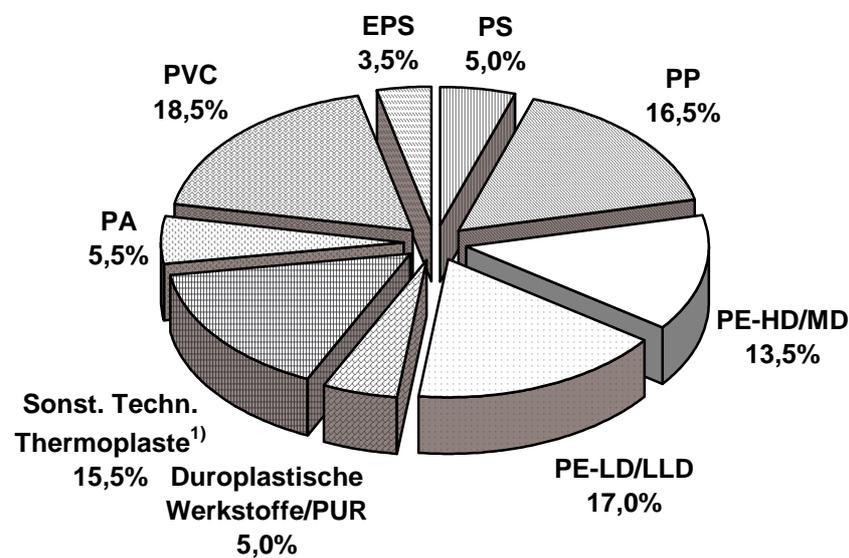
3.1.1.3 Duroplaste

Bei normaler Temperatur sind Duroplaste meist hart und spröde. Sie sind temperaturstandfest, plastisch nicht verformbar, nicht schmelz- und schweissbar, unlöslich und nur schwach quellbar. Aus den Monomeren werden zunächst nur wenig vernetzte, noch plastisch formbare und relativ niedermolekulare Vorprodukte hergestellt. Die räumliche Vernetzung erfolgt dann durch chemische Reaktion (Härtung) bei der Ausformung. Wichtigste Vertreter sind die Phenoplaste (PF) und Aminoplaste (Harnstoffharze (UF)), Melamin-Harze (MF), die durch Polykondensation sowie die Polyurethane (PUR), die durch Polyaddition erhalten werden. Ebenfalls zu den Duroplasten gehören die Epoxidharze (EP), die durch abwechselnde Additions- und Kondensationsschritte gebildet und mittels Polyaddition vernetzt werden.

[Franck, 1996/ Römpp, 1996-1999/ Gnauck, 1991/ Michaeli, 1999/ Elias, 1990]

3.1.2 Produktion von Kunststoffen in Deutschland

Abbildung 3.1.2-1 zeigt die Verteilung der Kunststoffproduktion in Deutschland auf die verschiedenen Kunststofftypen. Im Vergleich zum Jahre 1999 hat die Produktion eine Steigerung von ca. 1 Mio.t erfahren. Hohe Wachstumsraten liefert vor allen Dingen der Kunststoff PET, in der Grafik unter „sonst. Techn. Thermoplaste“ aufgeführt, aber auch die übrigen thermoplastischen Kunststoffe weisen hohe Zuwachsraten auf. Rund 90% der produzierten Kunststoffe gehören zur Gruppe der Thermoplaste.



¹⁾ u.a. PET, ABS + SAN, PMMA, PC, POM, etc.

Abb.3.1.2-1 - Kunststoffproduktion in Deutschland 2001 [Consultic, 2002]

3.1.3 Verarbeitung und Verbrauch von Kunststoffen in Deutschland

Tabelle 3.1.3-1 zeigt die Verteilung der verarbeiteten Kunststoffe auf die verschiedenen Polymere. Auch hier überwiegen die thermoplastischen Kunststoffe bei weitem. Fasst man die Massenkunststoffe PE, PP und PVC zusammen, ergibt sich ein Wert von ca. 55% an der Gesamtverarbeitung.

Tab.3.1.3-1 - Kunststoffverarbeitung nach Arten in Deutschland 2001
[Consultic, 2002]

Kunststoffarten	Verarbeitung 2001	
	in [kt]	in [%]
LD/LLD-PE	1450	14,6
HD/MD-PE	1100	10,6
PP	1570	15,1
PS	420	4,0
EPS	220	2,1
PVC	1510	14,6
ABS+SAN	220	2,1
PMMA	100	1,0
PET	300	2,9
PA	290	2,8
sonst. techn. Thermoplaste	270	2,6
PUR	650	6,3
Duroplastische Kunststoffe	2200	21,3
Summe	10.300	100,0

Abbildung 3.1.3-1 zeigt die Menge der verarbeiteten Kunststoffe verteilt auf die relevanten Branchen in Deutschland 2001. Die größten Mengen werden demnach in der Bau- und Verpackungsbranche verarbeitet. Zusammengefasst kommt man hier auf einen Wert von ca. 55%.

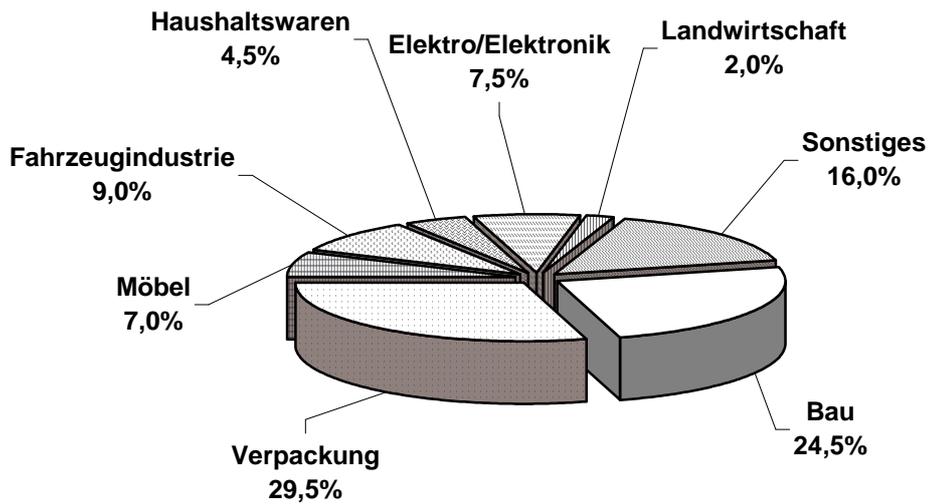


Abb.3.1.3-1 - Kunststoffverarbeitung nach relevanten Branchen in Deutschland 2001 [VKE, 2002]

Abbildung 3.1.3-2 veranschaulicht, in welchen mengenmäßig relevanten Branchen welche Kunststoffarten verarbeitet werden.

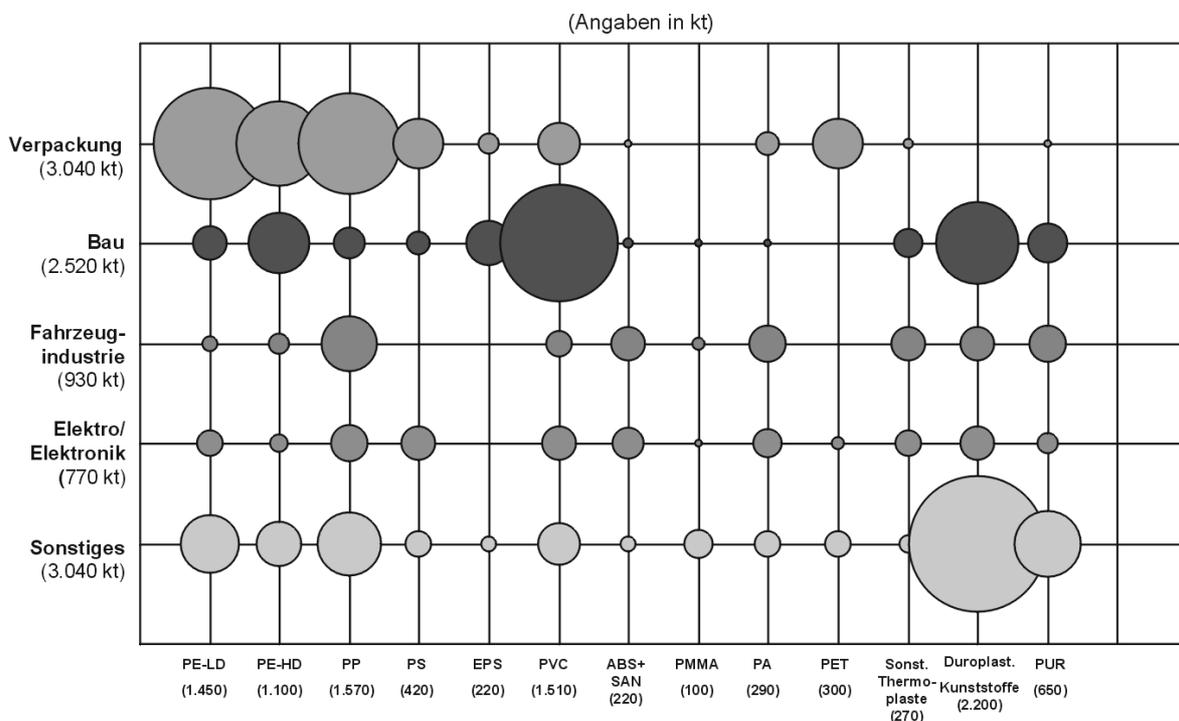


Abb.3.1.3-2 – Einsatz von Kunststoffen in den wesentlichen Branchen in Deutschland 2001 [Consultic, 2002]

Im Bereich Verpackung dominieren die Polyolefine PE und PP (insgesamt ca. 80%). In der Baubranche sticht PVC für Rohre, Profile und Kabelummantelungen mit einem Anteil von ca. 42% hervor, aber auch hier werden Polyolefine in hohem Maße benötigt.

Die Fahrzeugindustrie zeigt, hervorgerufen durch die verschiedenen Einsatzbereiche, eine sehr weite Streuung, hervorgerufen durch die verschiedenen Einsatzbereiche. Eine leichte Fokussierung auf PP ist zu erkennen.

Auch in der Elektro- und Elektronikbranche kommen ebenso unterschiedlichste Kunststoffe zur Anwendung, aber auch hier stehen die Polyolefin-Lösungen im Vordergrund.

Der Bereich „sonstige Anwendungen“ wird vor allem von PUR, Haupteinsatzgebiet in Möbeln, angeführt.

3.1.4 Abfallaufkommen von Kunststoffen in Deutschland

Im Jahr 2001 fielen insgesamt 3,85 Mio.t Kunststoffabfälle an. Hiervon entfielen 76,5% auf Post-Consumer-Abfälle und 23,5% auf Produktions- und Verarbeitungsabfälle. Abbildung 3.1.4-1 zeigt die genaue Verteilung auf die einzelnen Positionen.

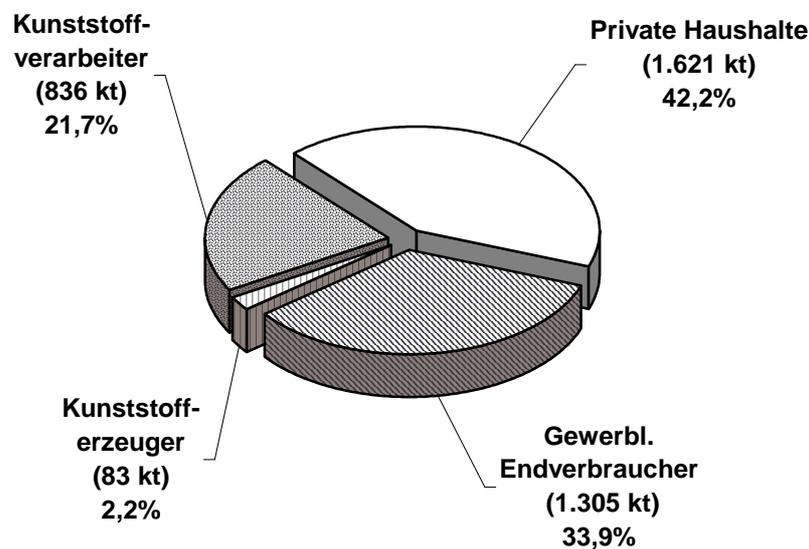


Abb.3.1.4-1 – Kunststoffabfall-Anfallgruppen in Deutschland 2001 [BKV, 2002]

In Abbildung 3.1.4-2 wird deutlich, dass die meisten Abfälle auf die Polyolefine PE und PP (ca. 45%) entfallen. Darüber hinaus findet man primär PVC, PS/EPS und PUR in den Kunststoffabfällen, wobei natürlich der Anteil einzelner Kunststoffarten im Abfallstrom vom Einsatzbereich (z.B. Verpackung) abhängt.

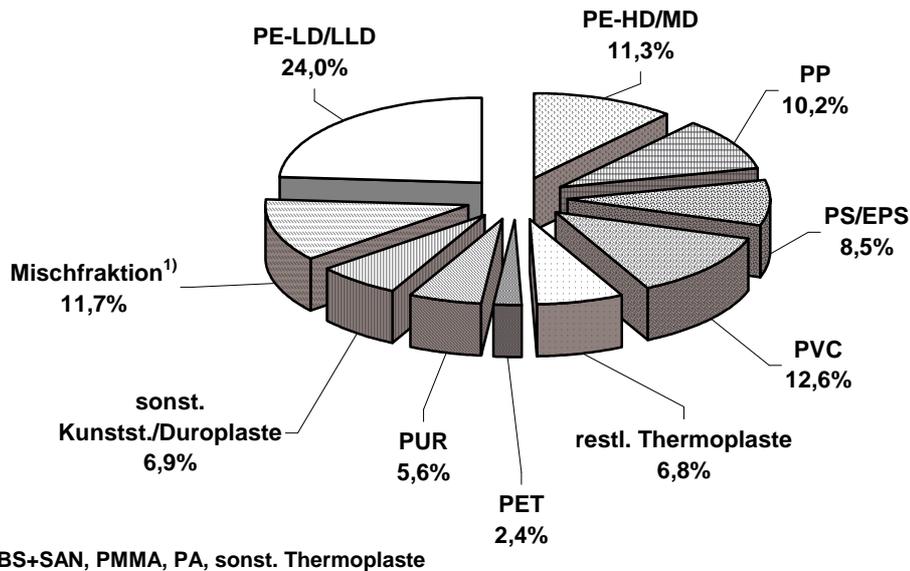


Abb.3.1.4-2 – Gesamtübersicht der Kunststoffabfälle in Deutschland 2001 [Consultic, 2002]

3.1.5 Verwertung von Altkunststoffen über das DSD

Aus Abbildung 3.1.5-1 wird deutlich, dass die Menge an verwerteten Kunststoffen seit Einführung des „Grünen Punktes“ von anfangs ca. 41.000 t (1992) bis auf ca. 600.000 t (2001) zugenommen hat. In den Jahren 1998 bis 2000 lag man sogar über der lizenzierten Menge, was durch Abbau von Lagerbeständen aus vorherigen Jahren und Verwertung von nicht lizenzierten Kunststoffen zu erklären ist. Die rohstoffliche Nutzung verringerte sich von 57% (1998) auf 53% (2000), während die werkstoffliche Verwertung von 43% (1998) auf 47% (2000) zunahm.

Insgesamt lag das DSD in diesen Jahren deutlich oberhalb der vom Gesetzgeber verlangten Verwertungsquoten von 60% der lizenzierten Menge.

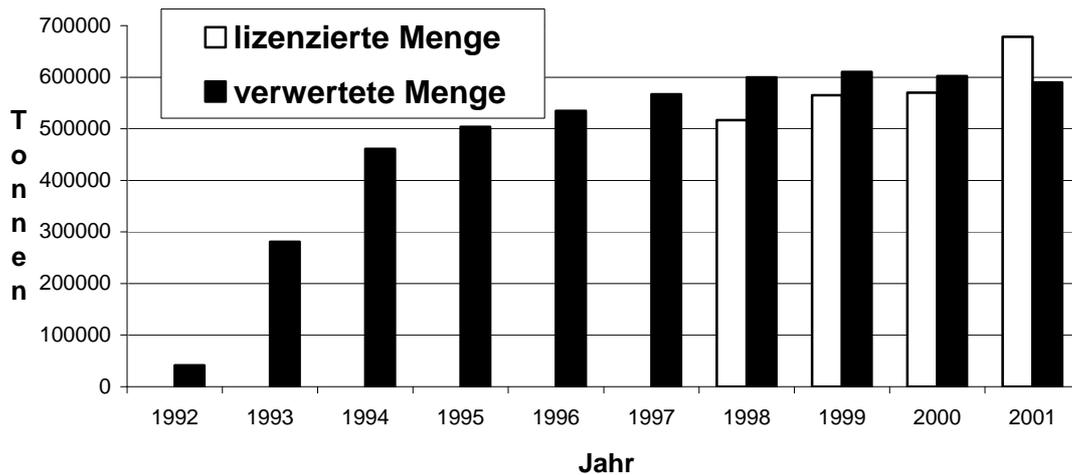


Abb.3.1.5-1 – Verwertung von Verpackungskunststoffen über das DSD [DSD, 2002]

In Deutschland werden als einzigem westeuropäischen Land Kunststoffabfälle neben der werkstofflichen Verarbeitung auch rohstofflich in größerem Stil verwertet [APME, 2000].

3.1.6 Gesamtübersicht

Abbildung 3.1.6-1 verschafft einen Überblick über die relevanten Zahlen des Kunststoffsektors in Deutschland 2001. Bemerkenswert ist der doch immer noch relativ hohe Anteil an beseitigtem Kunststoffabfall von fast 42% des Gesamtabfallaufkommens.

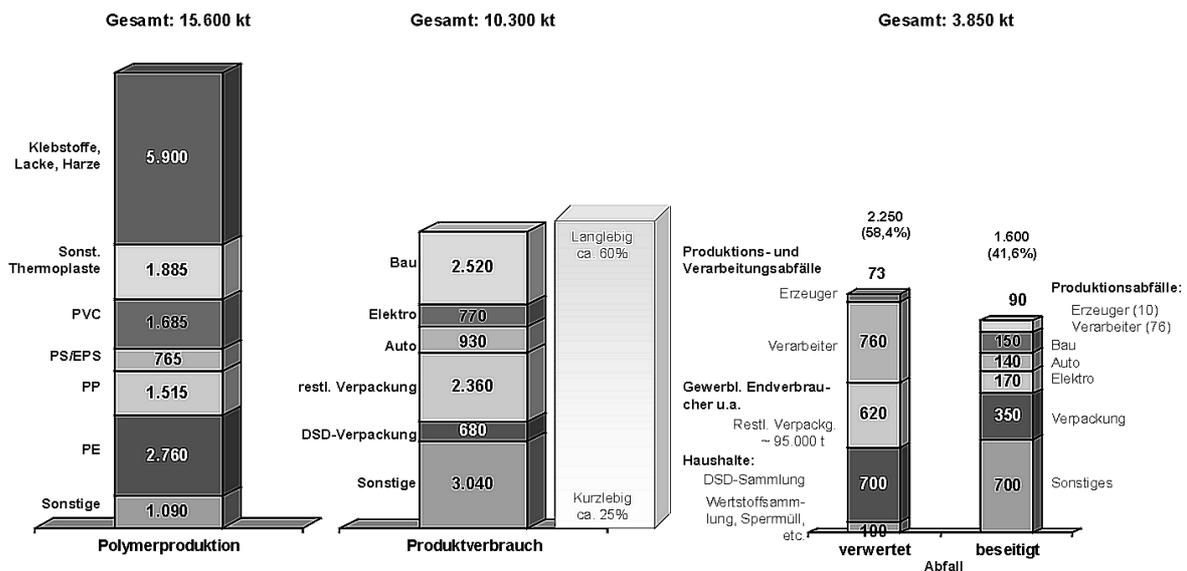


Abb.3.1.6-1 – Gesamtübersicht über Produktion, Verbrauch und Abfall von Kunststoffen in Deutschland 2001 [Consultic, 2002]

3.2 Umgang mit Altkunststoffen, Kreislaufwirtschaft- und Abfallgesetz (KrW/AbfG)

Zu Beginn der 90er Jahre wurde in Deutschland der Begriff der „Kreislaufwirtschaft“ eingeführt, um den wachsenden Müllbergen, dem drohenden Entsorgungsnotstand und der Verschwendung von Ressourcen entgegenzusteuern. Hierzu wurde 1991 die Verpackungsverordnung (VO) erlassen, die zum Ziel hatte, Verpackungsabfälle in erster Linie zu vermeiden, in zweiter aber eine Verminderung des Verpackungsmülls zu erreichen und die Altkunststoffe einer Verwertung (Recycling) zuzuführen. Wie oben angeführt, erzeugt der Verpackungssektor mit fast 30% den größten Anteil am Kunststoffabfall. Nun fallen natürlich nicht nur in der Verpackungsbranche Altkunststoffe an, sondern auch in anderen Bereichen (s.o.). Aus diesem Grund folgte 1996 ein weiterer Schritt des Gesetzgebers, der die Idee der Vermeidung bzw. umweltfreundlichen Entsorgung von Abfällen auf andere Bereiche ausdehnte. Grundlage war die Neufassung des Abfallgesetzes von 1986. Seit dem 07.10.1996 gilt in Deutschland das Gesetz zur „Förderung der Kreislaufwirtschaft und Sicherung der umweltverträglichen Beseitigung von Abfällen (Kreislaufwirtschafts- und Abfallgesetz, KrW/AbfG). Demnach sind Produktion und Konsum so zu gestalten, dass Abfälle von vornherein vermieden oder so gering wie möglich gehalten werden müssen. Unvermeidbare Abfälle sollen einer qualitativ möglichst hochwertigen Verwertung zugeführt werden. Eine Beseitigung sollte erst an letzter Stelle der Abfallbehandlung stehen.

Es werden also „Abfälle zur Beseitigung“ und „Abfälle zur Verwertung“ unterschieden. Dadurch wurde erstmalig die Verwertung von Reststoffen und Wirtschaftsgütern im Gesetz verankert.

Auf Grundlage dieses gesetzlichen Rahmens mussten nunmehr auch Rücknahmesysteme spezieller Altprodukte wie z.B. Altautos und Altelektrogeräte entwickelt und umgesetzt werden. Dem folgte 1999 ein weiterer Vorschub, denn die Bundesregierung legte die Eckpunkte für die Zukunft der Entsorgung von Siedlungsabfällen fest, nach der bis zum Jahre 2020 nicht nur Glas, Papier, Pappe, Bioabfälle und Kunststoffe, sondern alle Siedlungsabfälle vollständig verwertet und Deponien überflüssig werden sollen [BMU, 1999].

An dieser Stelle setzt auch die Technische Anleitung Siedlungsabfall (TASi) an.

Die TASi ist eine allgemeine Verwaltungsvorschrift und trat am 01.06.1993 in Kraft. In ihr wurden Vorgaben für die Deponierung von Hausmüll, Sperrmüll, hausmüllähnlichen Gewerbeabfällen und Bauabfällen festgeschrieben. Nach einer Übergangsfrist tritt sie ab 01.06.2005 voll in Kraft. Dann dürfen in Deutschland keine unbehandelten organischen

Abfälle mehr deponiert werden, also auch keine Kunststoffe, insbesondere kein PVC mehr. Genaugenommen darf der Organikanteil 3% (bestimmt als Glühverlust) bzw. 1% (bestimmt als TOC, Gesamtkohlenstoff) des Materials nicht überschreiten (Deponieklasse 1). Für die Deponieklasse 2 darf der Organikanteil von 5% (Glühverlust) bzw. 3% (TOC) nicht überschritten werden.

Es dürfen nur noch Siedlungsabfälle mit „erdkrustenartiger Konsistenz“ abgelagert werden. Für Bodenaushub, Bauschutt und andere mineralische Abfälle gilt diese Regelung bereits ab dem 01.06.2001.

Dieses Regelung wurde vor dem Hintergrund erlassen, dass Deponien über zwei Jahrzehnte hinweg Gase bilden, die behandelt werden müssen sowie Sickerwässer, die während Jahrzehnten oder gar Jahrhunderten einer Nachbehandlung bedürfen. Gerade Kunststoffe, deren langfristiges Verhalten auf Deponien noch nicht bekannt ist, gelten demnach als potentielle Altlasten, mit denen sich künftige Generationen auseinandersetzen müssen.

Obwohl die TASI eine thermische Vorbehandlung nicht verlangt, ist sie doch die einzige Möglichkeit, die strengen Auflagen zu erfüllen [UBA, 1999]. Seit der Verabschiedung des Bundeskabinetts zur „Verordnung über die umweltverträgliche Ablagerung von Siedlungsabfällen“ sind nunmehr auch moderne mechanisch-biologische Behandlungsverfahren erlaubt. Danach sollen die maximal zulässigen Glühverluste für mechanisch-biologisch vorbehandelten Siedlungsabfall bis zu 18% bzw. 30% je nach Deponieklasse betragen dürfen [BMU, 2000/ UBA, 1999].

Des Weiteren müssen auch die Deponien selbst verbessert werden. Sie müssen über eine Basisabdichtung und ein Entwässerungssystem verfügen. Da viele der bestehenden Deponien diese Auflagen nicht erfüllen können und eine Umrüstung unrentabel ist, werden viele stillgelegt.

3.2.1 Verpackungskunststoffe

3.2.1.1 Verpackungsverordnung

Basierend auf dem Abfallgesetz (AbfG) von 1986 wurde am 12.06.1991 die Verpackungsverordnung erlassen, die am 28.08.1998 novelliert wurde. Demnach sind Handel und Industrie verpflichtet, Transport-, Um- und Verkaufsverpackungen zurück zu nehmen und einer stofflichen Verwertung zuzuführen. Notwendig wurde diese Novellierung, um der EU-Verpackungsrichtlinie von 1994 und dem Kreislaufwirtschafts- und Abfallgesetz von 1996 Rechnung zu tragen. Ziel ist die Abfallvermeidung und -verminderung bzw. die

Rückführung in einen Stoffkreislauf, wobei der Verwertung eindeutig Vorrang vor der Beseitigung der Altkunststoffverpackungen gegeben wird.

Bei Verkaufsverpackungen können Handel und Industrie von ihrer individuellen Rücknahmepflicht freigestellt werden, wenn sie sich einem flächendeckenden und haushaltsnahen Rücknahmesystem zur Erfassung, Sortierung und Verwertung von gebrauchten Verkaufsverpackungen anschliessen. Hierzu hat sich in den letzten Jahren der Weg über das Duale System Deutschland (DSD) etabliert. Das DSD unterhält ein Sammel- und Sortiersystem für Verpackungsabfälle (übrigens nicht nur Kunststoffverpackungen) und gibt die sortierten Kunststoffabfälle an die DKR (Deutsche Gesellschaft für Kunststoff-Recycling mbH) ab, die als Garantiegeberin für die ordnungsgemäße Verwertung von Kunststoffverpackungen fungiert und die sortierten Kunststoffabfälle an die DKR-Vertragspartner weiterleitet.

Will ein Handels- oder Industrieunternehmen an diesem System teilnehmen, kann es seine Waren mit dem „Grünen Punkt“ kennzeichnen und muss dafür eine Lizenzgebühr an das DSD zahlen. Diese wird in der Regel als Preisaufschlag an den Endverbraucher weitergegeben.

Der Gesetzgeber schreibt für die Verwertung Quoten vor. Seit dem 1. Januar 1999 müssen 60% der lizenzierten Menge zu mindestens 36% werkstofflich und weitere 24% entweder werkstofflich, rohstofflich oder energetisch verwertet werden. Der Rest, also 40% darf weiter deponiert bzw. verbrannt werden. Dies allerdings nur noch bis zum Jahre 2005, da dann nach der TASI unbehandelte Siedlungsabfälle gar nicht mehr deponiert werden dürfen.

Exportierte „gelbe Säcke“, die anfänglich im osteuropäischen Raum, in Asien und Dritte-Welt-Ländern gefunden wurden und so Schlagzeilen machten, gehören mittlerweile der Vergangenheit an.

3.2.1.2 Europäische Verpackungsrichtlinie (Richtlinie 94/62/EG)

Die EU-Verpackungsrichtlinie wurde am 20.12.1994 verabschiedet, um bereits teilweise bestehende Regelungen auf nationalen Ebenen zur Vermeidung und Verwertung von Verpackungen zu vereinheitlichen. Es wurden allerdings lediglich Rahmenbedingungen vorgegeben, die von den einzelnen Regierungen nach und nach in nationales Recht umgesetzt werden mussten. Die Richtlinie besagt, dass zwischen 50 und 65% der gebrauchten Verpackungen, und zwar unabhängig davon, ob sie in der Industrie, im Handel, in der Verwaltung, im Gewerbe, im Dienstleistungsbereich, im Haushalt oder anderswo anfallen, verwertet werden müssen. Der Anteil, der stofflich verwertet werden muss, liegt zwischen 25% und 45% des gesamten Verpackungsmaterials.

Diese Quoten mussten in jedem Mitgliedsstaat spätestens fünf Jahre nach Verabschiedung, also bis Dezember 1999, umgesetzt und im nationalen Recht verankert werden (Ausnahmen: Irland, Griechenland und Portugal, die niedrigere Verwertungsquoten erfüllen müssen und eine Übergangsfrist bis zum 31.12.2005 erhielten).

Des Weiteren sah diese EU-Richtlinie vor, nach Ablauf der fünf Jahre neue Ziele festzulegen. So veröffentlichte die EU-Kommission Ende 2001 einen Vorschlag zur Fortschreibung der EU-Verpackungsrichtlinie. Danach sollen die Mitgliedsstaaten bis zum 30.05.2006 mindestens 55% und höchstens 75% der gebrauchten Verpackungen stofflich verwerten. Außerdem stellte die EU-Kommission klar, dass eine stoffliche oder energetische Verwertung aus Umweltschutzgründen und aufgrund des Kosten-Nutzen-Verhältnisses vorzuziehen sei. Bei Kunststoffen müssen mindestens 20% werkstofflich und/oder chemisch verwertet werden. Auf diese Weise soll verhindert werden, dass die rohstoffliche Verwertung, die zwar ökologisch sinnvoller ist, aber eben auch teurer, werkstoffliche und chemische Verfahren ersetzt [EU, 2001].

3.2.2 Altfahrzeuge, Altfahrzeugverordnung und EU-Authorichtlinie (2000/53/EG)

Am 01.04.1998 trat die Altfahrzeugverordnung deutschlandweit in Kraft. Danach müssen Besitzer von Altfahrzeugen ihren Wagen entweder einer anerkannten Annahmestelle oder einem anerkannten Verwertungsbetrieb überlassen. Darüber erhält der Letztbesitzer einen Verwertungsnachweis, den er bei der Abmeldung des Fahrzeugs der Zulassungsstelle vorlegen muss. Die Verwerter sind verpflichtet, die Altfahrzeuge nach vorgegebenen Umweltstandards zu behandeln und zu verwerten.

Am 21.10.2000 trat die EU-Authorichtlinie (2000/53/EG) in Kraft nach der ab dem Jahr 2007 Autohersteller sämtliche Altfahrzeuge, die nach dem 01.07.2002 zugelassen wurden, zurücknehmen und verwerten müssen. Für den Letztbesitzer bleibt die Rückgabe kostenfrei.

Des Weiteren muss europaweit seit 2001 jedes Altfahrzeug in der EU bei einer zugelassenen Verwertungsstelle entsorgt werden. Außerdem dürfen lediglich noch 15 Gewichtsprozent auf Deponien entsorgt werden. Dieser Anteil soll sogar noch bis 2015 schrittweise auf fünf Prozent gesenkt werden.

In Deutschland sind jährlich 3-4 Mio. Kraftfahrzeuge zu entsorgen [KFB, 2000], wobei moderne Personenkraftwagen heute ca. 14% Kunststoffe enthalten [BVSE, 1998].

3.2.3 Elektronikschrott, Elektroaltgeräte-Verordnung

Im Jahr 1998 fielen innerhalb der EU ca. 6 Mio.t Elektro- und Elektronikschrott an. Davon gelangten 90% ohne Vorauswahl oder Vorbehandlung in den Hausmüll oder in Schredderanlagen. Die Folge ist, dass Elektro- und Elektronikschrott zu den Hauptquellen von organischen Schadstoffen im Hausmüll zählt. Nach Schätzungen der EU-Kommission wächst die Menge an Elektronikschrott innerhalb der EU jährlich um ca. drei bis fünf Prozent. Am 07.06.2001 einigten sich die EU-Umweltminister auf eine „Richtlinie über Elektro- und Elektronikaltgeräte“ (2000/158 (COD)). Hiernach müssen innerhalb von 30 Monaten, also bis Ende 2003 Sammelsysteme errichtet werden, die es Endverbrauchern und Händlern ermöglichen, Altgeräte zurückzunehmen. Für die Weiterverwertung, Wiederverwendung und Recycling wurden Quoten festgelegt. Recycling bezeichnet hierbei ausdrücklich die stoffliche Verwertung unter Ausschluss der energetischen Verwertung. Zu den Altgeräten zählen Computer, Telekommunikations- und Haushaltsgeräte („Weiße Ware“), Unterhaltungselektronik („Braune Ware“), medizinische Geräte und Elektrowerkzeuge.

Die Hersteller sollen dabei die Kosten für das Sammeln, Behandeln, Verwerten sowie die umweltverträgliche Beseitigung der Altgeräte übernehmen. Die Organisation soll durch kollektive und/oder individuelle Systeme erfolgen. Dies gilt für Geräte, die nach In-Kraft-Treten dieser Richtlinie in den Markt gelangten; für davor verkaufte Geräte sollen die Hersteller anteilmäßig die Kosten übernehmen.

In Deutschland gibt es derzeit ca. 900 Mio. elektrische und elektronische Geräte. Die zu entsorgende Menge an Elektronikschrott betrug im Jahr 2000 ca. 2 Mio.t und wird voraussichtlich in den nächsten 10 Jahren um 5 bis 10 Prozent pro Jahr anwachsen.

Hier besteht also dringender Handlungsbedarf zur Installation von Recyclingmöglichkeiten gebrauchter Kunststoffe aus Elektro- und Elektronikaltgeräten.

3.2.4 Bau- und Abbruchabfälle

Die Bau- und Abbruchabfälle unterliegen dem KrW/AbfG. Eine eigene Bauabfallverordnung besteht nicht. Im November 1996 verpflichtete sich die deutsche Bauwirtschaft auf freiwilliger Basis, die Menge der jährlich abgelagerten Bauabfälle bis 2005 zu halbieren. Im Jahr 1998 fielen insgesamt 77,1 Mio.t Bauschutt, Straßenaufbruch und Baustellenabfälle an, von denen 55,2 Mio.t verwertet wurden. Der gebrochene und klassierte alte Bauschutt gelangt meist als Ersatz für Schotter, Kies und Sand in den Tiefbau. Wie sich Kunststoffe hier langfristig verhalten, ist nicht bekannt.

Allerdings gelangten immer noch ca. 11 Mio. t auf die Deponien [BMU, 2002].

3.2.5 Teppiche und Textilien

Teppiche und Textilien unterliegen ebenfalls dem KrW/AbfG. Spezielle Verordnungen gibt es nicht. In Deutschland werden im Jahr ca. 2 Mio. t Textilien und Teppiche produziert [BVSE, 1998].

Von den gesammelten Altkleidern werden rund 10% als Müll verbrannt oder auf Deponien entsorgt. Ab 2005 ist die Deponierung nicht mehr gestattet. Der kleinere Teil wanderte in Kleiderkammern von Wohlfahrtsverbänden und in Second-Hand-Läden, das weitaus größte Quantum aber gelangte als Export in Dritte-Welt-Länder und nach Osteuropa, wo es dann erstens für die nicht wünschenswerte Verdrängung einheimischer Textilindustrie sorgt und zweitens das Abfallproblem auf diese Länder abgewälzt.

Für die Verwertung von Altteppichböden eröffnete die Carpet Recycling Europe (CRE) im Mai 2000 in Ginsheim-Gustavsburg die weltweit erste automatische Sortieranlage für Altteppichböden mit einer Kapazität von 10 t pro Stunde. Die Errichtung weiterer Sortieranlagen ist geplant. Polyamid-6-Teppichböden werden u.a. rohstofflich verwertet und zu Caprolactam hydrolysiert. Dieses kann dann zur Herstellung neuer Polyamid-6-Fasern verwendet werden. Wollteppiche können textil aufbereitet und zu biologischen Dämmstoffen verarbeitet werden. Polypropylen-Teppichböden werden derzeit verbrannt, da ein Recycling nicht wirtschaftlich ist. Für PVC-Teppichböden und Fußbodenbeläge sucht man noch nach Lösungen [Carpet, 2000] bzw. setzt sie zum Teil in bestehenden werkstofflichen Aufarbeitungsanlagen ein [AgPR, 2003].

3.3 Recycling

Antrieb jedes Recyclinggedanken sollte sein, geschlossene Stoffkreisläufe zu installieren. Bei Kunststoffen, die zum weitaus größten Teil aus Erdöl hergestellt werden, ist dies nur schwer machbar, da sich bei Verbrennung (energetische Verwertung) oder Deponierung von Kunststoffen der Kreislauf durch Neubildung organischen Materials, Ablagerung und Verrottung erst nach Millionen von Jahren wieder schließen wird. Sämtliche chemische Informationen, die Kunststoffe enthalten gingen für diese Zeit verloren. Deshalb ist es sinnvoll, Stoffe aus fossilen Rohstoffen so lange wie möglich im Kreislauf zu halten, zumal auch die Ressourcen nur begrenzt zur Verfügung stehen. Produkte aus Kunststoffen sollten also nach Beendigung ihres Lebenszyklus in andere, neue Produkte überführt werden (werkstoffliches Recycling) oder aber in neue Rohstoffe (Sekundärrohstoffe) zerlegt werden (rohstoffliches Recycling), die die Herstellung neuer Produkte ermöglichen.

Das eigentliche Problem beim Recycling ist der zweite Hauptsatz der Thermodynamik, nach dem alle natürlichen Prozesse irreversibel sind. Dies bedeutet für das Recycling, dass so wenig Schritte wie möglich und so wenig energieverzehrende Maßnahmen wie möglich durchgeführt werden sollten, um Altkunststoffe einer neuen Bestimmung zuzuführen und das Recycling ökoeffizient zu gestalten. Im Idealfall sollten die Produktion von Waren aus Sekundärrohstoffen energie günstiger sein als die Herstellung aus neuen Rohstoffen.

Vor dem eigentlichen Recyclingschritt stehen in den meisten Fällen Aufbereitungsschritte, die oft das Nadelöhr eines ökoeffizienten Recyclingprozesses darstellen. Dies sind:

- Aufbau eines logistischen Netzwerks zum Sammeln des Altkunststoffs, der Altgeräte, Altautomobile oder auch von Bauschuttabfällen,
- Sortieren an zentralen Sammelpunkten,
- Reinigen und
- Zerkleinern.

Je nach Zusammensetzung des Altkunststoffgemisches und dem vorgesehenen Recycling-Verfahren ist die Aufbereitung des Materials einfacher oder komplizierter und damit kostenintensiver.

3.3.1 Energetisches Recycling

Die energetische Verwertung von Altkunststoffen erfordert die am wenigsten aufwendige Vorbereitung. Die vermischten Kunststoffabfälle müssen allenfalls grob zerkleinert werden und können dann als Co-Feed zum übrigen Hausmüll in einer Müllverbrennungsanlage (MVA) unter Ausnutzung des relativ großen Heizwerts, der meist in der Größenordnung von Heizöl liegt, zur Erzeugung von Strom, Wärme und Prozessdampf verbrannt werden. Bei der energetischen Verwertung von Altkunststoffen kann man aber im Grunde nicht von Recycling sprechen, da die Kunststoffe dem Stoffkreislauf entzogen werden. So sieht auch der deutsche Gesetzgeber dieses Verfahren als Beseitigung der Kunststoffabfälle an.

Es ist möglich, bis zu 30% des jährlich anfallenden Kunststoffmülls in Kraftwerken einzusetzen, ohne dass eine Modifikation der Kraftwerksanlagen notwendig wäre und ohne dass die Emissionswerte über die zulässigen Grenzwerte ansteigen [Michaeli, 1999].

Eine weitere Möglichkeit besteht im Einsatz von Altkunststoffen als Brennstoff im Zementwerk.

Problematisch ist infolge der bei der Verbrennung freigesetzte Chlorwasserstoff immer ein hoher Anteil von PVC im Abfallstoffstrom. So haben nicht zuletzt die PVC-Abfälle dazu geführt, dass teure Rauchgasreinigungsanlagen installiert werden mussten, die heutzutage ca. 50% der Investitionskosten für eine MVA betragen [Brandrup, 1996].

3.3.2 Werkstoffliches Recycling

Unter werkstofflichem Recycling versteht man die Wiederverarbeitung von Kunststoffabfällen zu neuen Produkten, ohne dass die Molekülstruktur der Polymerkette wesentlich verändert wird. Das werkstoffliche Recycling eignet sich meist nur für thermoplastische Kunststoffe, die umgeschmolzen werden und mit herkömmlichen Kunststoffverarbeitungsmaschinen verarbeitet werden können. Voraussetzung ist erstens eine sortenreine Trennung, da sich die meisten unterschiedlichen thermoplastischen Kunststoffe nicht zusammenschmelzen lassen bzw. das Endprodukt unbrauchbare mechanische Eigenschaften aufweist, zweitens eine starke Säuberung, da die Endprodukte sonst schmutzig grau erscheinen sowie ebenso ungünstige mechanische Eigenschaften aufweisen und drittens eine starke Zerkleinerung der Abfälle, um sie überhaupt verarbeiten zu können.

Darüber hinaus sind verschiedene Möglichkeiten entwickelt worden, um eine Regranulierung der Abfallkunststoffe zu ermöglichen:

- Verwendung von Stabilisatoren,
- Verwendung von Compatilizern,
- Einarbeitung von Füll- und Verstärkungsstoffen,
- Entfernung von festen Schmutzpartikeln durch Schmelzfiltration und
- Entfernung von flüchtigen Bestandteilen durch Schmelzeentgasung.

Auch muss man bei der Auf- und Verarbeitung von thermoplastischen Altkunststoffen spezielle Parameter berücksichtigen. Bei zu hohen Verarbeitungstemperaturen und zu langen Verweilzeiten kommt es zu thermischem Abbau, durch zu hohe Scher- und Dehnbeanspruchungen der Schmelze während der Verarbeitung kommt es zu mechanischen Abbauprozessen, bei Anwesenheit saurer oder alkalischer Katalysatoren kann es insbesondere bei Polykondensaten zu hydrolytischen Spaltungen kommen und durch Anwesenheit von Sauerstoff beim Verarbeitungsprozess kann oxidativer Abbau eintreten. Diese Schwierigkeiten werden bei Neuprodukten gut beherrscht, bei Altkunststoffen kann es aber wegen der unbekanntem Zusammensetzung und den unbekanntem Gehalten an Additiven zu Problemen bei der Auf- und Verarbeitung kommen.

Der größte Anteil aus Sortierungen des DSD, nämlich ca. zwei Drittel bestehen aus der sog. Mischfraktion und sind werkstofflich kaum oder nur wenig hochwertig zu verwerten [DKR, 2000].

Verpackungsabfälle werden heute noch größtenteils per Hand verlesen und dann über verschiedene Trennverfahren sortiert. Neue Methoden, die die Kunststoffe mit Hilfe von Nahinfrarotspektren (NIR) nach Art des Kunststoffs und Durchsichtmethoden nach Farbe sortieren, sollen in Zukunft mehr Raum einnehmen. Die neueste Sortiereinheit des DSD ist das *Sortec 3.1-System* [DSD, 2002a].

Bislang können die Systeme zwar zwischen beispielsweise PE und PP unterscheiden, aber innerhalb der Kunststoffarten ist keine Unterscheidung möglich. Es kann also z.B. nicht zwischen HDPE, LDPE und LLDPE unterschieden werden. Die erhaltenen Produktfraktionen müssen also zu Produkten umgesetzt werden, bei denen die Mischeigenschaften der verschiedenen Kunststoffarten keine Rolle spielen. Man spricht in diesem Zusammenhang häufig von „Downcycling“ der Kunststoffe zu qualitätsarmen Produkten. Typische Vertreter sind Lärmschutzwände, Parkbänke, Lager- und Transportpaletten sowie Profile.

Ein weiteres Beispiel sind duroplastische Kunststoffe, die meist nur zerkleinert und als Verfüllstoff eingesetzt werden können.

Ein weiterer problematischer Punkt ist, dass die so hergestellten Produkte aus z.B. ehemaligen Verpackungen nicht wieder zu Verpackungen umgesetzt werden und damit der rechtlichen Grundlage der Verpackungsverordnung nicht länger unterliegen. Irgendwann aber fallen auch diese Produkte als Abfall an und müssen entsorgt werden. Dann aber ist jemand anders für die Entsorgung zuständig. Im Idealfall greift dann eine andere gesetzliche Regelung, häufig ist dies aber bislang nicht der Fall, so dass diese Produkte doch wieder in die MVA oder auf die Deponie gelangen.

3.3.3 Rohstoffliches Recycling

Beim rohstofflichen Recycling werden die Makromoleküle durch chemische und/oder thermische Verfahren zu kleineren Einheiten abgebaut bzw. idealerweise in ihre Monomeren zerlegt. Diese können dann als Sekundärrohstoffe den Stoffströmen der chemischen Industrie wieder zugespeist werden.

3.3.3.1 Solvolytische Verfahren

Solvolytische Verfahren eignen sich besonders für Polykondensate, haben aber technisch noch keine Bedeutung erlangt. In Tabelle 3.3.3-1 sind einige Verfahren zusammengestellt.

Tab.3.3.3-1 – Rohstoffliche Verwertungsverfahren für einige spezielle Polymere [Michaeli, 1999]

Polymer	Verfahren	Produkte
Polyethylenterephthalat (PET)	Glykolyse	Bishydroxyethylterephthalat (BHET) und Oligomere
	Methanolyse	Dimethylterephthalat (DMT) und Ethylenglykol (EG)
	Hydrolyse	Terephthalsäure (TS)
Polyamid 6 (PA 6)	Thermolyse	Oligomere
	Hydrolyse	ϵ -Caprolactam und Oligomere
Polyoxymethylen (POM)	Acidolyse	Formaldehyd und Trioxan
Polyurethan (PUR)	Hydrolyse	Polyol und Amine
	Glykolyse	Polyol

3.3.3.2 Reduktionsverfahren

Für das Reduktionsverfahren, das von den Bremer Stahlwerken und im Stahlwerk Eisenhüttenstadt (Ekostahl) eingesetzt wird, ist lediglich eine Agglomeration der vermischten Kunststoffabfälle nötig. Meist wird dazu die sog. Mischfraktion aus Sammlungen des DSD verwandt. Das Agglomerat wird in den 2000°C heißen Hochofen eingeblasen und vergast dabei schlagartig. Die entstehenden Gase wirken als Reduktionsmittel und ersetzen die herkömmlichen fossilen Reduktionsmittel Kohle und Öl [DKR, 2000]. Deshalb wird dieses Verfahren zu den rohstofflichen Verwertungen gezählt. Für das Verfahren eignen sich nur Polyolefin-Agglomerate, PVC stört wegen seines hohen Chlorgehalts.

3.3.3.3 Synthesegas- und Methanolerzeugung (SVZ-Vergasung)

Im Sekundärrohstoffzentrum Schwarze Pumpe (SVZ) werden ebenfalls gemischte Polyolefinabfälle eingesetzt. Der Kunststoffmüll wird zusammen mit anderen Abfällen und Braunkohle unter Zugabe von Sauerstoff, Wasserdampf und unter Druck bei einer Temperatur von 800°C bis 1300°C zu Synthesegas vergast. Zur Zeit werden 7 Reaktoren zur Festbettdruckvergasung mit einem Vergasungsstoffdurchsatz von 12 bis 15 t/h pro Reaktor und ein Schlackebadvergasungsreaktor (British-Gas-Lurgi-Vergasung) mit einem Durchsatz von 30 t/h betrieben [Lurgi, 2000]. Dieses Gemisch aus CO, CO₂, H₂ und CH₄ wird gequenchet und nach Reinigung in einer Niederdrucksynthese am Kupferkatalysator zu ca. 60% in Methanol umgewandelt. Der Rest wird zur Stromerzeugung genutzt [DKR, 2000].

Das ursprünglich zur Braunkohlevergasung dienende Verfahren kann auch mit anderen organischen Abfallstoffen wie Klärschlämmen, Elektronikschrott, Lack- und Farbresten sowie kontaminiertem Altholz arbeiten.

3.3.3.4 PARAK-Verfahren (Paraffine aus Altkunststoffen)

Beim PARAK-Verfahren handelt es sich um ein pyrolytisches Verfahren, bei dem der Altkunststoff in einem Schmelzkessel in inerter Atmosphäre thermisch zersetzt wird. Die entstandenen Produkte werden bei ca. 40 mbar Unterdruck abdestilliert. Sie bestehen zu über 50% aus Wachsen und Paraffinen sowie einem Ölgemisch, das in Raffinerieströme eingespeist werden kann. Das Verfahren benutzt lediglich ausgediente Folien und Hohlkörper, die fast ausschließlich aus PE bestehen. Diese Fraktion fällt beim *Sortec 3.1-System* des DSD im ersten Aufarbeitungsschritt an [DKR, 2000/ DSD, 2002a]. Die Wachse und Paraffine werden z.B. in Schuhcreme und Kerzen verwendet. Der Umsatz dieses Verfahrens ist allerdings gering und eben auf eine bestimmte Sortierfraktion des DSD beschränkt.

3.3.3.5 Hydrierung

Bei diesem Verfahren, wird der Kunststoffmüll, ebenfalls ein Polyolefingemisch, in einem Visbreaker bei etwa 420°C zunächst vorgecrackt und dann bei 450°C und Überdrücken von ca. 200 bar Wasserstoff hydriert. Es entsteht ein synthetisches Öl (Syncrude), das dem Rohöl beigemischt und in einer Raffinerie weiterverarbeitet werden kann. In Deutschland wurde dieser Prozess von der VEBA in der Kohleöl-Anlage Bottrop betrieben. Inzwischen wurde der Betrieb der Anlage aufgrund mangelnder Wirtschaftlichkeit eingestellt.

3.3.3.6 BASF-Verfahren

Beim BASF-Verfahren wird der polyolefinische Kunststoffmüll in einer Rührkesselkaskade zunächst bei ca. 350°C aufgeschmolzen und dabei gleichzeitig dehydrohalogeniert. Anschließend wird die Schmelze in einem Röhrenspaltoven bei 450°C thermisch zersetzt. Es entsteht ein naphthaähnliches Gemisch, das in Crackern weiterverarbeitet werden kann.

Das Verfahren wurde im Pilotmaßstab erfolgreich betrieben. Die industrielle Umsetzung scheiterte jedoch daran, dass die Auslastung mit entsprechenden Abfallmengen durch das DSD nicht garantiert werden konnte.

3.3.3.7 BP-Verfahren (British Petrol-Verfahren)

Das BP-Verfahren basiert auf dem Hamburger Verfahren (s. Kap.3.5) zur Erzeugung von Co-Feed für Cracker aus gemischten Polyolefin-Altkunststoffen. Es arbeitet ebenfalls mit einer indirekt beheizten Wirbelschicht bei Temperaturen um 500°C. Die entstehenden Wachse können in Steamcrackern (Siedepunkt der Wachse < 500°C) und FC-Crackern (Siedepunkt der Wachse > 500°C) verwendet werden. Die entstehende Gasfraktion wird zur Beheizung

der Wirbelschicht verwendet. In Grangemouth (Schottland) wird von einem Konsortium unter anderem aus BP, Fina, DSM, EniChem und Elf-Atochem sowie der APME (Association of Plastic Manufacturers in Europe) seit 1994 eine Pilotanlage mit einem Durchsatz von 500 kg/h betrieben [BP, 1996].

Die hier beschriebenen rohstofflichen Verfahren eignen sich ausschließlich für Polyolefinabfälle aus PE, PP sowie PS. Für PVC-Abfälle eignen sich diese Verfahren mit Ausnahme des BASF-Verfahrens nicht.

3.3.4 Vergleich von energetischen, werkstofflichen und rohstofflichen Recyclingverfahren

Das energetische Recycling von Kunststoffabfällen ist dann sinnvoll, wenn der Energieaufwand für ein anderes Recyclingverfahren, von der Aufbereitung bis zum neuen Produkt größer ist als die Differenz der Energie, die im Produkt steckt minus der bei einer Verbrennung gewinnbaren Energie. Dennoch ist immer zu bedenken, dass der Rohstoff Altkunststoff dann nicht mehr zur Verfügung steht. Deswegen sollte eine werk- oder rohstoffliche Verwertung im Vordergrund stehen, denn beim Weg über die Energienutzung der Kunststoffe geht in der Bilanz einiges an Energie verloren. So werden z.B. für die Herstellung von 1 kg PE 86 MJ Energie benötigt, während bei der Verbrennung von 1 kg PE nur der Heizwert von PE, 42 MJ, gewonnen werden kann [KS, 1994].

Aus ökologischer Sicht ist die energetische Nutzung den vorgestellten rohstofflichen Verfahren gleichzusetzen, allerdings nur für nicht hochwertig werkstoffliche Verwendungen [ARGE, 1995/ Heyde, 1998/ Heyde, 1999].

Im Gegensatz zur Müllverbrennung führen sie sogar zu einer Entlastung bei der Emission von Treibhausgasen, da sie direkt Rohstoffe ersetzen.

Beim Versauerungspotential, hervorgerufen durch Immisionen von Schwefel- und Stickoxiden, tragen alle rohstofflichen Verwertungsmaßnahmen zur Verringerung der Emissionen bei. Das BASF-Thermolyse-Verfahren erzielt hier das beste Ergebnis. Alle anderen Verfahren liegen in einem engen Bereich, etwa bei der Hälfte der Reduktions-Werte des BASF-Verfahrens. Lediglich der SVZ-Prozeß schneidet etwas ungünstiger ab [Öko, 1999].

Die in einer MVA in Deutschland erreichte Energieeinsparung durch Co-Verbrennung von Kunststoffen beträgt bei einem durchschnittlichen Nutzungsgrad von 39% [Öko, 1999] lediglich 19 MJ/kg Kunststoff. Rohstoffliche Verfahren kommen auf 26 bis 32 MJ/kg, während hochwertig werkstofflich benutzte Kunststoffabfälle auf eine durchschnittliche Energieeinsparung von 50 MJ/kg kommen [DSD, 2000].

Die hier geschilderten Betrachtungen gelten allerdings nur für Verpackungskunststoffe. Kunststoffmüll aus anderen Branchen wurde bisher nicht bilanziert. Dies wird sich vor dem Hintergrund der aktuellen Gesetzgebung aber zukünftig ändern.

3.4 Umgang mit Alt-PVC

Die Massenproduktion von PVC begann in den 60er und 70er Jahren und alle langlebigen Produkte aus diesem Material werden im Laufe dieser und der nächsten Dekade vermehrt im Abfallstrom auftauchen. Die Lebensdauer langlebiger PVC-Produkte liegt je nach Anwendung zwischen 10 bis 50 Jahren.

Weltweit wächst der Pro-Kopf-Bedarf an PVC weiterhin und wird nach einer Studie der Arbeitsgemeinschaft PVC und Umwelt e.V. (AgPU) bis 2020 auf das 2,5fache des Verbrauchs von 1995 steigen. Problematisch ist hierbei, dass die PVC-Produktion zunehmend in Ländern mit niedrigen Sicherheitsstandards und geringen Umweltauflagen wie Lateinamerika und Asien (z.B. Indonesien) angesiedelt wird [Texas, 1997/ UBA,1999a].

Der weitaus größte Teil an Alt-PVC gelangt zur Zeit in die Müllverbrennung und auf die Deponien.

Da PVC im Verpackungssektor zumindest in Deutschland auf dem Rückzug ist, fällt es im Stoffstrom der DSD-Sammlungen kaum mehr an und wird auch mittlerweile nicht mehr getrennt erfasst [DSD, 2002a].

Vor dem Hintergrund der oben beschriebenen rechtlichen Grundlagen mussten und müssen weiterhin Verwertungswege für PVC-Produkte aus allen Branchen gefunden werden.

3.4.1 PVC in der Müllverbrennung und im Zementwerk

Bei der Abfallverbrennung von PVC ergeben sich Probleme wegen der dabei entstehenden Salzsäure, die zu Korrosion der Anlagen und zu Versauerung der Umwelt führt. Die Salzsäure wird meistens mit Kalk oder Kalkmilch aus dem Gasstrom herausgewaschen. Für die sehr große Menge an entstehenden Calciumchloriden gibt es kaum Verwendung (zwischen 0,5 bis 1,4 kg pro kg PVC). Der größte Teil muss, meist als Bergversatz, deponiert werden.

PVC-Mischabfälle in der Hausmüllverbrennungsanlage erhöhen den Anteil der untertage zu deponierenden Verbrennungsrückstände [UBA,1999a].

Eine angenommene Erhöhung der Bildung chlorierter und polychlorierter Dioxine und Furane durch PVC-Eintrag in die MVA konnte entkräftet werden. Ob aber ein Erhöhung des PVC-Anteils durch langlebige PVC-Produkte im Abfallstrom über eine bestimmte Schwelle

hinweg nicht doch zu einer Erhöhung der Dioxin- und Furanbildung führt, wird derzeit immer noch diskutiert [Grünbuch, 2000].

Des weitern kommt es durch Verwendung cadmium- und bleihaltiger Stabilisatoren in PVC-Produkten, meistens aus dem Baubereich, zu einem erheblichen Schwermetalleintrag in die Müllverbrennungsanlagen. Dies gilt insbesondere für langlebige Alt-PVC Produkte, die jetzt in den Abfallstrom gelangen sowie für importierte PVC-Produkte aus nicht EU-Ländern. Die EU-Länder hatten sich verpflichtet auf cadmiumhaltige Stabilisatoren ab 2001 zu verzichten [Grünbuch, 2000].

In Zementwerken eingesetztes Alt-PVC führt zu Problemen im Produkt, da das Chlorid eine Erhöhung von wasserlöslichen Bestandteilen im Zement nach sich zieht, was wiederum zur Korrosion an Bewehrungen im Beton und damit zu verringerten Lebensdauern der Bauten führt.

3.4.2 PVC auf der Deponie

Die Weichmacher, allen voran die Phthalate, in Weich-PVC sind nur locker an die PVC-Matrix gebunden und können auf der Deponie ausgewaschen werden. Verfügt die Deponie nicht über eine genügende Abdichtung, gelangen die Phthalate mit dem Sicker- in das Grundwasser. Die gesundheitlich nicht unbedenklichen Phthalate sind unter Umweltbedingungen relativ stabil und reichern sich im Organismus an. Aus Weich-PVC können auch unter ungünstigen Bedingungen bis zu 10% schwermetallhaltige Stabilisatoren entweichen, während sich Hart-PVC weitestgehend stabil verhält [Grünbuch, 2000].

Ungeklärt ist aber das langfristige Verhalten von PVC über die Lebenszeit der Deponieabdichtung hinaus. Auf jeden Fall ist deponiertes PVC wie auch andere deponierte Alt-Kunststoffe eine potentielle Altlast für künftige Generationen und mit einer Kreislaufwirtschaft und einer umweltbewussten Gesellschaft nicht vereinbar.

Ab dem Jahre 2005 dürfen PVC-Abfälle infolge der rechtlichen Grundlagen (s.o.) nicht mehr deponiert werden.

3.4.3 Werkstoffliches PVC-Recycling

Die werkstoffliche Verwertung von PVC-Altprodukten ist in den letzten Jahren verbessert worden. Für PVC-Hart-Profile mit bis zu 50-70% Recyclatanteil besteht ein relativ großes Potenzial, dennoch werden zur Zeit lediglich 3 bis 10% Alt-PVC werkstofflich verwertet [UBA, 1999a]. Weich-PVC und Verbundwerkstoffe sind gar nicht oder nur eingeschränkt werkstofflich wiederverwertbar.

Für Fenster- und Rollladenprofile, Rohre, Dachbahnen, Kabel und Fußböden existieren Verwertungsanlagen, die aus den Altkunststoffen nach Reinigung und Zerkleinerung, teilweise Kaltvermahlung, wieder Neuware herstellen. Allerdings nur mit Einschränkungen, denn bei Fußbodenbelägen beispielsweise muss für die sichtbaren Teile weiter Neuware eingesetzt werden, da das Alt-PVC immer schmutzig grau erscheint [Greenpeace, 1997].

3.4.4 Rohstoffliches PVC-Recycling

Nach der EU-Studie von TNO „Chemical Recycling of Plastics Waste (PVC and other Resins)“ haben rohstoffliche gegenüber anderen Verfahren Vorteile, wenn die Abfälle einen hohen PVC-Anteil haben [TNO, 1999].

3.4.4.1 PVC-Monoverbrennung

Es bestehen Anlagen zur PVC-Monoverbrennung mit Salzsäure-Rückgewinnung. Die Salzsäure kann in den Produktkreislauf zurückgeführt werden. Allerdings ist dieses Verfahren auf die wenig lukrative Salzsäurerückgewinnung beschränkt, das Kohlenstoffgerüst wird energetisch genutzt, ist damit aber verloren.

3.4.4.2 VINYLOOP®-Verfahren

Von der Solvay S.A. werden im VINYLOOP®-Verfahren sortenreine PVC-Abfälle selektiv gelöst (z.B. durch Methylethylketon). Nach der Abtrennung der unlöslichen Bestandteile gelangt die PVC-Lösung in einen Fällungsreaktor, wo das Lösungsmittel durch azeotrope Destillation abgetrennt wird. Somit erhöht sich der Wassergehalt der Flüssigkeit und das PVC fällt aus und muss nur noch getrocknet werden. Die azeotrope Mischung wird anschließend gekühlt und dekantiert. Das so zurückgewonnene Lösungsmittel wird dem Prozess erneut zugespeist.

Auf diese Art und Weise können Verbunde und gemischte PVC-Abfälle recycelt werden. Auch die in den Verbunden enthaltenen Komponenten wie Metalle und z.B. Polyesterfasern können nach Angaben des Betreibers grundsätzlich wiedergewonnen werden.

3.4.4.3 Linde-Schlackebadvergasung

Derzeit wird in Tavaux (Frankreich) eine Pilotanlage mit einer Gesamtkapazität von 2000 t/a nach dem Linde-Schlackebadverfahren betrieben. Hierbei wird PVC-Abfall zusammen mit Sand, Wasserdampf und Sauerstoff zu Chlorwasserstoff und Synthesegas umgesetzt. Erwartet

wird eine hohe Rückgewinnungsrate für HCl und eine hohe Qualität des anorganischen Rückstands bei hoher Wirtschaftlichkeit des Prozesses [AgPU, 2001].

3.4.4.4 DOW/BSL-Thermosplitting-Anlage Schkopau

Diese Drehrohranlage kann neben chlorhaltigen Abfällen in flüssiger und fester Form auch PVC-Abfälle verarbeiten. Die Abfälle werden bei Temperaturen oberhalb von 1100°C thermisch zersetzt. Der freiwerdende Chlorwasserstoff wird zu Salzsäure umgesetzt und am selben Standort der Chlorelektrolyse unterworfen. Aus dem erzeugten Chlor wird Vinylchlorid und schließlich wieder PVC hergestellt. Die gewonnene Schlacke kann nur als Bergversatz verwendet werden. Eine Anwendung im Straßenbau ist innerhalb Deutschlands nicht zulässig [AgPU, 2001].

Derzeit werden noch andere Verfahren getestet, so z.B. ein kombiniertes Hydrolyse-Pyrolyse-Verfahren in Dänemark (Stignaes), ein zweistufiges Pyrolyseverfahren ebenfalls in Dänemark (NKT-Watech) und Versuche zur Dehydrochlorierung von gemischten Kunststoffabfällen in den Niederlanden (REDOP) [AgPU, 2001].

3.5 Hamburger Wirbelschichtverfahren

Das von Sinn und Kaminsky entwickelte Hamburger Wirbelschichtverfahren zum rohstofflichen Recycling von Altkunststoffen wird seit Anfang der 70er Jahre an der Universität Hamburg betrieben und war Gegenstand zahlreicher Forschungsarbeiten [Sinn, 1974/ Sinn et al., 1976/ Kaminsky & Sinn, 1978/ Kaminsky, 1981].

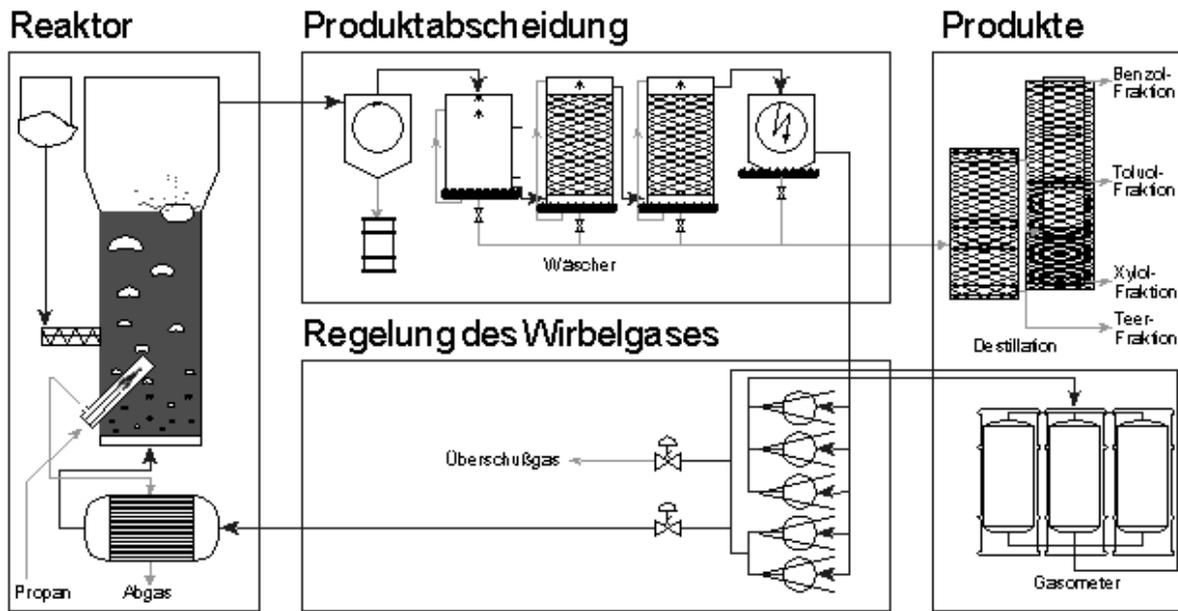


Abb. 3.5-1 – Fließbild des Hamburger Wirbelschichtverfahrens

Abbildung 3.5-1 skizziert den Ablauf des Hamburger Verfahrens. Es basiert auf einer indirekt beheizten stationären Wirbelschicht. Als Wirbelgut wird Quarzsand einer bestimmten Körnung verwendet. Durch Variation der Körnung können unterschiedliche Verweilzeiten eingestellt werden. Auch Katalysatoren, z.B. Zeolithe, wurden bereits als Wirbelgut eingesetzt [Mertinkat, 1999].

Das Wirbelgut wird mit einem Gas fluidisiert. Dieses können im Kreis geführtes Pyrolysegas sein (Kreisgasführung) oder auch Inertgase wie Stickstoff und überhitzter Wasserdampf. Je nach Art des verwendeten Wirbelgases können unterschiedliche Produktspektren ausgehend von dem gleichem Eintragsmaterial erhalten werden.

Die Beheizung erfolgt bei der Technikumsanlage (TWS) durch in das Wirbelbett eintauchende Strahlheizrohre, die mit dem entstehenden Pyrolysegas betrieben werden können. Wird nicht genügend Gas produziert, z.B. bei der Pyrolyse von Alt-Polymethylmethacrylat (PMMA) [CE, Diss], kann auch mit Propan befeuert werden. Die Brennerabgase gelangen hierbei nicht in den Reaktor.

Je nach Einsatzmaterial und Versuchsbedingungen ist ein entsprechender Anteil des Gases zur Beheizung der Wirbelschicht nötig.

Das Eintragsmaterial gelangt über Schneckenförderer oder Schleusenfallrohre direkt in die heiße Wirbelschicht, wo eine thermische Zersetzung unter Luftausschluss stattfindet (Pyrolyse). Die heißen Produkte verlassen den Reaktor am oberen Ende und durchströmen die Abscheidvorrichtungen. Feste Bestandteile wie z.B. ausgetragener Wirbelsand, Ruße und Füllstoffe werden in einem Zyklon abgeschieden. Die bei Raumtemperatur flüssigen und wachsartigen Produkte werden in Wäschern aus dem Gasstrom herausgespült oder auskondensiert. Die Gase werden zur Fluidisierung (Kreisgasführung) und Beheizung der Wirbelschicht benötigt, überschüssiges Gas in Gasometern gespeichert bzw. verbrannt. Großtechnisch ist dieses Gas natürlich verwertbar und muss nicht verbrannt werden.

Neben der Technikumsanlage mit einem maximalen Durchsatz von 20 bis 30 kg organischen Materials pro Stunde, stehen auch kleinere Laborwirbelschichtanlagen mit Durchsetzen von 80 g/h bis 3 kg/h zur Verfügung, die an die durchzuführenden Versuche adaptiert werden können. Bei den kleineren Laborwirbelschichtanlagen (LWS) erfolgt die Beheizung von außen durch elektrisch betriebene Heizschalen.

Neben sortenreinen sowie gemischten Kunststoffabfällen ist das Hamburger Verfahren auch für andere Materialien erfolgreich eingesetzt worden. Dazu zählen:

ausgefaulte Klärschlämme [ABK, Diss], Ölsände und Ölschiefer [Koch, Diss/ Porath, Diss/ Sadiki, Diss], Biomassen [Kaminsky, 1989/ Predel & Kaminsky, 1998/ Gerdes, Diplom/ Gerdes, Diss] und Altreifen [Mennerich, 2001/ Mennerich, 2002].

Für das Recycling von gemischten Polyolefin-Alt Kunststoffen wurde bereits früh ein ganzheitliches Konzept entwickelt (s.Abb.3.5.2-1). Problematisch verhielt sich in der Vergangenheit immer das PVC. Im Ansatz der vorliegenden Arbeit sollte es aber vor dem Hintergrund der zukünftigen Abfallmengenszenarien und der gesetzlichen Regelungen einen breiten Raum einnehmen. Bislang wurden vornehmlich gemischte Polyolefin-Alt Kunststoffe von gebrauchten Verpackungen aus Sammlungen des DSD eingesetzt. Das Verfahren ist aber auch auf Alt Kunststoffe aus anderen Branchen anwendbar.

Bislang wurden Arbeiten zur Optimierung folgender Produktfraktionen aus Polyolefinalkunststoffen nach dem Hamburger Verfahren durchgeführt:

Tab. 3.5-1 – Arbeiten zur Optimierung bestimmter Produktfraktionen nach dem Hamburger-Verfahren

Einsatzgut	Ziel	Quellen
Polyolefinmischung	Optimierung von <u>BTX-Aromaten</u> (Benzol, Toluol, Xylol)	[Kaminsky, 1981/ JSK, Diss/ Kaminsky & Kim, 1999/ Kaminsky et. al 1996/ Schlesselmann, Diss]
Polyolefinmischung	Optimierung der Monomeren <u>Ethen, Propen</u>	[Simon, Diss/ HS, Diplom/ HS, Diss/ Kaminsky et al., 1996a/ Kaminsky et al., 1995]
Polyolefinmischung	Optimierung von <u>aliphatischen Wachsen</u>	[HK, Diss/ BP, 1996a/ Predel & Kaminsky, 2000]
Polystyrol	Optimierung des Monomeren <u>Styrol</u>	[RR, Diss/ Mertinkat, Diss/ Mertinkat et al. 1999]

3.5.1 Chlor-Problematik in der Wirbelschichtpyrolyse

Werden sortenreine PVC-Abfälle oder, wie es größtenteils der Fall ist, Kunststoffgemische, die PVC enthalten, pyrolysiert, kommt es zu einem Chloreintrag in den Pyrolyseprozess, der mannigfaltige Probleme mit sich bringt. Hervorgerufen durch den frei werdenden Chlorwasserstoff und in geringerem Maße durch das Chlorid-Ion kommt es zu Spannungsriss-Korrosionen an den Anlagenteilen, die dafür sorgen, dass diese geringere Standzeiten aufweisen. Des Weiteren kommt es zu nicht tolerierbaren Chlorgehalten in den Produktfraktionen, die eine Weiterverwendung in der petrochemischen Industrie ausschließen. Für die meisten Verwendungen wird ein Chlorgehalt von unter 10 ppm gefordert. Darüber hinaus erfordert eine Befuerung der Anlage mit dem entstehenden chlorhaltigen Pyrolysegas die Zwischenschaltung einer aufwändigen Rauchgasreinigung, um den Chlorwasserstoff aus dem Abgas zu entfernen und so dem Bundesimmissionsschutzgesetz (BImSch) gerecht zu werden. Vielfältige Probleme wurden unternommen, um diese Schwierigkeiten zu lösen.

Der gleichzeitige Eintrag von Calciumoxid oder Dolomit ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$) zur Bindung des freiwerdenden Chlorwasserstoffs hat sich bei hohen PVC-Gehalten um 10 bis 15% als nicht praktikabel erwiesen [Balcerek, Diss/ Prösch, Diss]. Bei Zugabe von CaO entsteht CaCl_2 , das in Form von Tröpfchen aus der Wirbelschicht ausgetragen wird und dem Reaktor nachgeschaltete Rohrleitungen verstopft. Bei Zugabe von Dolomit entsteht ebenfalls CaCl_2 , das aber in einer festen Matrix aus MgO eingebettet ist. Hierdurch verbleibt das gebildete CaCl_2 weitestgehend in der Wirbelschicht, führt aber zu neuen Schwierigkeiten. Auf den heißen Strahlheizrohren, die die Wirbelschicht in einer großtechnischen Anlage beheizen würden, lagert sich eine fest zusammengesinterte Schicht aus Sand, Ruß und umgesetzten Zuschlagstoff ab. Die Heizleistung bricht hierdurch ein. Des Weiteren kommt es nach längerem Versuchsbetrieb zur Akkumulation von umgesetztem Dolomit in der Wirbelschicht und damit nach einer gewissen Zeit zum Zusammensintern des Wirbelguts und zum Zusammenbruch der Wirbelschicht, wenn nicht dafür Sorge getragen wird, dass das Wirbelgut rechtzeitig ausgeschleust und durch neues ersetzt wird.

Der entscheidende Punkt aber ist, dass das Abbinden des Chlors durch CaO bzw. Dolomit ökologisch und ökonomisch nicht vertretbar ist [Schädel, Diplom]. Es wären massenmäßig mehr Folgeprodukte zu deponieren als PVC zersetzt werden kann. Darüber hinaus muss das Reaktionswasser aus den Reaktionsprodukten abgetrennt werden und einer Abwasser-aufbereitung unterzogen werden [Hoffmockel, Diss].

Auch der Einsatz von Ammoniak zur Absorption des entstehenden Chlorwasserstoffs ist wenig praktikabel. Zwar gelangt das entstehende Ammoniumchlorid durch alle heißgängigen Anlagenteile und schlägt sich erst in den kalten Anlagenteilen nieder, aber es gelangt auf diesem Weg auch in die Produktfraktionen und muss aus diesen aufwändig abgetrennt werden [Hinz, Diss]. Darüber hinaus sind die Restchlorgehalte in den Produktfraktionen noch zu hoch für weitere Verwendungen [Pohlmann, Diss]. Eine weitere Reduzierung des Chlorgehalts mit Natrium in der Dampfphase [Porath, Diplom/ Schädel, Diss/ Patent, 1991] oder in der flüssigen Phase (Degussa-Verfahren) lässt sich zwar durchführen, ist aber sehr aufwendig und birgt einige Risiken in sich.

Pohlmann konstruierte einen Vorenthalogenierungsrohreaktor für Altkunststoffgemische mit PVC-Anteil [Pohlmann, Diss], der zwar eine weitestgehende Enthalogenie (bis zu 86%) des Edukts ermöglichte, aber für den technischen Einsatz aus Sicherheitsgründen nicht geeignet war. Außerdem waren die Temperaturen mit 400°C und Verweilzeiten um ca. 1 h sehr groß.

3.6 Verfahren der degradativen Extrusion

Das Verfahren der degradativen Extrusion benutzt ein Doppelschnecken-Extruder-System zur Enthalogenie von PVC-haltigem Kunststoffmüll bzw. von PVC-Produkten. Abbildung 3.6-1 verschafft einen Überblick über das Verfahren.

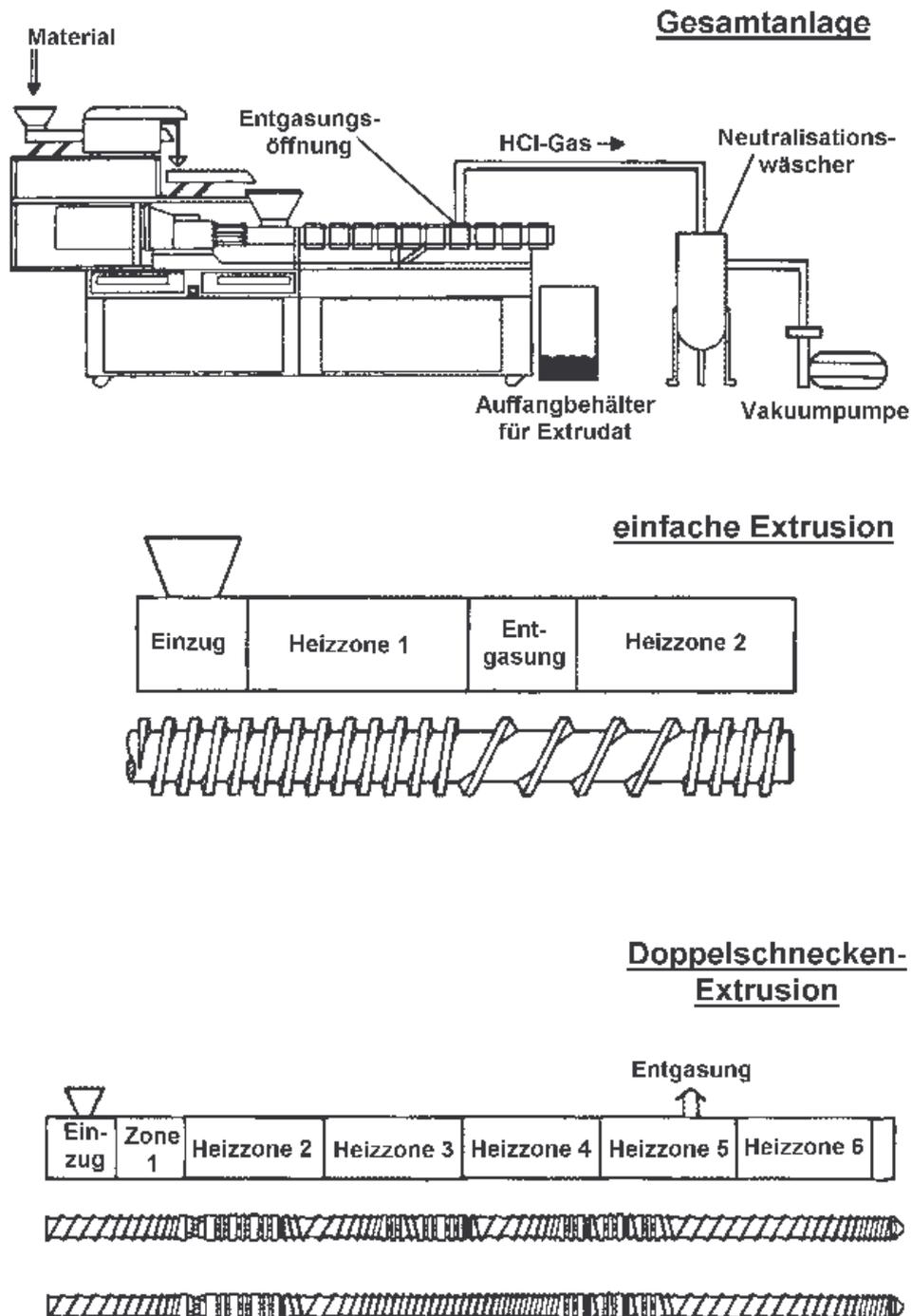


Abb.3.6-1 – Verfahren der degradativen Extrusion nach [Lackner, Diss]

Das Verfahren arbeitet bei 330 bis 340°C, bei einer Verweilzeit von ca. 30 min. und erreicht Dechlorierungsraten von 95 bis 99% [Isobe, 1999/ Angw. 1995]. Die verfahrenstechnische Schwierigkeit bei der Dehalogenierung von gemischten Kunststoffabfällen mit einem gewissen PVC-Anteil liegt darin, dass der entstehende gasförmige Chlorwasserstoff nicht schnell genug aus der polymeren Schmelze entweichen kann. Durch die kurzen Diffusionswege in den Entgasungszonen des Doppelschneckenextruders wird diese Schwierigkeit gelöst. Der so gewonnene Chlorwasserstoff kann in Wasser absorbiert werden. Die so gewonnene Rohsalzsäure ist nach Aufarbeitung wieder einsetzbar. Die rohstoffliche Verwertung des enthalogenierten Schmelzkuchens ist denkbar, wurde bisher aber nicht untersucht und ist Gegenstand der vorliegenden Arbeit.

Eine andere Möglichkeit ist, die Salzsäure im Oxichlorierungsverfahren zusammen mit Ethen und Sauerstoff zu Vinylchlorid und letztendlich zu PVC umzusetzen.

Auch verschmutzte und mit kleineren Metallstücken, z.B. Aluminium, verunreinigte Abfälle sind einsetzbar.

3.7 Recyclingkonzept für gemischte und sortenreine Kunststoffabfälle

Das bisherige Konzept zum rohstofflichen Recycling von Kunststoffabfällen beschäftigte sich mit weitestgehend PVC-freien Kunststoffabfällen. Diese Arbeit integriert PVC-Abfälle in das Gesamtkonzept durch Einführung der degradativen Extrusion. Gleichzeitig wird auch die letzte Lücke im Konzept geschlossen, die nach bisherigen Arbeiten (s.Tab.3.5-1) noch offen stand. Es galt optimale Versuchsparameter zu ermitteln, um hohe Ausbeuten an aliphatischen Ölen zu erhalten.

Abbildung 3.7-1 verschafft einen Überblick über das Verfahrenskonzept.

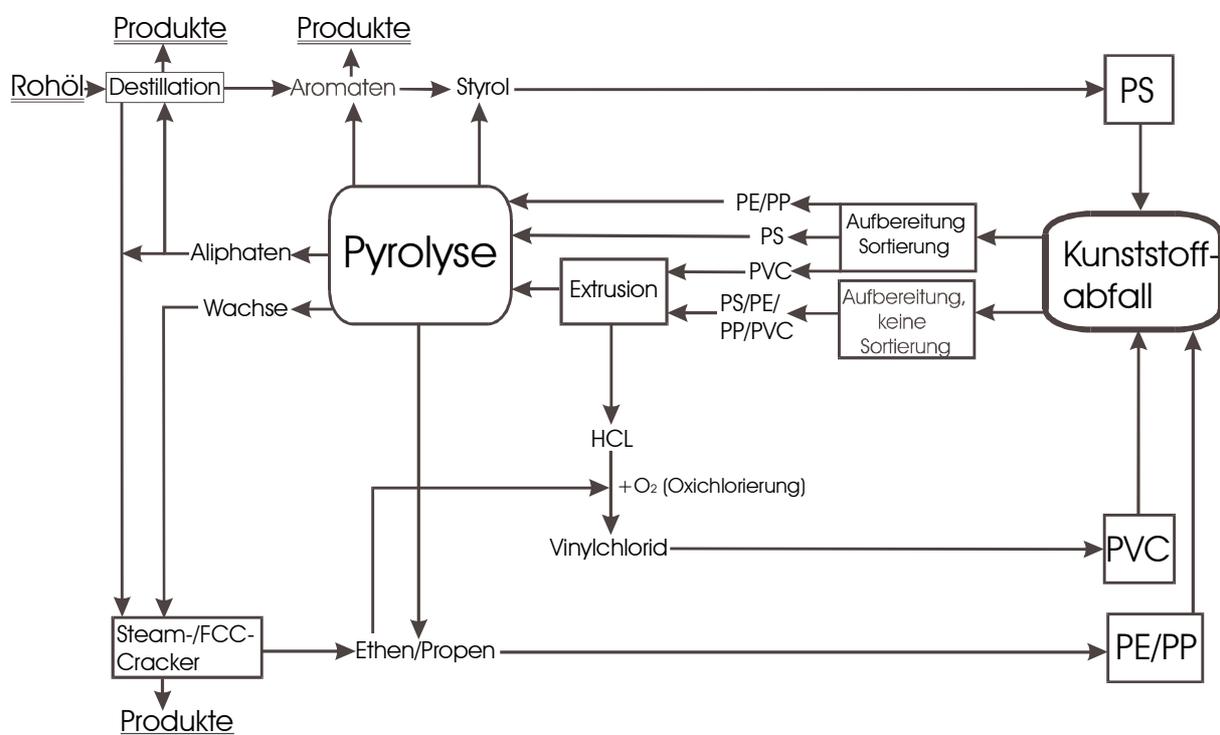


Abb.3.7-1 – Gesamtkonzept zum rohstofflichen Recycling von gemischten und sortenreinen Kunststoffabfällen (inkl. PVC) mittels Pyrolyse nach dem Hamburger Verfahren

Je nach Abfallart ist eine mehr oder weniger aufwendige und damit teure Aufarbeitung und Sortierung nötig. Auch eine nur grobe Aufbereitung (grobe Wäsche, Zerkleinerung bzw. Agglomeration) ohne Sortierung ist möglich. Allenfalls in größerem Umfang vorhandene Metalle sind abzutrennen, um auch diese einer Wiederverwertung zuzuführen. Kleinste Metallstücke, insbesondere Weichmetalle wie z.B. Aluminium, stören auch im Extruder nicht. Die Fraktion der aliphatischen Öle ist in zweierlei Hinsicht interessant. Zum einen hat sie gegenüber den Wachsfractionen den Vorteil, dass diese direkt in petrochemische Produkte

umgesetzt werden können und zum anderen können auch sie in Steamcrackern eingesetzt werden und geben dabei bessere Ausbeuten an der teuren Monomeren Ethen, Propen und Butadien als beim Einsatz der Wachsfraktionen [EC, 1996/ FhG, 1999] (s. Tabelle 3.7-2). Hinzu kommt, dass die Wachse lediglich als Co-Feed zu fossilem Öl den Crackern zugespeist werden können. In der Mischung mit aliphatischen Ölen, aber auf fossiles Öl verzichtet werden kann.

Tab.3.7-2 – Beispiel für eine Produktverteilung eines Steamcrackers in Abhängigkeit vom Feed [FhG, 1999]

kg Produkt pro t Feedstock	Feedstock		
	Naphtha	Gasöl	leichte Kohlenwasserstoffe
Ethen	299	252	568
Propen	174	157	106
C ₄ -Fraktion, davon:	106	108	58
Butan	9	0	13
Butadien	36	51	28
Buten	61	57	8
Rest	0	0	9
Heizöl	36	150	5
Crackbenzin, davon:	237	219	55
Benzol	81	37	23
Toluol	47	30	6
Xylol	5	7	0
Restgas (Methan)	130	101	177
Wasserstoff und Verluste	18	13	31
Summe	1000	1000	1000

3.8 Pyrolyse-Gaschromatographie/Massenspektrometrie

Die Pyrolyse-Gaschromatographie/Massenspektrometrie (Pyrolyse-GC/MS) ist eigentlich ein analytisches Verfahren für Proben, die nicht durch einfache Verdampfung oder durch Desorption aus einer Matrix einer gaschromatographischen Trennung zugeführt werden können. Dies gilt insbesondere für Polymere, Biopolymere, Oligomere usw., deren Untersuchungsmöglichkeiten mittels gängiger Analyseverfahren wie NMR, IR und anderen spektroskopischen Methoden begrenzt sind.

Während spektroskopische Methoden die Probe als Ganzes und zerstörungsfrei analysieren, wird sie bei der Pyrolyse thermisch zersetzt. Grundsätzlich kann dies in einer Inertgasatmosphäre, im Vakuum oder in einer Luft/Sauerstoff-Umgebung unter oxidierenden Bedingungen erfolgen. Die erhaltenen Pyrolyseprodukte werden dann meist online dem Gaschromatographen zugeführt, der die einzelnen Komponenten trennt. Sie werden dann mittels des Trägergases dem Massenspektrometer zugeführt, wo die Substanzen detektiert und analysiert werden. Als Ergebnis erhält man den Gesamtionenstrom (Total Ion Count, TIC), der als Chromatogramm des Pyrolysats, dem *Pyrogramm*, ausgegeben wird.

Wichtig ist, thermisch induzierte chemische Reaktionen innerhalb des Pyrolyseguts zu verhindern, um zu aussagekräftigen und reproduzierbaren Ergebnissen zu kommen. Dies wird durch möglichst schnelles Erreichen der Pyrolysetemperatur (temperature rise time, TRT) gewährleistet, die im Bereich von Millisekunden liegt. Anschließend muss das Pyrolysat schnell mit Hilfe des Trägergases auf die Säule gespült werden.

Die Vielfalt der entstehenden Komponenten (bei PE z.B. ca. 300) erfordert den Einsatz von fused-silica-Trennsäulen. Dies wiederum macht den Einsatz nur sehr kleiner Probemengen nötig, die im Bereich von 50 bis 300 µg liegen, bei Proben mit anorganischer Matrix oder Polymeren mit Füllstoffen auch mehr.

An die Homogenität des Pyrolyseguts werden wegen der kleinen Probemengen allerdings sehr hohe Anforderungen gestellt.

Diese kleinen Mengen gewährleisten aber auch die gute Reproduzierbarkeit des Verfahrens, da ein sehr schneller Wärmetransport durch die Probe möglich wird.

Die Aufheizung kann auf verschiedene Arten ausgeführt werden. Man unterscheidet zwischen den Flash- und den Ofenpyrolysatoren [Bruchmann, 1997].

Bei den Flashpyrolysatoren wird die Probe auf einen kalten Probenträger aufgebracht und dieser dann schnell auf die Pyrolysetemperatur aufgeheizt. Hier gibt es zwei gängige Systeme.:

1. Curie-Punkt-Pyrolysator:

Die Hochfrequenz-Pyrolyse nutzt den Effekt ferromagnetischer Legierungen, oberhalb der Curie-Temperatur ihre spontane Magnetisierung zu verlieren und keine weitere Energie aufzunehmen, d.h. die Temperatur wird gehalten, solange das Hochfrequenzfeld aktiviert ist. Da die Curie-Temperatur stoffabhängig ist, kann durch Auswechseln des Materials bei einer anderen Temperatur gearbeitet werden. Vorteil dieses Verfahrens ist, die Möglichkeit der *Sequentiellen Pyrolyse* zum Erhalt kinetischer Daten.

Nachteile dieses Verfahrens sind:

- relativ schwierige Probenaufgabe gerade bei pulvrigen, trockenen Proben,
- nicht frei wählbare Pyrolysetemperatur, da diese an die verwendete Legierung gebunden ist und nicht für jede gewünschte Temperatur auch eine entsprechende Legierung vorhanden ist,
- eventuelle katalytische Effekte durch die nicht völlig inerte Oberfläche und
- Copolymere mit thermisch reaktiven funktionellen Gruppen (z.B. freie HO-, H₂N-, oder HOOC-Gruppen) sind wegen eines katalytischen Effekts nicht zugänglich [Hübschmann, 1996].

2. Filament- oder Folien-Pyrolysator:

Bei diesem Verfahren wird die Probe auf eine dünne Platinfolie aufgebracht und diese mit einem elektrischen Strom innerhalb von Millisekunden auf frei wählbare Temperaturen bis 1400°C (Schmelzpunkt von Platin) gebracht [Bruchmann, 1997/ Andersson, 1979]. Nachteil dieses Verfahrens ist die komplizierte Probenaufbringung gerade bei Stäuben, feinen Pulvern und pastösen Massen, deren Handhabung spezielle Techniken erfordert [Almén, 1993]. Vorteile dieses Systems sind:

- Über die Widerstandsmessung der Platinfolie ist es möglich ein Temperatur/Zeit-Profil (*temperature time profile*, TTP) der Pyrolyse aufzuzeichnen. Dies erlaubt Rückschlüsse auf kinetische Daten sowie eine Kalibrierung der Pyrolysetemperatur [Mundy, 1993].
- Die Methoden der

- § *Sequentiellen Pyrolyse*: mehrfache Pyrolyse derselben Probe, bei sehr kurzen Pyrolysezeiten von meist 100 ms, bei der die Temperatur konstant bleibt und der
- § *Fraktionierten Pyrolyse*: mehrfache Pyrolyse derselben Probe bei unterschiedlichen Temperaturen, über die kinetische Daten gewonnen werden können,
- sind zugänglich.

3. Ofenpyrolysator:

Bei den Ofenpyrolysatoren wird die Probe in einen Glas- oder Platintiegel eingewogen und fällt bei senkrechter Probenzuführung der Schwerkraft folgend in die permanent heiße Ofenzone [Bed, 1997], wo die Probe augenblicklich pyrolysiert wird. Die Zeit, welche die Probe benötigt, um die Pyrolysetemperatur zu erreichen, wird von der Wärmekapazität des Probengefäßes und der Konstruktion des Ofens bestimmt, liegt aber in jedem Fall im Bereich von Millisekunden. Vorteile dieses Verfahrens sind die relativ einfache Probenvorbereitung und die frei wählbaren Temperaturen bis 800°C. Nachteile sind, dass die Verfahren der *Sequentiellen* und *Fraktionierten* Pyrolyse nicht angewendet werden können.

4. Aufgabenstellung

Primäres Ziel dieser Arbeit war es, eine bestehende Lücke im rohstofflichen Recyclingkonzept von gemischten Altkunststoffen nach dem Hamburger Wirbelschichtverfahren (s.Kap.3.5) zu schließen. Bisherige Arbeiten beschäftigten sich mit der Optimierung der Produktfraktionen BTX-Aromaten, der Monomeren Ethen, Propen und Styrol sowie von Wachsen zum Einsatz in Steam- und FC-Crackern (s. Kap.3.7). Die Optimierung der Produktfraktion der aliphatischen Öle (C_5 bis C_{20}) stand noch aus. Diese Fraktion ist zum einen interessant für den direkten Einsatz in petrochemischen Veredelungsprozessen und zum anderen für den Einsatz in Crackern, da hier höhere Ausbeuten an den wertvollen Monomeren Ethen, Propen und Butadien zu erwarten sind, als beim Einsatz von niedrig- und hochsiedenden Wachsen. Bei gleichzeitiger Förderung in Steam- bzw. FC-Cracker mit niedrig- bzw. hochsiedenden Wachsen könnte außerdem komplett auf den Einsatz von frischem Öl verzichtet werden, denn die Wachse eignen sich nur als Co-Feed zusammen mit frischem Öl als Einsatzstoff in Crackern.

Darüber hinaus sollte auch, vor dem Hintergrund der aktuellen Gesetzgebung auf nationaler sowie EU-weiter Ebene (s. Kap.3.2), der bisher mit der Wirbelschichtpyrolyse nur bedingt kompatible wichtige Massenkunststoff PVC voll in das Konzept (s.Kap.3.7) integriert werden, um selbst aus hoch PVC-haltigen Kunststoffabfällen brauchbare Chemierohstoffe zurückzugewinnen. Es galt die Chlorkonzentrationen in den Produktfraktionen so weit zu reduzieren, dass eine Weiterverarbeitung in der petrochemischen Industrie möglich ist.

Hierzu wurde der Ansatz der Vorenthalogenierung über die Methode der degradativen Extrusion gewählt (s. Kap.3.6). In internationaler Zusammenarbeit mit Herrn *Kohei Isobe* (Senior Researcher, The Industrial Research Institute of Niigata Prefecture (Japan)) sollte untersucht werden, wie sich die degradative Extrusion in das Konzept der Wirbelschichtpyrolyse einbetten lässt.

Es sollte ermittelt werden, wie sich ein derartiges dehydrochloriertes Polymergebisch in der Pyrolyse verhält.

Für die Optimierung der Prozessparameter Temperatur und Verweilzeit sollte die Methode der Pyrolyse-Gaschromatographie/Massenspektrometrie angewendet werden. Es sollte untersucht werden, ob optimierte Prozessparameter für die Zielfraktion nach dem in Hamburg entwickeltem Wirbelschichtverfahren mit Hilfe dieser eigentlich analytischen Methode überhaupt erhalten werden können und wo die Grenzen der Vorhersagekraft liegen. Dabei konnte auf erste Hinweise, die in einer früheren Arbeit gefunden wurden, für eine diesbezügliche Vorhersagekraft aufgebaut werden [AK, Diplom].

Falls auf diese Weise optimale Prozessparameter gefunden werden könnten, wären Versuchszeiten an Wirbelschichtanlagen drastisch reduzierbar.

Außerdem sollten die Recyclingmöglichkeiten mittels des Hamburger Wirbelschichtverfahrens für neuere Polyolefincyclocopolymere, die durch Metallocen-Katalyse hergestellt wurden, abgeschätzt werden.

Insbesondere sollte überprüft werden, ob das eingesetzte Norbornen zurückgewonnen wird bzw. ob andere cyclische Verbindungen erhalten werden.

5. Pyrolyse eines extrudierten PVC-haltigen Polyolefin-gemisches

5.1 Beschreibung des Pyrolyse-GC/MS-Systems

5.1.1 Der Pyrolyзатор PYR-4A

Bei dem verwendeten Pyrolyзатор **PYR-4A** (Abb.5.1.1-3) handelt es sich um einen durch einen Infrarot-Laser beheizten Ofenpyrolyзатор mit senkrechter Probenzuführung der Firma *Shimadzu*. Der Pyrolyзатор ist als Zusatzausrüstung für das Benchtop-GC/MS-System **GC17A/QP5000** konzipiert.

Die Pyrolysetemperatur lässt sich bis 800°C auf $\pm 1^\circ\text{C}$ genau einregeln.

Die Temperaturmessung erfolgt mittels eines im Pyrolyseofen fest integrierten Thermoelements. Eine Kalibrierung wurde einmal vierteljährlich mit der entsprechenden Zusatzausrüstung vorgenommen.

Der Probenhalter (Abb.5.1.1-1, rechts im Bild) ist dem Prinzip der Haltevorrichtung eines Bohrfutters nachempfunden. Er dient dazu, den Platintiegel (Abb.5.1.1-1, links im Bild), in den die Probe eingebracht wird, bis zur Auslösung festzuhalten.

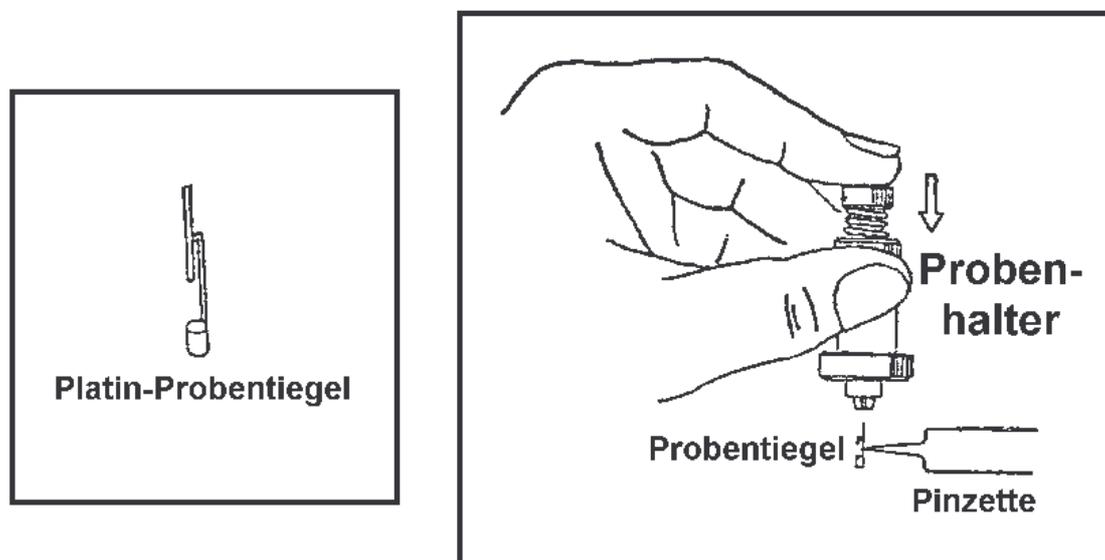


Abb.5.1.1-1 – Probengefäß und –halter [Bed, 1997]

Die Aufgabeneinheit ist der Belastbarkeit des GC/MS-Systems angepasst und für Probenmengen im μg -Maßstab ausgelegt.

Es besteht auch die Möglichkeit, den Probenhalter durch ein selbst konzipiertes und von *Pagel* gebautes Injektionssystem auszutauschen, so dass auch flüssige Proben eingesetzt

werden können, die mittels einer entsprechend langen Nadel direkt in den heißen Pyrolyseofen injiziert werden können.

Die Verbindung zwischen Probenaufgabeeinheit und dem Pyrolyseofen wird durch zwei bis zur GC-Säule reichende Insertliner aus Quarzglas hergestellt. In der Mitte des Ofens ist der erste Liner verengt, so dass der Tiegel immer nur bis zu einer bestimmten Stelle, genau in die Mitte des Ofens, fällt.

Nach beendeter Pyrolyse wird der Tiegel mit einer Angel geborgen (Abb.5.1.1-2).

Die beiden Liner sind gegenüber der Umgebung entsprechend abgedichtet, so dass keine Luft ins Pyrolysesystem eindringen kann und dass das Pyrolysegas nicht mit einer eventuell katalytisch wirkenden Metalloberfläche in Berührung kommt.

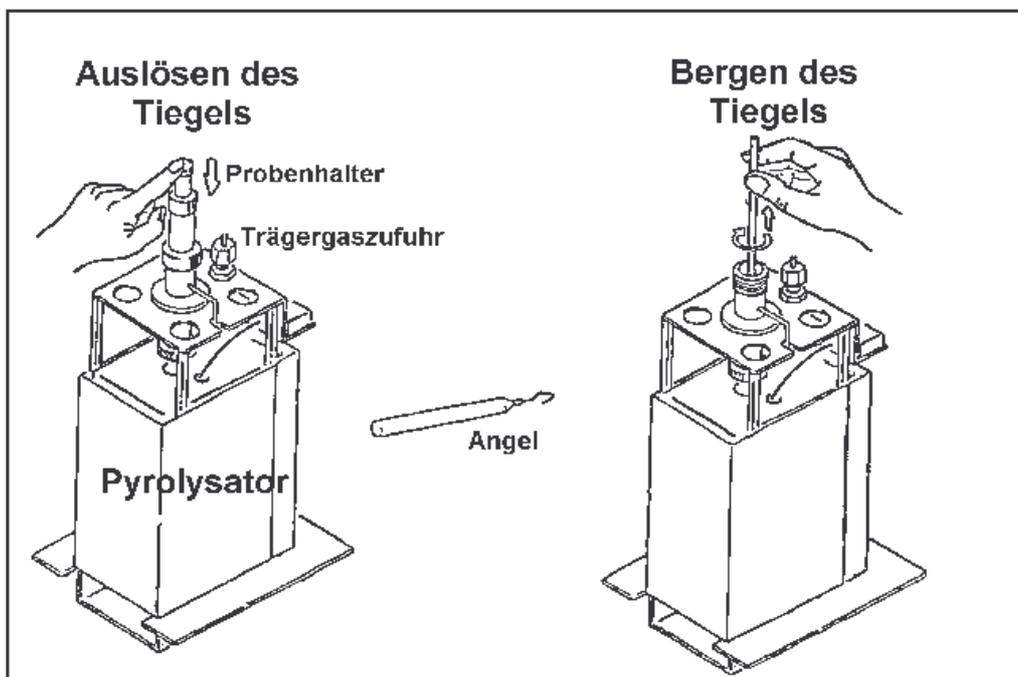


Abb.5.1.1-2 – Gesamtansicht des Pyrolysators und Gebrauch der Angel
[Bed, 1997]

Dem Pyrolyseofen nachgeschaltet sind zwei separate Heizzonen (AUX 1, 2), die rechnergesteuert über die Software Class5K[®], die auch die Steuerung des GC/MS übernimmt, angesprochen werden.

Die Heizzonen dienen dazu, dass das Pyrolysegas ohne Kondensationsverluste mit Hilfe des Trägergases auf die Trennsäule gespült wird. Darüber hinaus kann man durch geschickte Temperatúrauswahl erreichen, dass sehr hochsiedende Komponenten, die auf der Säule nicht mehr getrennt werden können, zurückgehalten werden, ohne die Säule und die Splitleitung zu

verstopfen.

Des Weiteren werden besonders hochsiedende Rückstände sowie Ruß und mitgerissene Füllstoffe durch zwei Pfropfen Quarzglaswolle, die zum einen im unteren Ende des ersten Liners und zum anderen im oberen Ende des zweiten Liners platziert werden, zurückgehalten. Solche Verunreinigungen verbleiben ansonsten meist am Säulenbeginn und führen durch langsames, unkontrolliertes Abeluieren zum Auftreten von unerwünschten „Geisterpeaks“ und verfälschen die Messergebnisse.

Durch einen Splitausgang ist es möglich, auf unterschiedliche Probemengen zu reagieren und den Pyrolysegasstrom soweit auszudünnen, dass die Trennsäule und der MS-Detektor nicht überlastet werden.

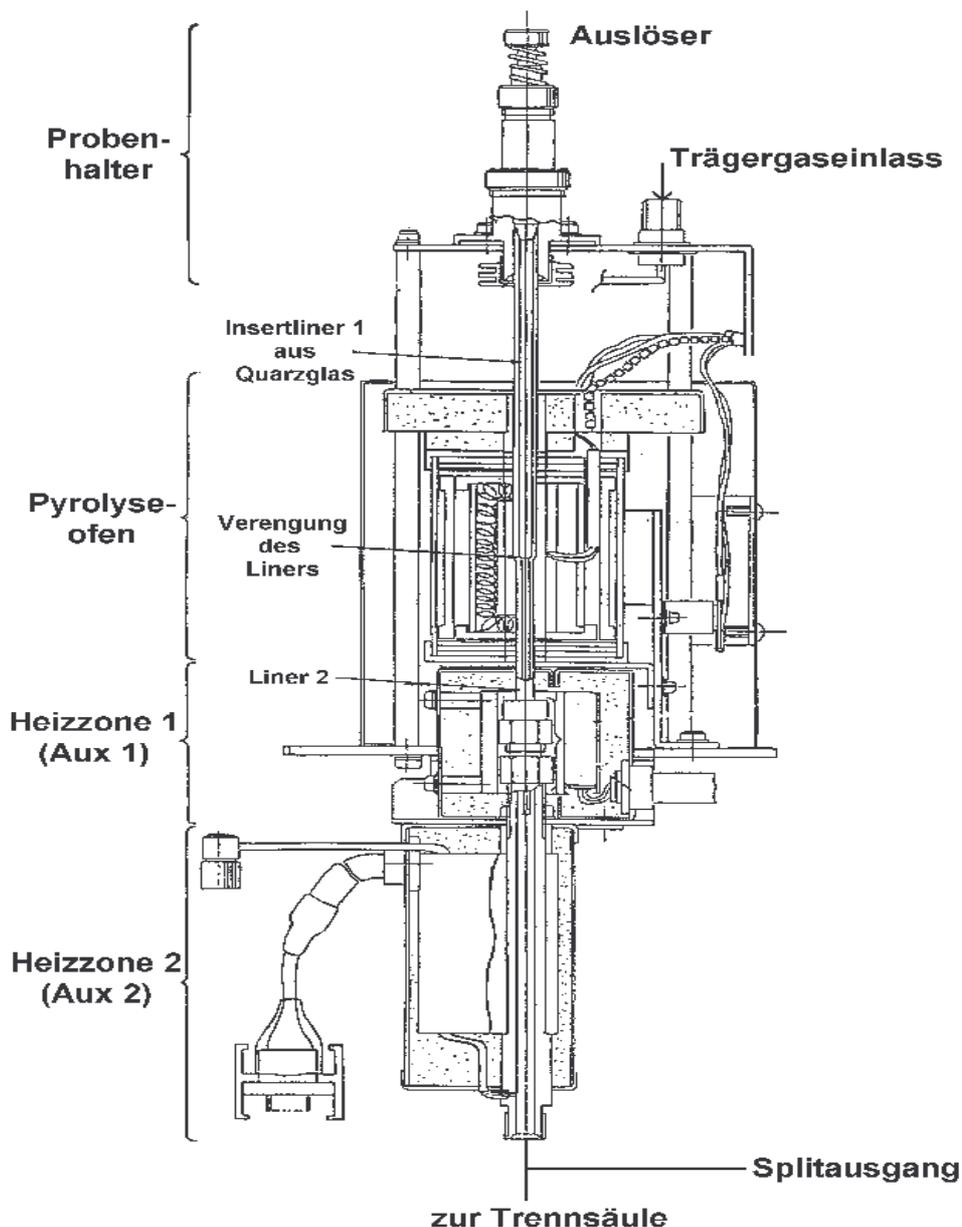


Abb.5.1.1-3 - Detailzeichnung des Pyrolysators [Bed, 1997]

5.1.2 Das GC/MS-System GC17A/QP5000

Beim benutzten GC/MS-System handelt es sich um ein Quadrupol-Benchtop-GC/MS-System mit Elektronenstoßionisation (EI).

Neben der Einstellung eines GC-Temperaturprogramms können auch Druckprogramme programmiert werden, die mit Hilfe des eingebauten *Flow-Controllers* eingehalten werden. Dies erlaubt gerade bei der Pyrolyse von Polymeren, die Analysenzeiten in Maßen zu halten, wie später noch erläutert wird (s. Kap.7.1).

Das Vakuumsystem besteht aus einer Drehschiebervakuumpumpe der Marke **RD4** der Firma *Vakuubrand* mit einer Saugleistung von 50 l/min, die ein Vorvakuum von $1,0 \cdot 10^0$ Pa liefert und einer keramikgelagerten Turbomolekularpumpe mit 151 l/s, die ein Vakuum von $2 \cdot 10^{-3}$ Pa herstellt.

Gerätespezifikation:

A. Leistungsmerkmale:

- Massenbereich: $m/z = 10-700$
- Auflösung: $R = 2000$ (bei 50% Tal-Definition)
- Maximale Scangeschwindigkeit: 6000 amu/s; amu: atomare Masseneinheit

B. Gaschromatograph:

- Ofentemperatur: max. 450°C
- Temperaturprogramm: max. 100°C/min

C. GC/MS-Interface:

- Typ: Kapillarsäulendirektinterface
- Temperatur: bis 350°C heizbar

D. Ionenquelle:

- Ionisationsmethode: EI
- Filament: Doppelfilament mit automatischer Umschaltung
- Elektronenspannung: 70 eV
- Emissionsstrom: 60 μ A

E. Trägergas: Helium 5.0

5.2 Die Pyrolyseanlagen

Für die Versuche an den Pyrolyseanlagen wurden die Laborwirbelschichtanlage 1 (LWS 1) und die Laborwirbelschichtanlage 4 (LWS 4) benutzt.

5.2.1 Die Laborwirbelschichtanlage 1 (LWS 1)

Die benutzte Version der LWS 1 wurde größtenteils so von *Greve* entworfen und aufgebaut [Greve, Diss]. Ein Fließschema wird in Abbildung 5.2.1-1 gezeigt.

Das Herzstück der Anlage, der Reaktor, besteht aus einem senkrechten Edelstahlrohr (Länge: 537 mm, Innendurchmesser: 52,3 mm, Wandstärke: 4 mm).

Der Wirbelboden, ein poröser Sintermetallboden der Dicke 10 mm, wird von unten in den Reaktor eingesetzt. Er befindet sich 52 mm über der unteren Reaktoröffnung.

30 mm über dem Wirbelboden mündet die schnelldrehende Eintragschnecke in den Reaktor. Sie befördert das Eintragsmaterial in den Reaktor.

Oberhalb der Eintragschnecke befinden sich Dosierschnecke und Vorratsbehälter für das Eintragsgut.

Die Anlage ist für Durchsätze bis 100 g/h organischen Materials ausgelegt.

Beheizt wird der Reaktor bis zu einer Höhe von 300 mm durch zwei Heizschalen mit Keramikisolierung. Sie können mit einer Leistung von maximal 1,5 kW betrieben werden.

Vor dem Reaktor befindet sich die Wirbelgasvorwärmung, ein mit Heizschalen beheiztes Stahlrohr. Die maximale Heizleistung beträgt 1,8 kW.

Oben schließt sich die Abscheidungsanlage an den Reaktor an.

Die Abscheidungsanlage bestand aus einem Zyklon, einem wassergekühlten Edelstahl-Kühler (VA-Kühler), zwei mit Ethanol betriebenen Intensivkühlern und einem Elektrofilter.

Der installierte Kompressor wurde so geschaltet, dass das Pyrolysegas zur Fluidisierung der Wirbelschicht in den Reaktor gepresst wurde (Kreisgasführung). Überschussgas wurde über eine Gasuhr und eine mit Wasser befüllte Gaswaschflasche, die als Rückschlagventil fungierte, in die Fackelleitung gedrückt und in der Fackel verbrannt.

Thermoelemente und Druckaufnehmer befinden sich an verschiedenen Stellen der Anlage.

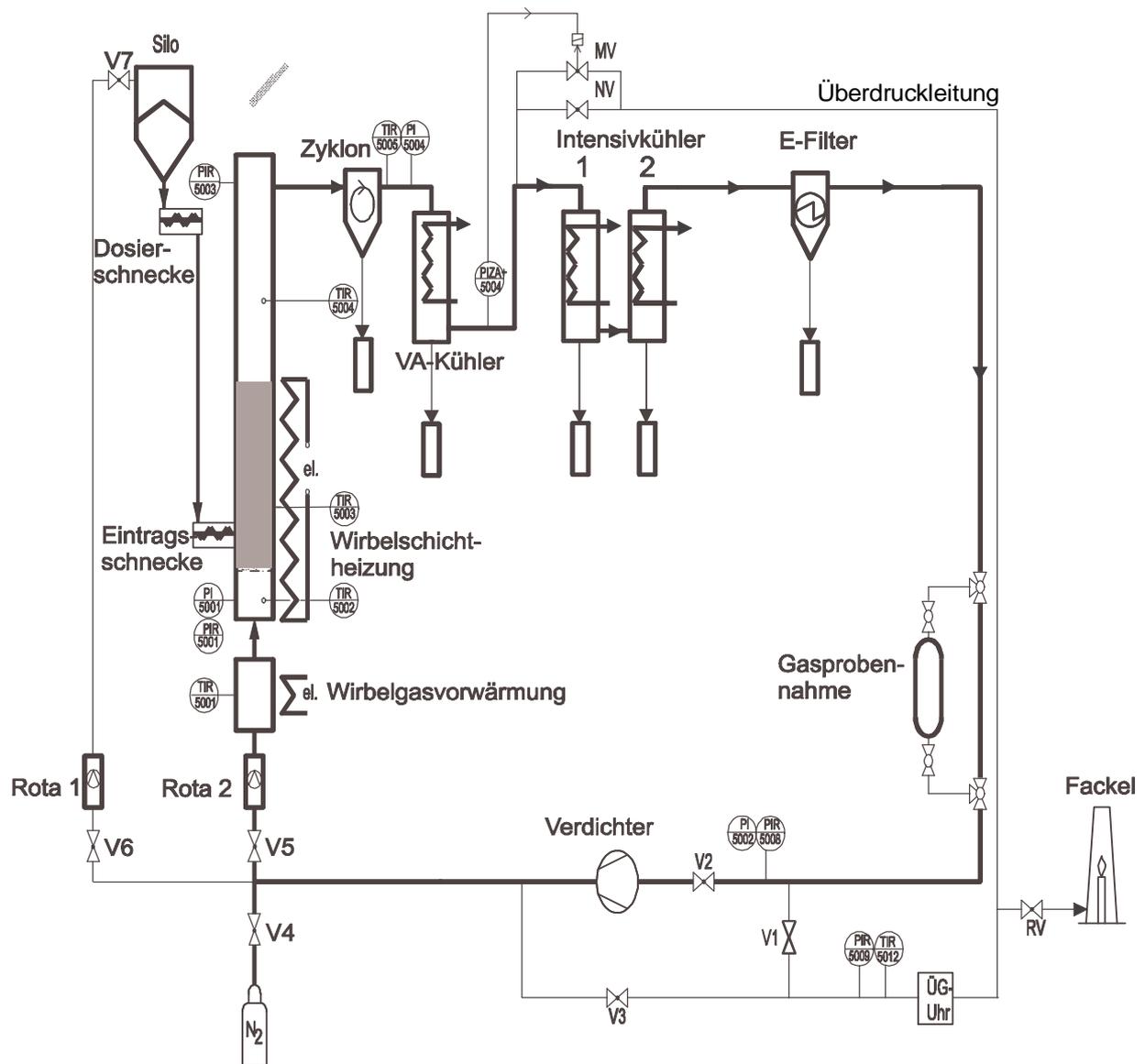


Abb.5.2.1-1 - Laborwirbelschichtenanlage 1 (LWS 1)

VA-Kühler: mit Wasser betriebener Edelstahlkühler

Intensivkühler: mit Ethanol betriebener Kühler

E-Filter: elektrostatischer Filter

V: Ventil

MV: Magnetventil

NV: Nadelventil

RV: Rückschlagventil

Rota: Rotameter

TIR, PIR: Temperatur- bzw. Druckaufnehmer

ÜG-Uhr: Überschussgasuhr

5.2.2 Die Laborwirbelschichtanlage 4 (LWS 4)

Herzstück auch dieser Laborwirbelschichtanlage ist der Reaktor aus Edelstahl (Werkstoffnr. 1.4841). Dieser zeichnet sich durch eine besonders geringe Neigung zur Aufkohlung aus, was einer Versprödung durch Einlagerung von Kohlenstoff entgegenwirkt. Das Reaktorrohr ist 1220 mm lang, hat einen Innendurchmesser von 130 mm und eine Wandstärke von 4 mm. Der Reaktorboden besteht aus einem Hakenboden, d.h. die Wirbelschicht wird „invers“ angeströmt. Dieser Boden ist auf ein 600 mm langes Rohr aufgeschweißt. Diese Konstruktion wird von unten in das Wirbelschichtrohr eingesetzt und mit einem Flansch befestigt.

Oberhalb des Wirbelschichtrohrs schließt sich ein weiteres Rohr an, das einen erweiterten Querschnitt besitzt. Diese dient als Beruhigungszone (Freeboard). Es hat eine Länge von 530 mm und einen Innendurchmesser von 165 mm.

Die Wirbelschichthöhe kann mittels eines Überlaufrohrs auf 425 mm begrenzt werden. Wird der Überlauf nicht benötigt, kann er dichtgeflanscht werden.

Die LWS 4 ist für Durchsätze bis 3 kg/h organischen Materials ausgelegt.

Für die Beheizung des Wirbelschichtreaktors stehen elektrisch betriebene halbschalenförmige Heizelemente zur Verfügung. Jeweils zwei dieser Elemente werden zu einem rohrförmigen Heizkörper kombiniert und dienen zur Wirbelgasvorwärmung und zur Wirbelschichtbeheizung. Die Heizleistung beträgt jeweils 1,9 kW.

Als Eintragsvorrichtungen stehen sowohl ein Extruder als auch ein Schneckeneintrag zur Verfügung. Über das Rotameter 1 kann der Wirbelgasstrom eingeregelt werden. Die Rotameter 2 und 3 dienen dazu, einen Seitengasstrom durch das Silo bzw. die Eintragsschnecke zu leiten, um zu verhindern, das Pyrolysegase in das Eintragsystem gelangen und die Förderung des Eintragsmaterials zu verbessern.

Am Kopf des Reaktors verlassen die heißen Pyrolysegase den Reaktor und durchlaufen die Abscheidervorrichtungen. Zunächst scheiden sich im von außen beheizten Zyklon mitgerissene Feststoffpartikel ab, die aus Ruß und eventuell im Einsatzmaterial enthaltene Füllstoffe bestehen können. Dann folgt ein wassergekühlter Edelstahl-Kühler, ein Prallabscheider und ein Heiß-Elektrofilter zur Abscheidung der höher kondensierenden Kohlenwasserstoffe. Leicht siedende Öle werden in den zwei folgenden mit Ethanol betriebenen Intensivkühlern bei -25°C abgeschieden.

Um Aerosoltröpfchen vollständig abzuscheiden ist noch ein Elektrofilter nachgeschaltet.

Das Gas durchströmt zur Bilanzierung eine Gasuhr und wird mit Hilfe eines Verdichters aus der Anlage in die Fackelleitung gepresst. In der Fackel schließlich erfolgt die Verbrennung der Gase.

Über Kugelhahn 6 können jederzeit Gasproben aus der Fackelleitung entnommen werden.

Ferner besteht die Möglichkeit durch Öffnen der Kugelhähne 4 und 5 bei gleichzeitigem Schließen des Kugelhahns 3, den Gasstrom durch eine Mariottsche Flasche zu leiten. Die Flasche ist mit destilliertem Wasser gefüllt und dient, zwecks Bilanzierung, zur Absorption von HCl aus dem Gasstrom.

Die Anlage kann ebenso wie die LWS 1 in Kreisgasführung betrieben werden und war ursprünglich auch für solche ausgelegt.

In der gesamten Anlage sind mehrere Temperatur- und Druckaufnehmer installiert. Die Messwerte können einerseits über ein fahrbares Prozessleitsystem Contronic S der Firma *Hartmann & Braun* sowie andererseits über eine Messwertaufnehmereinheit, die von *Stockhusen* konstruiert wurde, aufgenommen werden.

Um die beabsichtigten Versuche durchzuführen waren einige Veränderungen an der Anlage nötig.

Zur Anpassung an das Eintragsmaterial musste ein neues, überdruckbeständiges Silo konstruiert werden, das zudem mit einem Rührwerk ausgestattet wurde. Zudem wurde eine Innenbeleuchtung installiert. Es wurde analog zum Silo an der LWS 5 [Koch, Diss] konzipiert und von *Pagel* gebaut.

Für Versuche im N₂-Linienbetrieb mussten Wirbelgaszuführung sowie Seitengaszuführungen neu konstruiert werden.

Zur Chlorbilanzierung im Gasstrom wurde wie oben erwähnt eine Bypassleitung mit Mariottscher Flasche in die Fackelleitung eingebaut, auf die während des Versuchs umgeschaltet werden konnte, um eine Zeitlang den gebildeten Chlorwasserstoff aus dem Gasstrom in destilliertem Wasser zu absorbieren.

Abbildung 5.2.2-1 zeigt den Fließplan der LWS 4 inklusive aller Umbaumaßnahmen.

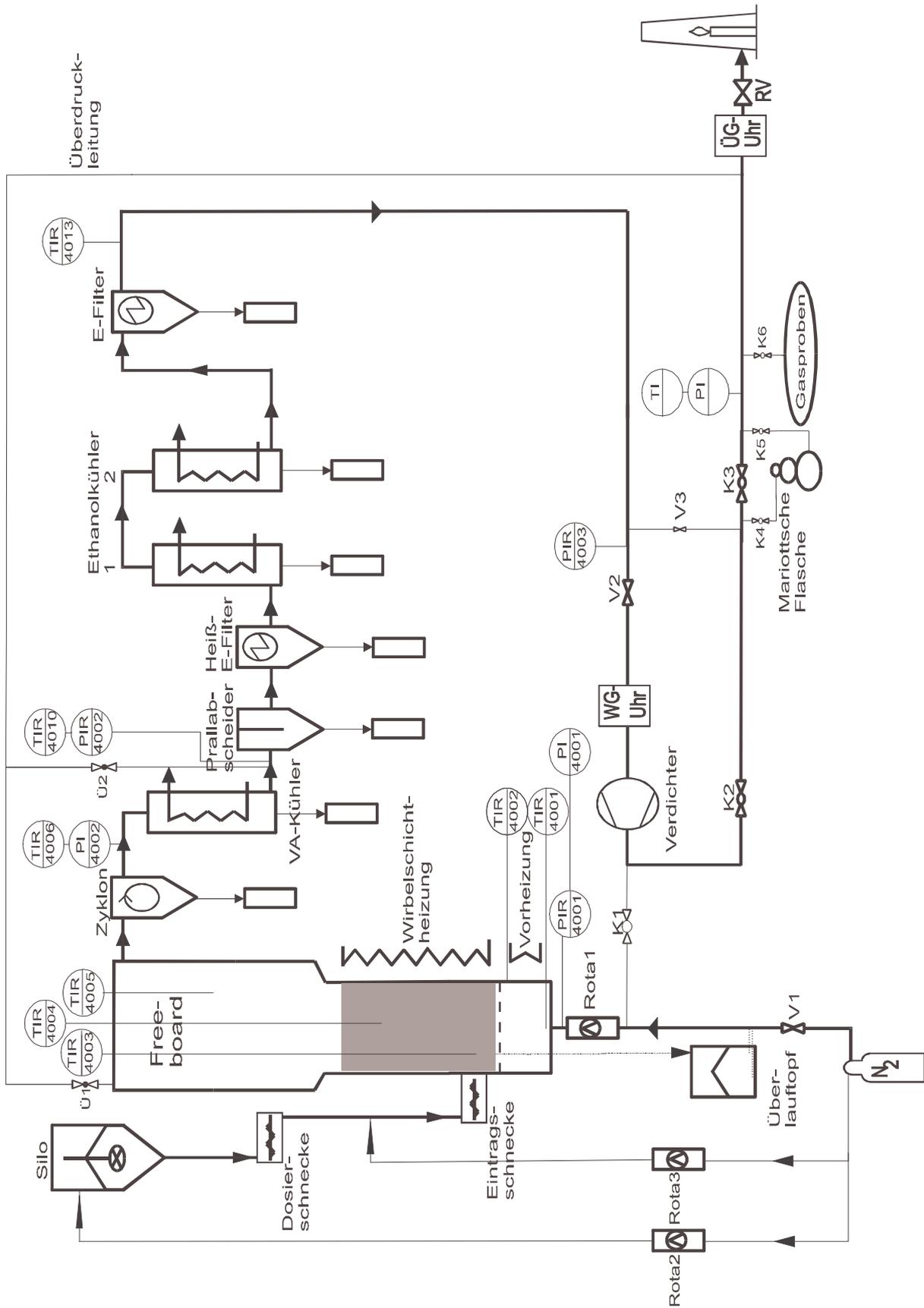


Abb.5.2.2-1 - Laborwirbelschichtenanlage 4 (LWS 4)

5.3 Das Versuchsmaterial

Bei dem verwendeten Eintragsmaterial handelt es sich um ein von Herrn *Kohei Isobe*, Senior Researcher, The Industrial Research Institute of Niigata Prefecture (Japan), zur Verfügung gestelltes Material. Dieses bestand zunächst aus einer Mischung von:

Polyethylen (PE):	45 m%
Polypropylen (PP):	30 m%
Polystyrol (PS):	15 m%
Polyvinylchlorid (PVC):	10 m%

Diese Mischung wurde mit Hilfe des Doppelschneckenextruderverfahrens zur degradativen Extrusion (s.Kap. 5.5.2) bei 310– 315°C in 25 min dehydrochloriert. Es verblieb ein Restchlorgehalt von 0,18 m%, was einem Dechlorierungsgrad von 98,2% entspricht [Isobe, 1999].

Die Zusammenstellung des Materials entspricht damit Mischungen, wie sie auch das DSD liefert. Solche Mischfraktionen fallen aber auch in diversen weiteren Bereichen an (s.Kap.3.2):

Polyolefine (PO):	65-75 m%
Polystyrol (PS):	15 –30 m%
andere Kunststoffe:	5-10 m%
Polyvinylchlorid (PVC):	5-10 m%

Damit ist eine gute Vergleichbarkeit der Ergebnisse mit in der Literatur beschriebenen Experimenten gegeben, die im Rahmen des rohstofflichen Recyclingkonzepts von gemischten Polyolefinen nach dem Hamburger Verfahren durchgeführt wurden [JSK, Diss], [Schlesselmann, Diss], [Simon, Diss], [Kastner, Diss], [Schmidt, Diss], [Predel, Diss].

Der von *Isobe* erhaltene Schmelzkuchen wurde von ihm zunächst in kleine Schnitzel gehobelt. Dieses Material war aber in dieser Form nicht förderbar. Daraufhin wurden die Schnitzel in 3 x 3 mm kleine Stücke zermahlen, mit denen keine Förderprobleme mehr auftraten.

5.4 Kalkzuschlag

Zur Absorption der noch im Eintragsmaterial enthaltenen Chlorreste wurde dem Reaktor kontinuierlich gebrannter Kalk (CaO) zugeführt. Da wegen des geringen Chlor-Restgehalts im Einsatzmaterial nur wenig CaO benutzt werden musste, wurden Probleme wie unter Kap.3.5.1 beschrieben, nicht erwartet.

5.5 Untersuchungen zum Temperatureinfluss

5.5.1 Untersuchungen am Pyrolyse-GC/MS

Um zu untersuchen, bei welcher Temperatur ein Maximum an aliphatischen Ölen gewonnen werden kann, wurden zunächst Pyrolyse-GC/MS-Experimente bei unterschiedlichen Temperaturen und konstanter Verweilzeit von 1,2 s durchgeführt. Es wurden Pyrogramme erhalten, die halbquantitativ ausgewertet wurden, indem die Peakflächen der einzelnen Substanzen integriert und als TIC% (Total Ion Count %) der jeweiligen Komponente des Totalionenstroms angegeben wurden. Eine interne oder externe Kalibrierung erfolgte nicht.

Es sollte geklärt werden, ob allein die relative Änderung der Peakflächen der einzelnen Komponenten bei unterschiedlichen Temperaturen Rückschlüsse auf zu erwartende Ausbeuten bei den entsprechenden Versuchen an Wirbelschichtanlagen geben konnte.

Tabelle 5.5.1-1 zeigt die durchgeführten Experimente und die dazu gehörenden Peakflächen angegeben als TIC%. Abbildung 5.5.1-1 gibt die Ergebnisse graphisch wieder.

Bilanzierung:

- Die gasförmigen Komponenten wurden zusammengefasst, da die einzelnen Substanzen nicht getrennt erhalten werden konnten, wie man in Abb.5.5.1-3 erkennt. Mit steigender Temperatur und zunehmender Gasproduktion wird die chromatographische Trennung immer schlechter. Selbst Kapillarsäulen mit einer dickeren stationären Phase von 1 µm, als der verwendeten von 0,25 µm, brachten keine befriedigenden Ergebnisse. Zur Identifizierung der einzelnen Substanzen wurden die entsprechenden Massenspuren der einzelnen Komponenten unter den Totalionenstrom gelegt. Die Gase umfassen die Stoffe: Methan, Ethan, Ethen, Propan, Propen, CO, CO₂, verschiedene Butene sowie HCl. Wasserstoff konnte unter den Messbedingungen nicht detektiert werden.
- Die aliphatischen Verbindungen wurden identifiziert und in Gruppen entsprechend ihrer Kohlenstoffanzahl zusammengefasst. Die Fraktionen C₅ – C₁₀ und C₁₁ – C₂₀ wurden aufaddiert. Die Substanzgruppe C₅ – C₂₀ entspricht einem Siedebereich von 30°C bis 300°C und repräsentiert die Zielfraktion der aliphatischen Öle.
- Die Substanz 2,4-Dimethylhepten wurde als Trimeres des Propens und charakteristisches Produkt der PP-Pyrolyse einzeln erfasst.
- Die aliphatischen Substanzen mit Kohlenstoffzahlen über 20 wurden nicht mehr einzeln identifiziert sondern zusammengefasst. Es wurde aber kontrolliert, ob noch aromatische

Verbindungen nachzuweisen waren, indem die entsprechenden Massenspuren aromatischer Verbindungen unter den Totalionenstrom gelegt wurden.

Es wurden Komponenten bis C₃₈ detektiert. Die Fraktion C₂₁ bis C₃₈ entspricht cirka einem Siedebereich von 300°C bis 500°C und damit leichtsiedenden Wachsen. Eigentlich umfasst diese Fraktion nur Komponenten bis C₃₇, da die TIC% aber in diesem Bereich so gering waren, wurde die C₃₈-Komponente zu dieser Fraktion hinzugezählt. Alle entstehenden Pyrolyseprodukte über C₃₈, also die hochsiedenden Wachse mit einem Siedepunkt über 500°C konnten nicht erfasst werden, da die verwendete Trennsäule für so hohe Temperaturen nicht ausgelegt war. Es wurde davon ausgegangen, dass diese Fraktion sich bei unterschiedlichen Pyrolysetemperaturen genauso verhält, wie die der leichtsiedenden Wachse und damit bei der Bilanzierung nicht entscheidend ins Gewicht fällt.

- Die aromatischen Verbindungen wurden in BTX-Aromaten (Benzol, Toluol, Xylol) und Styrol sowie in übrige aromatische Verbindungen inklusive Styrololigomere unterteilt.
- Bei der Pyrolyse entstehender Ruß konnte nicht erfasst werden. Die Auswägung der Platintiegel nach dem Pyrolyseexperimenten wurde zwar durchgeführt, erbrachte aber keine reproduzierbaren Ergebnisse. Wahrscheinlich wird der entstehende Ruß vom Trägergas so verwirbelt, dass er aus dem Tiegel entweicht und in der Quarzglaswolle der Liner hängen blieb.

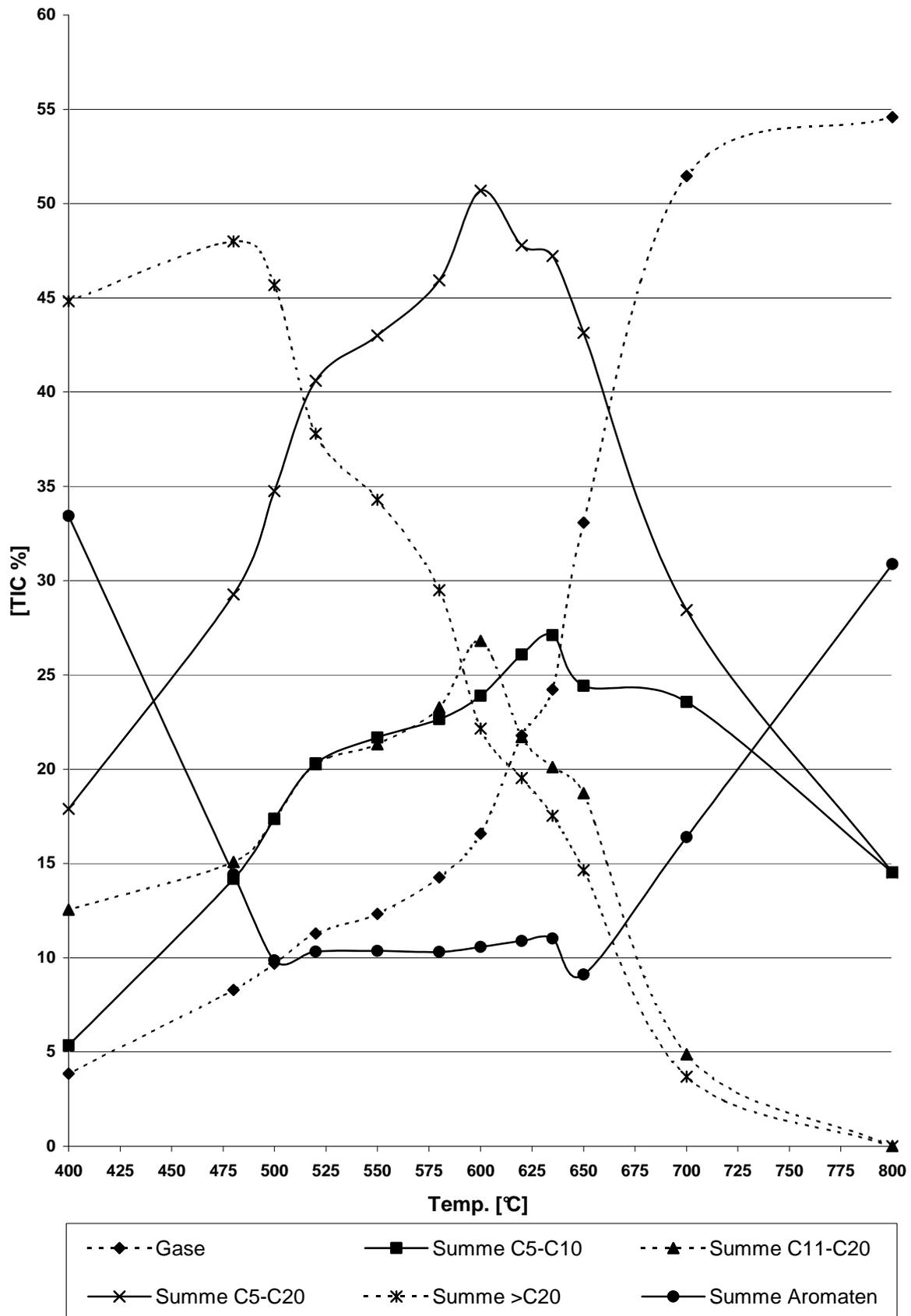


Abb.5.5.1-1 – grafische Darstellung der Ergebnisse zu den Untersuchungen zum Temperatureinfluss mittels Pyrolyse-GC/MS (feste Produkte sowie hochsiedende Wachse wurden nicht erfasst)

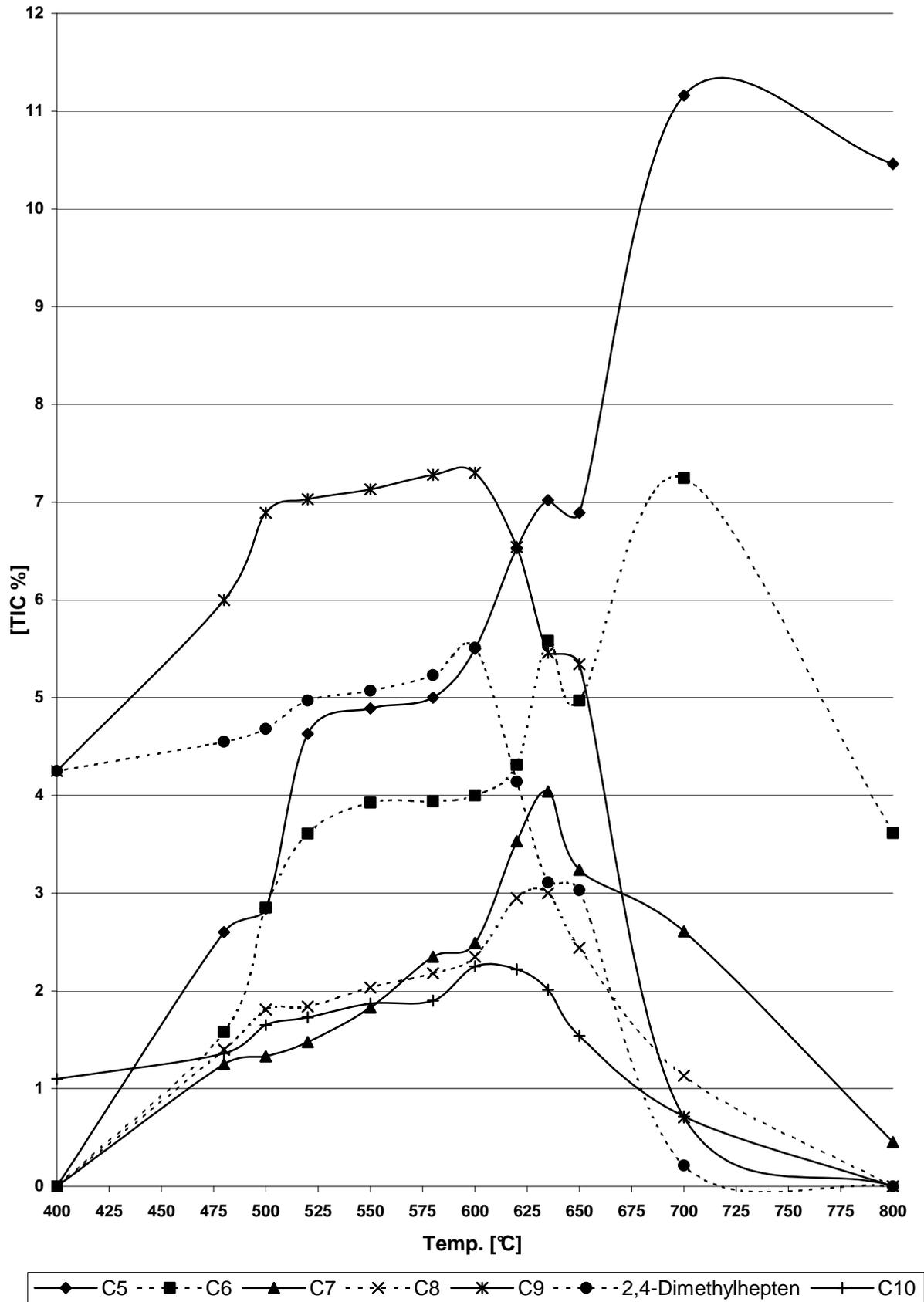


Abb.5.5.1-2a) – Temperatureinfluss auf die Komponenten der einzelnen Fraktionen C₅ bis C₁₀

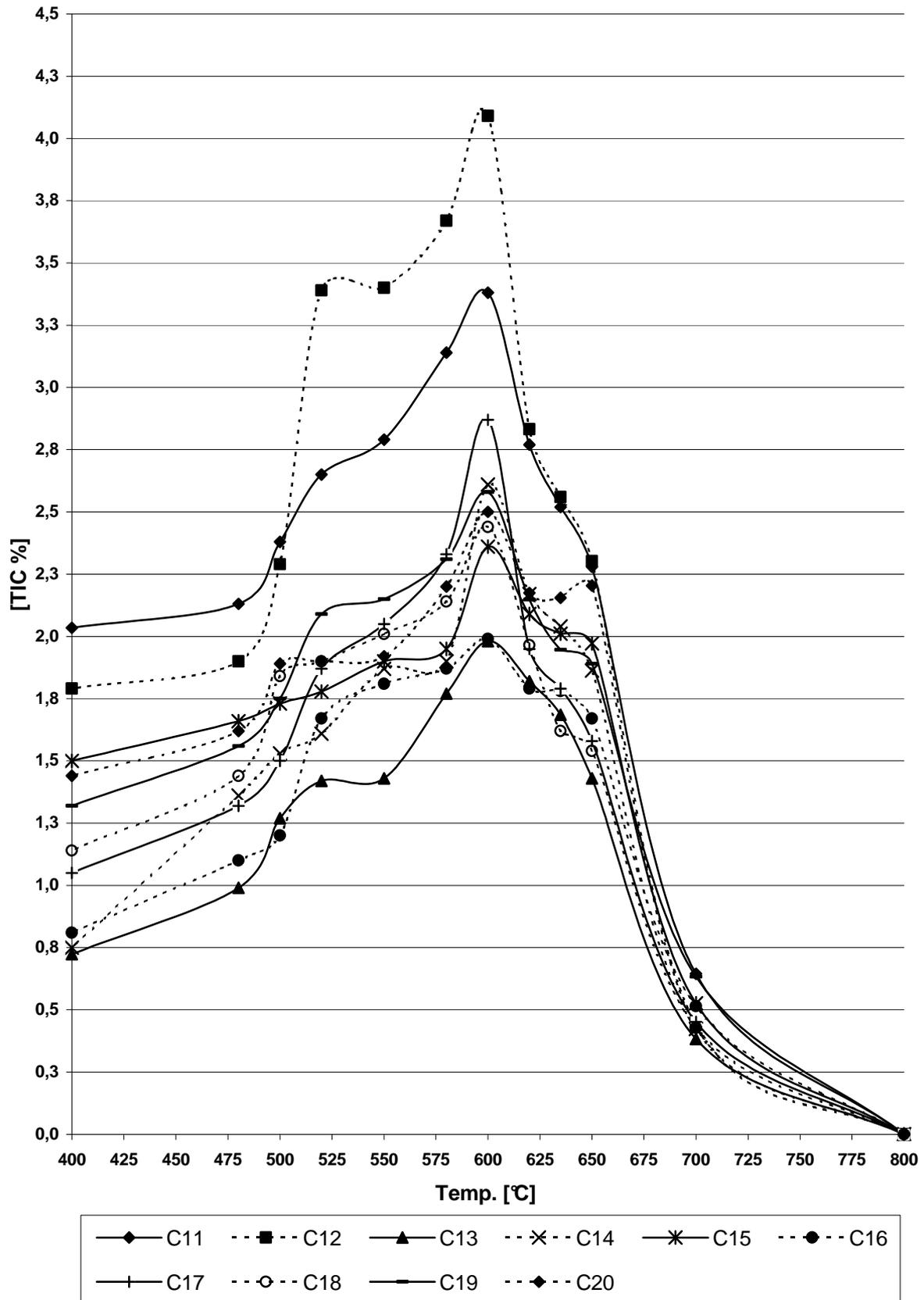


Abb.5.5.1-2b) – Temperatureinfluss auf die Komponenten der einzelnen Fraktionen C₁₁ bis C₂₀

Ergebnisse:

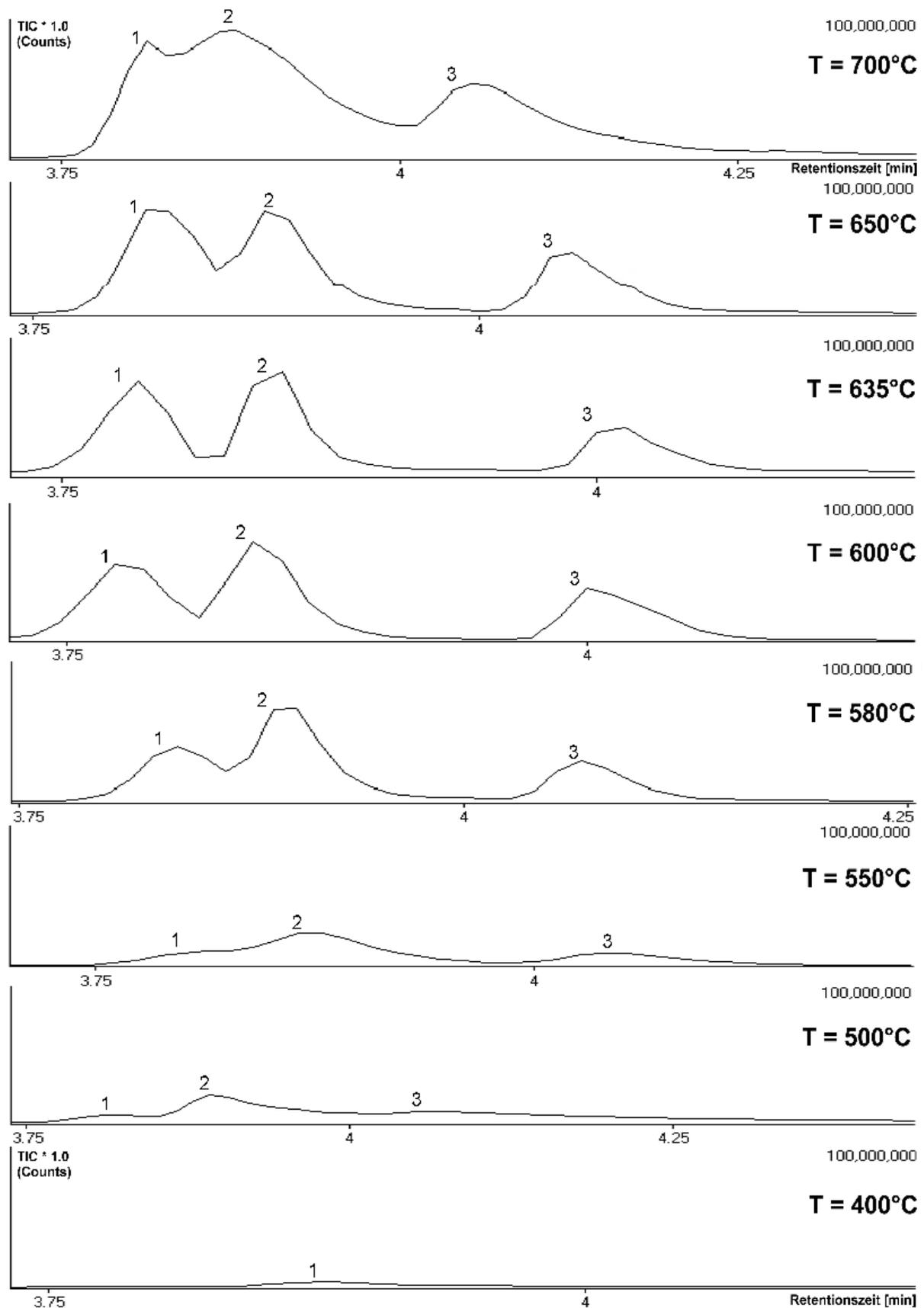
- Die gasförmigen Pyrolyseprodukte nehmen von 400°C an stetig zu, erst annähernd linear, ab 650°C wachsen sie exponentiell an.
- Die Fraktion C₅ – C₁₀ zeigt ein Maximum bei 635°, während die Fraktion C₁₁ – C₂₀ bei 600°C ein Maximum zeigt. Genau betrachtet liegt ein erstes Maximum für die Fraktionen C₅ und C₆ bei 635°C. Die Ausbeute fällt dann wieder ab, um bei 700°C ein noch höheres Maximum zu durchlaufen. Für die Fraktionen C₇ und C₈ erhält man ein Maximum bei 635°C, für die Fraktionen C₉ bis C₂₀ bei 600°C (s. Abb.5.5.1-2).
- Als größte Komponente der einzelnen aliphatischen Fraktionen wurden jeweils die einfach ungesättigten Verbindungen, Penten, Hexen, Hepten usw. erhalten.
- Bei den aromatischen Verbindungen ergibt sich ein scheinbar unrealistisches Bild. Sie nehmen bei 400°C bis 480°C eine relativ große Fläche ein, fallen dann bei 500°C stark ab und steigen bis 650°C leicht an, um dann ab 650°C sehr stark anzusteigen. Die relativ großen Peakflächen bei niedrigen Temperaturen lassen sich erstens damit erklären, dass die Pyrolyse noch zu unvollständig abläuft, so dass nur wenig Komponenten detektiert werden und die aromatischen Verbindungen wegen der größeren Ionenausbeute gegenüber aliphatischen Verbindungen überrepräsentiert sind. Zweitens treten bei tiefen Temperaturen noch Styrololigomere, insbesondere Trimere, auf (s. Abb.5.5.1-6), die erst ab 500°C zerstört werden [AK, Diplom].

Ab 650°C setzen dann Sekundärreaktionen ein und aromatische Verbindungen werden aufgebaut.

Fazit:

Nach den durch Pyrolyse-GC/MS-Experimente erhaltenen Daten sollte an der Wirbelschichtanlage bei 600°C ein Optimum an aliphatischen Ölen erhalten werden. Erhöht man die Temperatur auf 635°C, erhält man ein Maximum an leichteren aliphatischen Kohlenwasserstoffen mit Kohlenstoff-Zahlen von 5 bis 8. Möchte man kurzkettige Aliphaten (C₅ und C₆) in noch höherer Ausbeute erhalten, muss die Temperatur auf 700°C erhöht werden. Offensichtlich entstehen mit ansteigender Temperatur zwar weniger längerkettige Aliphaten der Fraktion C₂₁ bis C₃₈, aber es werden dadurch nicht mehr kurzkettige Aliphaten, sondern gasförmige Komponenten gebildet.

Die Abbildungen 5.5.1-3 bis 5.5.1-6 zeigen die Peaks der einzelnen Produktfraktionen bei unterschiedlichen Temperaturen anhand ausgewählter Pyrogramme. Aus diesen gehen allein optisch wichtige Informationen über die Entstehung einzelner Fraktionen bei unterschiedlichen Temperaturen hervor.



1: Methan, Ethan, Ethen, Kohlenmonoxid, Kohlendioxid 3: Butene (1-Buten, 2-Butene, iso-Buten)

2: Propan, Propen, Kohlendioxid, HCl

Abb.5.5.1-3 – Veränderung der Gaskomponenten bei unterschiedlichen Temperaturen

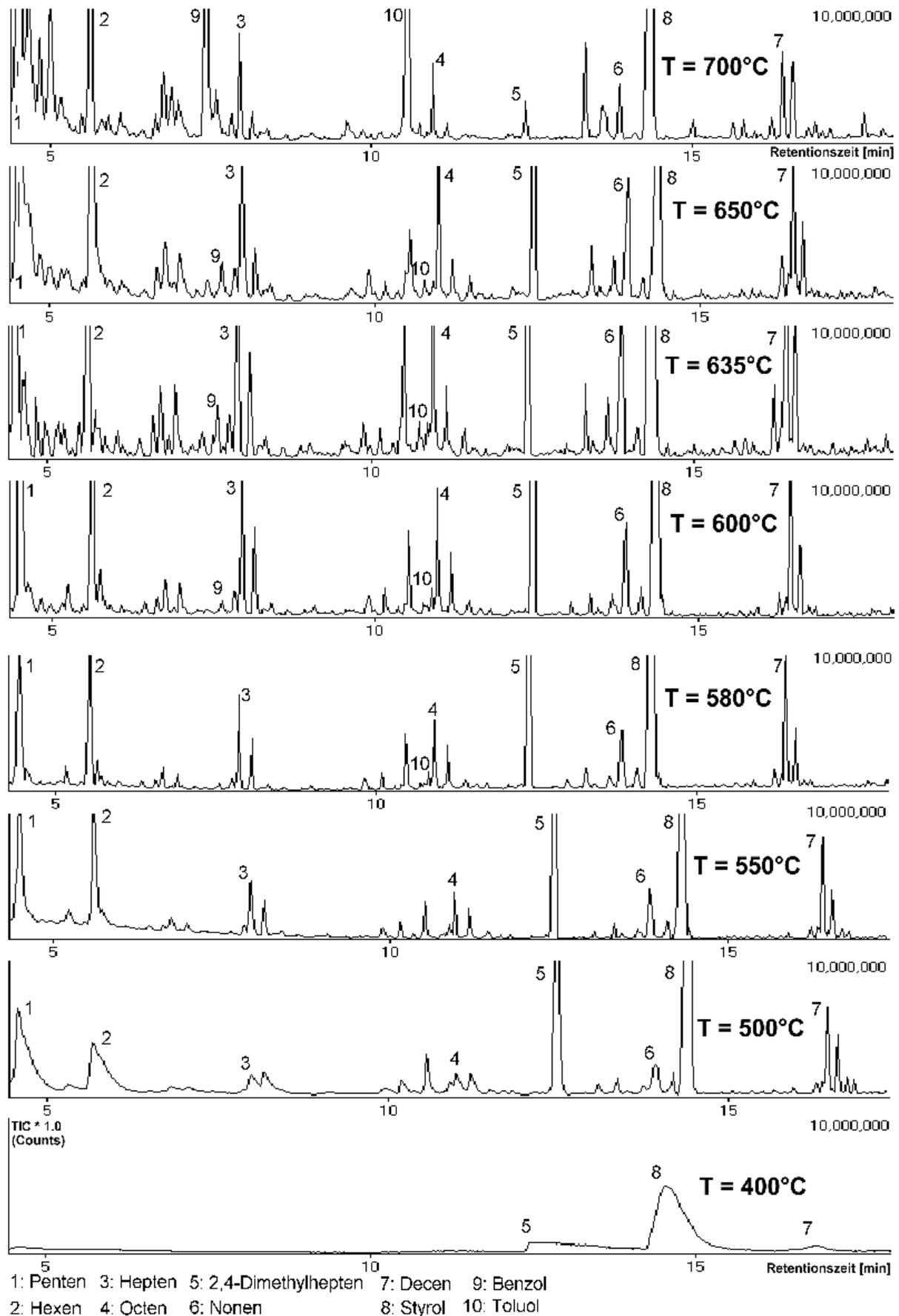


Abb.5.5.1-4 – Veränderung der Komponenten im Elutionsbereich von Verbindungen C₅ bis C₁₀ bei unterschiedlichen Temperaturen

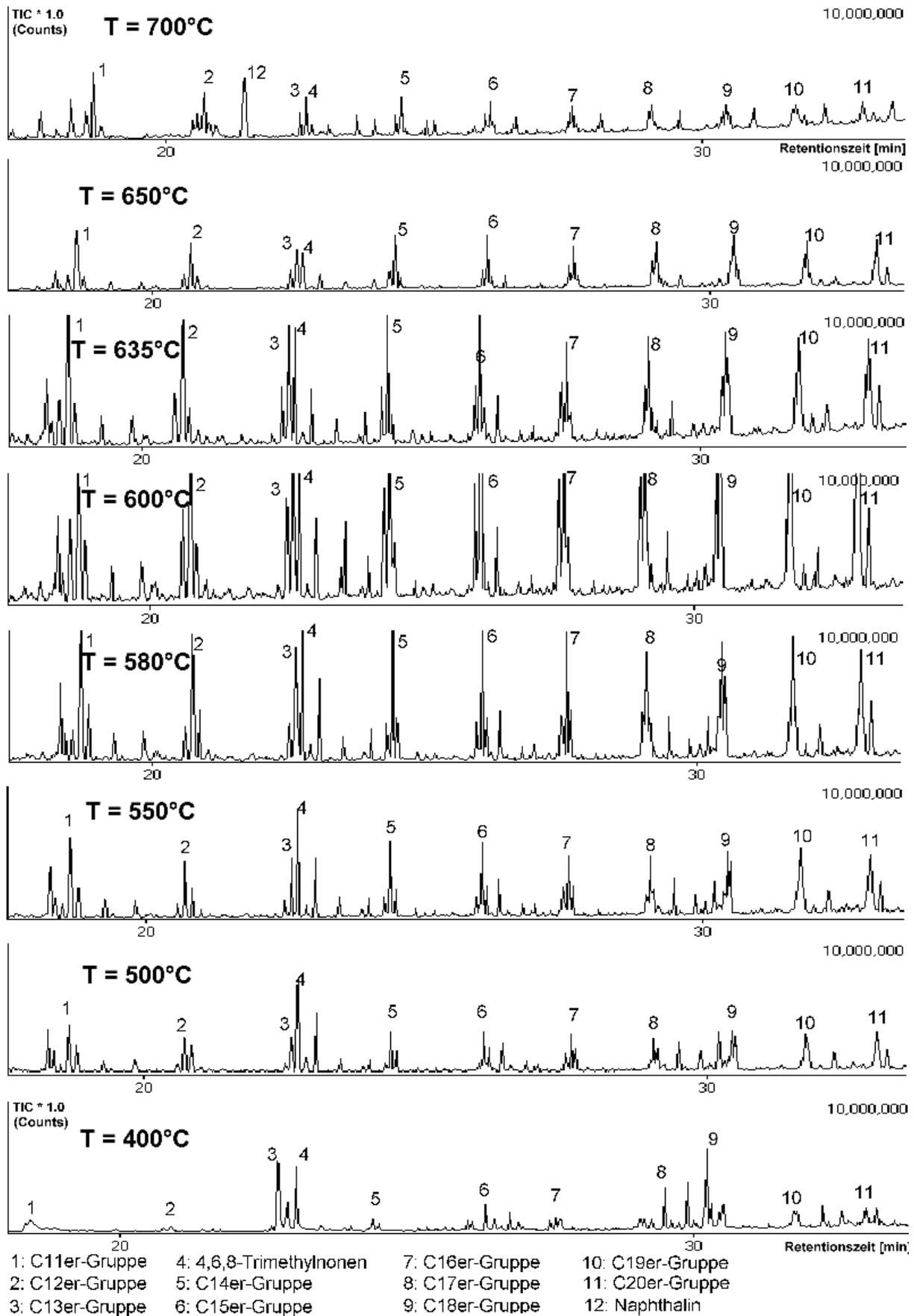


Abb.5.5.1-5 – Veränderung der Komponenten im Elutionsbereich von Verbindungen C₁₁ bis C₂₀ bei unterschiedlichen Temperaturen

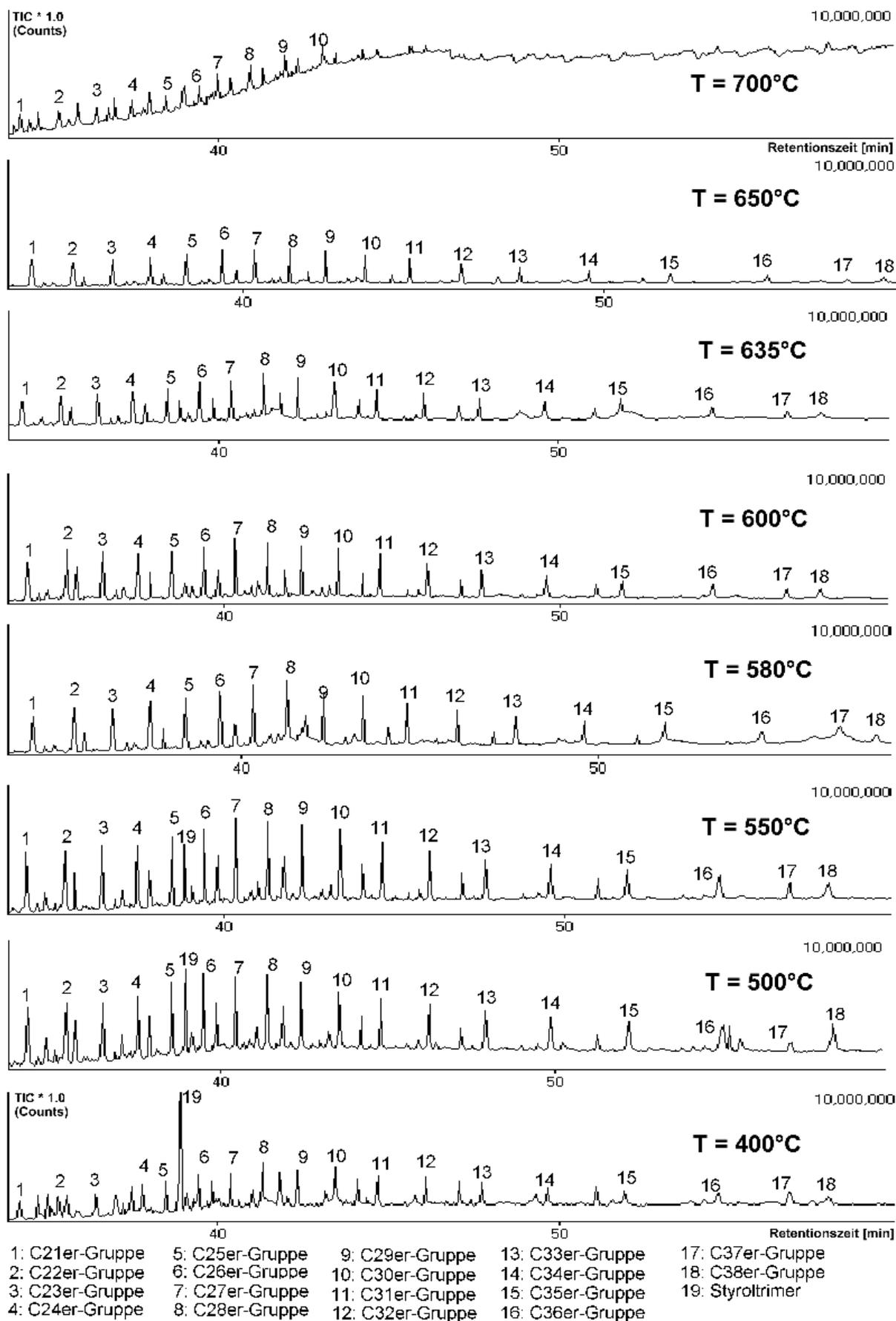


Abb.5.5.1-6 – Veränderung der Komponenten im Eluationsbereich von Verbindungen größer C₂₀ bei unterschiedlichen Temperaturen

5.5.2 Untersuchungen an der LWS 4

Zur Optimierung der Fraktion der aliphatischen Öle wurde mehrere Versuche an der LWS 4 durchgeführt.

Die erhaltenen flüssigen und festen Produktfraktionen wurden destillativ aufgearbeitet und analysiert. Folgende Produktfraktionen wurden erhalten:

- Gase (bis C₄, H₂, CO, CO₂, HCl),
- Ölfraction (Siedebereich 30° – 300°C, C₅ – C₂₀),
- niedrigsiedende Wachse (Siedebereich zwischen 300° und 500°C, C₂₁ – C₃₇),
- hochsiedende Wachse (Siedebereich > 500°C, > C₃₇),
- Ruß.

Für die Versuche wurden in Anlehnung an die Pyrolyse-GC/MS Experimente Temperaturen von 600°, 635° und 650°C gewählt, um festzustellen, ob die gefundenen Verhältnisse an der Wirbelschichtanlage vergleichbar sind. Insbesondere sollte untersucht werden, ob die Produktverteilungen innerhalb der einzelnen Fraktionen denen der Pyrolyse-GC/MS Experimente entsprechen.

Als Wirbelgas wurde Stickstoff gewählt, um die Versuchsverhältnisse denen der Pyrolyse-GC/MS Experimente anzupassen, denn hier findet die Pyrolyse auch in einer Inertgasatmosphäre (He) statt.

Tabelle 5.5.2-1 gibt die Versuchsparameter der drei Wirbelschichtversuche wieder. Die Gesamtverweilzeiten der drei Versuche variierten nur leicht, die Verweilzeiten in der Wirbelschicht konnten konstant eingestellt werden, lediglich die Verweilzeiten im Freeboard unterschieden sich leicht. Insgesamt ist dieser Parameter als konstant anzusehen und ohne veränderlichen Einfluss auf die Ergebnisse.

Der Durchsatz wich etwas deutlicher voneinander ab. In diesen noch geringen Schwankungsbreiten hat aber auch dieser keinen veränderlichen Einfluss auf die Ergebnisse [HS, Diplom].

Somit geben die erhaltenen Ergebnisse der Pyrolyseversuche einzig den Einfluss der Temperatur auf die Pyrolyse wieder.

Tab.5.5.2-1 - Versuchsparameter der drei Wirbelschichtversuche

Versuch	I2	I3	I4
Wirbelgas	N ₂	N ₂	N ₂
Wirbelmedium	Quarzsand	Quarzsand	Quarzsand
Körnung [mm]	0,3 – 0,5	0,3 – 0,5	0,3 – 0,5
mittlerer Korndurchmesser [mm]	0,307	0,307	0,307
Masse [g]	8000	8000	8000
Temperatur			
Wirbelschicht	600 ± 3°C	635 ± 3°C	650 ± 4°C
Freeboard	508 ± 14°C	541 ± 14°C	557 ± 13°C
Gesamtverweilzeit	3,6	3,4	3,2
Wirbelschicht-Verweilzeit	1,1	1,1	1,1
Freeboard-Verweilzeit	2,5	2,3	2,1
Eintragsmaterial			
Masse [g]	1597	2056	2938
Eintragsdauer [min]	105	147	139
Durchsatz [g/h]	913	839	1268
Volumenströme			
	Normbedingung (1,013 bar/273,15 K)		
N ₂ -Wirbelgasstrom [m ³ /h]	3,84	3,84	3,84
N ₂ -Seitenstrom [m ³ /h]	0,13	0,18	0,15
Produktgasvolumenstrom [m ³ /h]	0,20	0,29	0,51
Gesamtgasvolumenstrom [m ³ /h]	4,16	4,27	4,43
Versuchsbedingungen			
	1,073 bar/ 873,15 K	1,073 bar/ 908,15 K	1,073 bar/ 923,15 K
N ₂ -Wirbelgasstrom [m ³ /h]	11,6	12,1	12,3
N ₂ -Seitenstrom [m ³ /h]	0,40	0,55	0,47
Produktgasvolumenstrom [m ³ /h]	0,61	0,90	1,62
Gesamtgasvolumenstrom [m ³ /h]	12,6	13,5	14,3

Tabelle 5.5.2-2 stellt die organischen Massenbilanzen der drei Versuche nach destillativer Trennung und ohne Ermittlung der Gesamtstoffbilanz und der korrigierten Massenbilanzen dar. Die erhaltenen Wiederfindungsraten von 98,5% liegen im Bereich sonst üblicher Quoten und sind relativ hoch. Die Versuche können somit als hinreichend repräsentativ betrachtet werden.

Tab.5.5.2-2 - organische Massenbilanzen der drei Wirbelschichtversuche

Versuch	I2	I3	I4
Gase [g]	564	1060	1698
Öle [g]	532	574	809
niedrigsiedende Wachse [g]	284	265	245
hochsiedende Wachse [g]	155	76	74
Ruß [g]	33	41	58
Summe Pyrolyseprodukte [g]	1568	2017	2885
Organikanteil (99,7%) am Einsatzmaterial [g]	1592	2049	2928
Bilanzverlust (-), Bilanzüberschuß (+) [g]	-24	-32	-44
Wiederfindungsrate [%]	98,5	98,5	98,5

Tabelle 5.5.2-3 erfasst die Gesamtstoffbilanzen der drei Versuche.

Bilanzierung:

- Die gasförmigen Komponenten konnten alle identifiziert werden. Die wichtigsten sind in Tabelle 5.5.2-3 einzeln aufgeführt. Der übrigen Komponenten wurden aufaddiert. Die entstandene Salzsäure wurde nicht hier erfasst, sondern bei der Chlorbilanz berücksichtigt (s. Kap.5.9.1).
- Die übrigen Fraktionen sind wie bei den Pyrolyse-GC/MS-Experimenten zusammengefasst, um eine bessere Vergleichbarkeit zu ermöglichen. Gesamtstoffbilanzen mit den Einzelverbindungen sind im Anhang zu finden.

Ergebnisse:

- Mit höherer Temperatur steigt die Ausbeute an gasförmigen Komponenten an, bis bei 650°C fast 50% des Einsatzmaterials in Gase konvertiert werden.
- Die Fraktion der aliphatischen Kohlenwasserstoffe C₅ bis C₁₀ zeigt bei 635°C ein Maximum, für die Fraktion C₁₁ bis C₂₀ liegt dies bei 600°C. Insgesamt betrachtet erhält man bei 600°C eine maximale Ausbeute an aliphatischen Ölen von ca. 32%. Die Fraktionen C₅ bis C₈ erreichen ein Maximum bei 635°C. Die Ausbeute der übrigen aliphatischen Fraktionen C₉ bis C₂₀ fallen dagegen ab.
- Der Anteil an niedrig- und hochsiedenden Wachsen fällt wie erwartet mit steigender Temperatur von insgesamt 29,9% bei 600°C auf 11,2% bei 650°C.
- Die Ausbeute an aromatischen Verbindungen steigt von 600°C auf 635°C geringfügig an und bleibt dann bis 650°C nahezu konstant.
- Insgesamt konnten ca. 98% des Einsatzmaterials in Sekundärrohstoffe konvertiert werden, sei es in Gas, aliphatische und aromatische Öle oder Wachsfraktionen, denn der Anteil an nicht zu verwendendem Ruß liegt konstant bei etwa 2 m%.
- Die Summe der nicht identifizierten bzw. nicht detektierten Komponenten liegt bei ca. 3 m% und damit im Rahmen üblicher Werte.
- Es konnten lediglich zwischen ca. 10 und 12 m% aromatische Verbindungen gefunden werden. Es müssten aber ca. 15 m% sein, da im Einsatzmaterial 15% PS enthalten war. Dies legt den Schluss nahe, dass bei der Dehydrochlorierung im Doppelschneckenextruder bereits Abbauprozesse abgelaufen sind und das aus dem leicht zu depolymerisierenden PS bereits in diesem Prozessschritt etwas monomeres Styrol entwichen ist.

Tab.5.5.2-3 - Gesamtstoffbilanzen der drei Wirbelschichtversuche, Angaben in Massenprozent

Versuch	I2	I3	I4
Temperatur [°C]	600	635	650
WS-Verweilzeit [s]	1,1	1,1	1,1
Gase			
Wasserstoff	0,15	0,22	0,25
Methan	1,78	3,12	3,83
Ethen	4,56	8,5	11,3
Propen	7,2	10,9	14,4
Butadien	1,45	2,60	3,6
Rest Gase	8,5	11,2	13,4
Summe Gase	23,6	36,6	46,8
Aliphaten			
ΣC_5	5,4	8,1	7,8
ΣC_6	4,38	5,42	4,4
ΣC_7	1,74	2,36	2,08
ΣC_8	1,45	2,53	1,95
ΣC_9	2,05	1,82	1,28
<i>davon 2,4-Dimethylhepten</i>	<i>0,73</i>	<i>0,57</i>	<i>0,43</i>
ΣC_{10}	2,44	2,28	2,02
ΣC_5-C_{10}	17,5	22,5	19,5
ΣC_{11}	1,93	1,43	1,29
ΣC_{12}	2,19	1,23	0,94
ΣC_{13}	1,80	1,22	1,05
ΣC_{14}	1,36	1,01	0,72
ΣC_{15}	1,55	0,85	0,58
ΣC_{16}	1,27	0,70	0,44
ΣC_{17}	1,48	0,45	0,31
ΣC_{18}	1,31	0,21	0,16
ΣC_{19}	1,07	0,08	0,06
ΣC_{20}	0,78	0,04	0,03
$\Sigma C_{11}-C_{20}$	14,7	7,22	5,6
Σ aliphatisches Öl, C_5-C_{20} (Sdp. 30-300°C)	32,2	29,7	25,1
Σ niedrigsiedende Wachse, C_{20} bis C_{37} (Sdp. 300-500°C)	19,0	13,3	8,6
Σ hochsiedende Wachse, $>C_{37}$ (Sdp. >500°C)	9,9	3,8	2,6
Aromaten			
BTX	1,05	1,59	1,77
Styrol	6,6	8,2	7,7
andere Aromaten	2,31	2,25	2,12
Σ Aromaten	9,9	12,1	11,6
Ruß	1,71	1,70	1,93
nicht detektiert	3,67	2,85	3,41
Summe	100,0	100,0	100,0

5.5.3 Vergleich Pyrolyse-GC/MS Experimente und Wirbelschichtversuche

Die Pyrolyse-GC/MS Experimente geben die Ergebnisse der Wirbelschichtversuche verhältnismäßig richtig wieder, d.h. die Maxima und Minima der einzelnen Fraktionen werden richtig wiedergegeben. Die Kurvenverläufe sind identisch, wie aus Abbildung 5.5.3-1 ersichtlich wird.

Die absoluten Werte in Massenprozent aus den Wirbelschichtversuchen stimmen wie erwartet nicht mit den TIC% aus den Pyrolyse-GC/MS Versuchen überein. Die prozentualen Änderungen werden nicht ganz genau richtig wiedergegeben, liegen aber im selben Größenbereich, wie aus Tabelle 5.2.3-1 deutlich wird.

Dies bedeutet, dass man mit Hilfe der Pyrolyse-GC/MS Experimente die Maxima und Minima an Ausbeuten der gewünschten Zielfraktionen richtig voraussagen kann. Allerdings müssen die Werte in Massenprozent dann experimentell an der Wirbelschichtanlage ermittelt werden.

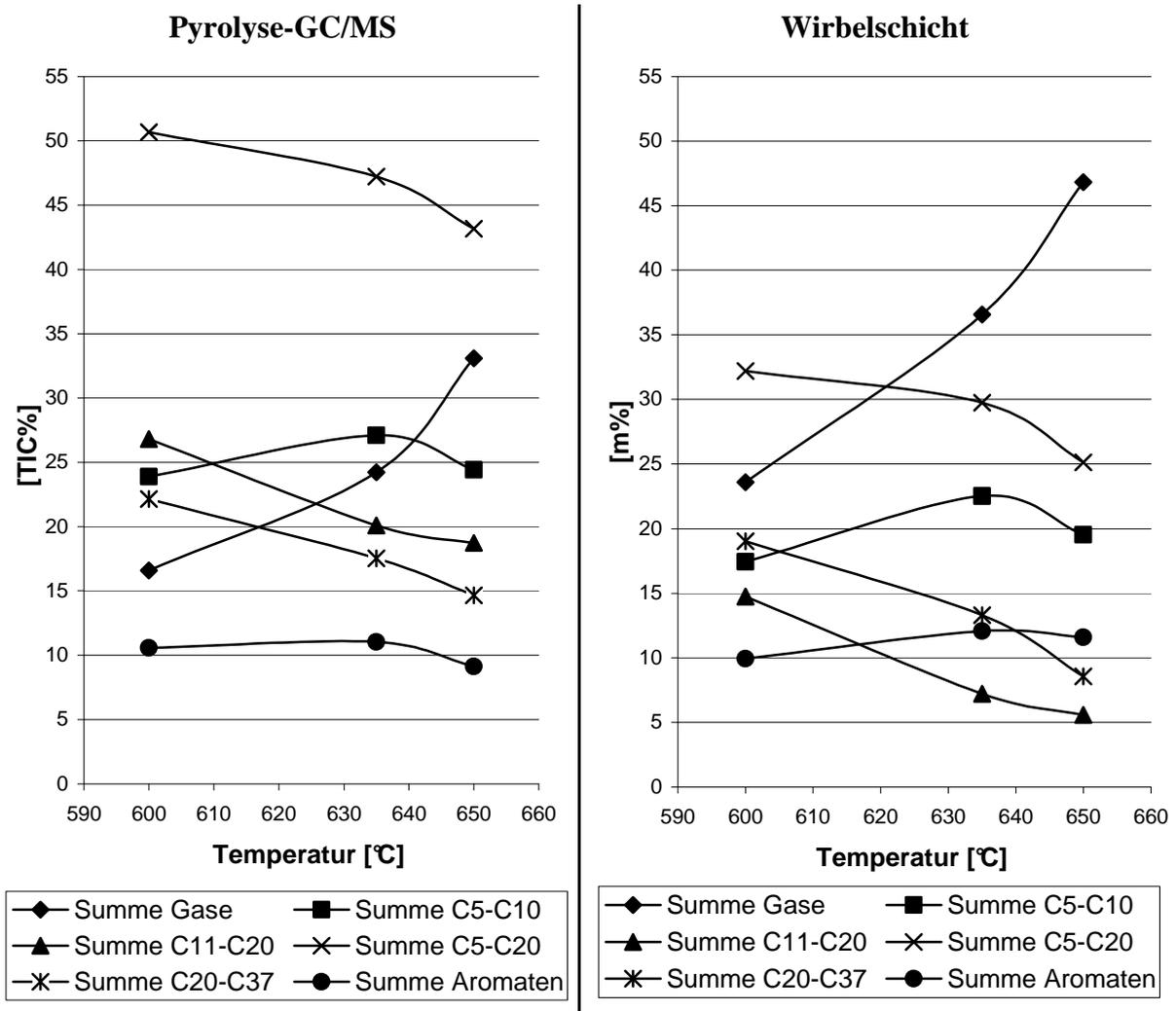


Abb.5.5.3-1 – graphische Darstellung der Kurvenverläufe der Fraktionen aus den Pyrolyse-GC/MS-Experimenten [TIC%] und den Wirbelschichtversuchen [m%]

Tab.5.5.3-1 – Vergleich [TIC%] der Pyrolyse-GC/MS Experimente und [m%] der Wirbelschichtversuche

	Wirbelschicht			Pyrolyse-GC/MS		
	Temperatur [°C]	600	635	650	600	635
Angaben in [m%]				Angaben in [TIC%]		
Σ Gase	23,6	36,6	46,8	16,6	24,2	33,1
Aliphaten						
Σ C ₅	5,4	8,1	7,8	5,5	7,0	6,9
Σ C ₆	4,38	5,42	4,4	4,00	5,58	4,97
Σ C ₇	1,74	2,36	2,08	2,49	4,04	3,24
Σ C ₈	1,45	2,53	1,95	2,35	3,00	2,44
Σ C ₉	2,05	1,82	1,28	7,30	5,46	5,34
<i>davon 2,4-Dimethylhepten</i>	<i>0,73</i>	<i>0,57</i>	<i>0,43</i>	<i>5,51</i>	<i>3,11</i>	<i>3,03</i>
Σ C ₁₀	2,44	2,28	2,02	2,25	2,01	1,54
Σ C₅-C₁₀	17,5	22,5	19,5	23,9	27,1	24,4
Σ C ₁₁	1,93	1,43	1,29	3,38	2,52	2,28
Σ C ₁₂	2,19	1,23	0,94	4,09	2,56	2,30
Σ C ₁₃	1,80	1,22	1,05	1,98	1,69	1,43
Σ C ₁₄	1,36	1,01	0,72	2,61	2,04	1,86
Σ C ₁₅	1,55	0,85	0,58	2,36	2,01	1,97
Σ C ₁₆	1,27	0,70	0,44	1,99	1,78	1,67
Σ C ₁₇	1,48	0,45	0,31	2,87	1,79	1,58
Σ C ₁₈	1,31	0,21	0,16	2,44	1,62	1,54
Σ C ₁₉	1,07	0,08	0,06	2,58	1,95	1,89
Σ C ₂₀	0,78	0,04	0,03	2,50	2,15	2,20
Σ C₁₁-C₂₀	14,7	7,22	5,6	26,8	20,11	18,73
Σ C₅-C₂₀	32,2	29,7	25,1	50,7	47,2	43,2
Σ C₂₀ bis C₃₇	19,0	13,3	8,6	22,2	17,5	14,7
Σ >C₃₇	9,9	3,8	2,6	-	-	-
Aromaten						
BTX	1,05	1,59	1,77	0,81	1,15	1,35
Styrol	6,6	8,2	7,7	8,0	8,0	5,6
andere Aromaten	2,31	2,25	2,12	1,73	1,87	2,12
Σ Aromaten	9,9	12,1	11,6	10,6	11,0	9,1
Ruß	1,71	1,70	1,93	-	-	-
nicht detektiert	3,67	2,85	3,41	-	-	-
Gesamtsumme	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0

Somit konnte gezeigt werden, dass sich mittels der Pyrolyse-GC/MS zuverlässig Trends im Pyrolyseverhalten von Polymeren feststellen lassen und Ausbeuten an Wirbelschichtanlagen kalkulierbar sind. Daher eröffnet sich mit Hilfe dieser Methode ein enormes Einsparpotential für Versuchszeiten an Wirbelschichtanlagen, um den Temperatureinfluss auf die Pyrolyseergebnisse zu untersuchen.

5.6 Untersuchungen zum Verweilzeiteinfluss

Um die Ausbeute an der Zielfraktion, der aliphatischen Öle, noch zu erhöhen, wurde versucht, neben der Temperatur den Parameter Verweilzeit zu optimieren.

Hierzu wurden ebenfalls zunächst Pyrolyse-GC/MS Experimente durchgeführt, deren Ergebnisse dann auf die Wirbelschichtanlage übertragen wurden.

Es wurde erwartet, dass mit steigender Verweilzeit die Ausbeute an aliphatischen Ölen wächst, da länger-kettige Kohlenwasserstoffe mit $C > 21$ weiter gespalten werden.

Als Temperatur wurde 600°C gewählt, die optimale Temperatur, um eine möglichst hohe Ausbeute an aliphatischen Ölen zu erhalten.

5.6.1 Untersuchungen am Pyrolyse-GC/MS

Um die Verweilzeit des Einsatzmaterials in der heißen Ofenzone zu verändern, musste der Trägergasfluss durch den Ofen variiert werden. Dies würde aber zu veränderten chromatographischen Bedingungen und damit zu nicht unerheblichen Trennproblemen führen. Deshalb mussten der Split und die Probenmenge den jeweils eingestellten Flüssen angepasst werden. Tabelle 5.6.1-1 enthält die Parameter für die unterschiedlichen Verweilzeiten.

Die Verweilzeit wurde nach

$$\tau = \frac{V}{\dot{v}} \quad \text{mit } V: \text{Volumen Pyrolyse-Ofen; } \dot{v}: \text{Volumenstrom}$$

berechnet.

Die Abmessungen des Pyrolyse-Ofens betragen:

Länge = 7,46 cm, Innendurchmesser: 0,4 cm.

Damit ergibt sich ein Volumen von 0,937 cm³.

Tab.5.6.1-1 – Änderung der GC-Parameter für unterschiedliche Verweilzeiten

	Temperatur		600°C		
Fluss durch den Ofen [ml/min]	190	46	28	18	10
Säulenfluss [ml/min]	0,9	0,9	0,9	0,9	0,9
Splitverhältnis	1/205	1/45	1/25	1/14	1/10
Probenmenge [µg]	423	204	74	62	38
Verweilzeit [s]	0,3	1,2	2,0	3,1	5,6

Mit kleiner werdendem Splitverhältnis musste die Probenmenge nach unten angepasst werden. Dies führt unter Umständen zu einem anderen Aufschmelzverhalten der Proben.

Dennoch musste dies als konstant angesehen werden, da keine andere Möglichkeit bestand, Verweilzeiten zu verändern.

Die maximal einzustellende Verweilzeit betrug 5,6 s und damit das 4,6fache der Verweilzeit von 1,2 s bei den Untersuchungen zum Temperatureinfluss. Ab dann werden die Probenmengen zu klein und sind nicht mehr handhabbar.

Tab.5.6.1-2 – Pyrolyse-GC/MS Experimente zur Untersuchung des Verweilzeit-einflusses, Angaben in [TIC%]

Verweilzeit [s]	0,3	1,2	2,0	3,1	5,6
Σ Gase	14,0	16,6	23,3	27,4	29,4
Aliphaten					
Σ C ₅	3,98	5,9	5,6	8,1	10,2
Σ C ₆	3,39	4,21	4,20	6,5	8,1
Σ C ₇	2,03	2,73	3,21	3,64	3,78
Σ C ₈	1,03	2,61	2,80	3,05	3,33
Σ C ₉	8,1	7,3	7,5	8,1	8,3
davon 2,4-Dimethylhepten	6,4	5,5	5,5	5,8	6,3
Σ C ₁₀	1,92	2,37	2,43	2,62	2,88
Σ C₅-C₁₀	20,5	25,1	25,8	32,0	36,6
Σ C ₁₁	2,26	3,38	2,59	2,42	2,41
Σ C ₁₂	1,38	1,98	1,75	1,55	1,39
Σ C ₁₃	3,25	4,09	2,47	2,38	1,88
Σ C ₁₄	1,57	2,61	2,10	2,07	1,84
Σ C ₁₅	1,79	2,36	1,95	1,90	1,70
Σ C ₁₆	1,51	1,99	1,95	1,58	1,36
Σ C ₁₇	1,81	2,87	2,14	1,80	1,26
Σ C ₁₈	2,03	2,44	1,99	1,57	1,45
Σ C ₁₉	1,79	2,58	1,72	1,43	1,32
Σ C ₂₀	1,73	2,50	1,67	1,50	1,20
Σ C₁₁-C₂₀	19,1	26,8	20,3	18,2	15,8
Σ C₅-C₂₀	39,6	51,9	46,1	50,2	52,4
Σ >C₂₀	36,8	20,9	19,4	10,8	3,41
Aromaten					
BTX	0,33	0,81	1,03	1,22	1,79
Styrol	7,9	8,0	8,4	8,6	10,5
andere Aromaten	1,41	1,73	1,75	1,79	2,53
Σ Aromaten	9,7	10,6	11,2	11,6	14,8
Summe	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0

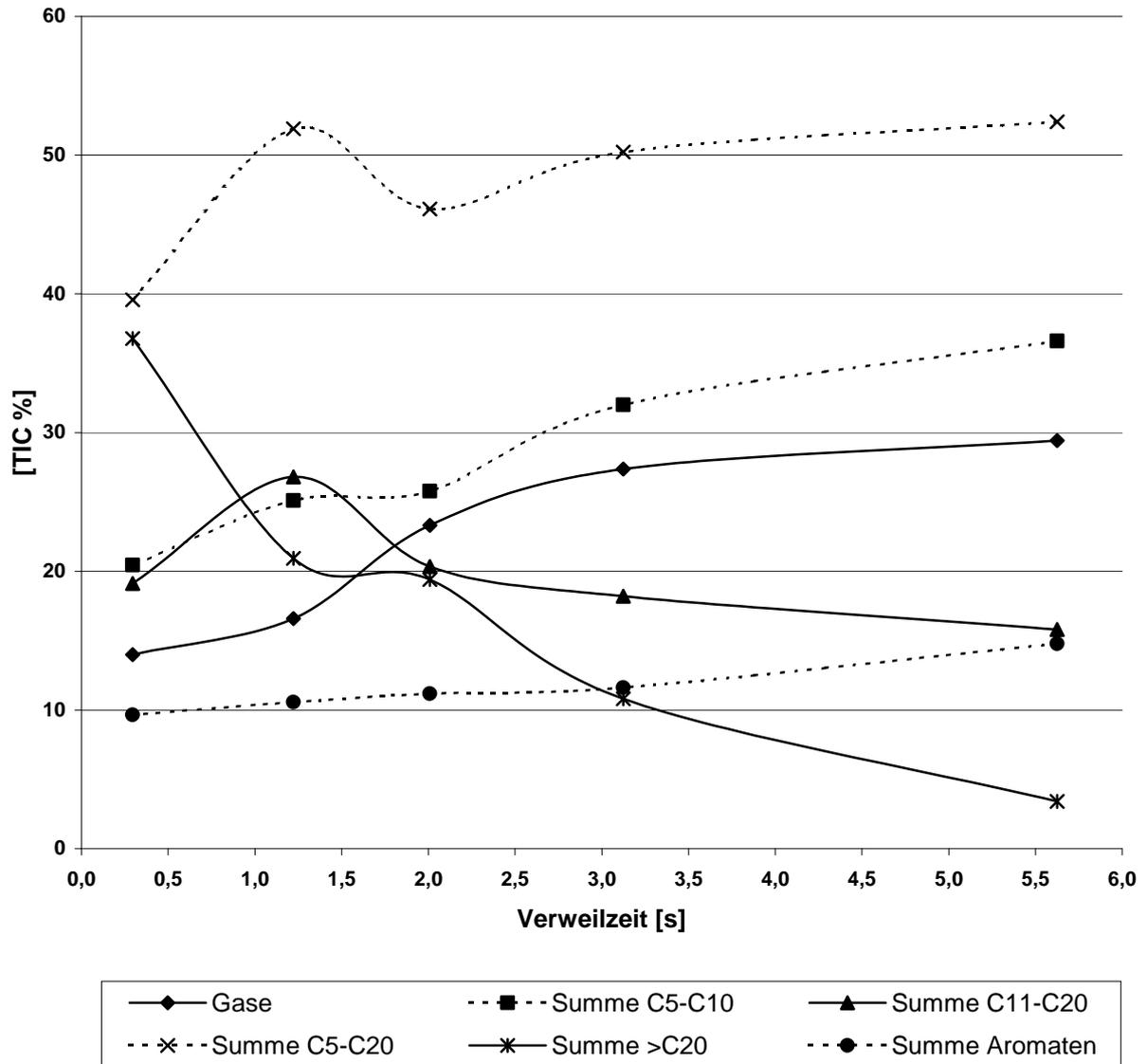


Abb.5.6.1-1 – Verweilzeiteinfluss, Experimente am Pyrolyse-GC/MS (T=600°C)

Ergebnisse:

- Mit zunehmender Verweilzeit nehmen die gasförmigen Komponenten zu. Von 14,0 TIC% bei 0,3 s auf fast 30 TIC% bei 5,6 s.
- Die aliphatischen Verbindungen C₅ bis C₁₀ steigen von 20,5 TIC% bei 0,3 s auf 36,6 TIC% bei 5,6 s kontinuierlich an. Bei den C₁₁ – bis C₂₀ Aliphaten existiert ein Maximum bei 1,2 s, danach fällt diese Fraktion ab. Die Summe C₅ bis C₂₀ bleibt insgesamt bei Verweilzeiten ab 1,2 s nahezu konstant. Nur bei niedrigerer Verweilzeit von 0,3 s ist die Ausbeute deutlich geringer. Bei den Verbindungen mit Kohlenstoff-Zahlen über 20 fällt die Ausbeute mit steigender Verweilzeit.
- Der Anteil aromatischer Verbindungen steigt mit zunehmender Verweilzeit leicht an. Er bleibt aber in der Spanne von 1,2 bis 3,1 s fast konstant. Erst bei 5,6 s ist ein kleinerer Anstieg zu vermerken.

Fazit:

Bei sehr kurzer Verweilzeit von 0,3 s liegt noch ein großer Teil langkettiger Verbindungen mit Kohlenstoff-Zahlen über 20 vor. Erst mit zunehmender Verweilzeit werden diese Verbindungen gespalten. Hierbei wirkt sich aber erst eine Erhöhung auf 3,1 s merklich aus. Anscheinend werden aber mit ansteigender Verweilzeit nicht mehr Verbindung mit Kohlenstoff-Zahlen von 11 bis 20 gebildet, sondern kurzkettige Kohlenwasserstoffe und Gase. Insgesamt sollte demnach eine Erhöhung der Verweilzeit keine erhebliche Ausbeutesteigerung der aliphatischen Öle herbeiführen, sondern eine Produktverschiebung innerhalb dieser Fraktion zu kurzkettigeren Kohlenwasserstoffen hin. Die Aufspaltung langkettiger Wachsverbindungen wäre aber dennoch sehr vielversprechend.

Die Aromatenbildung bei höherer Verweilzeit, scheint nur eine kleinere Rolle zu spielen.

Abbildung 5.6.1-2 zeigt die Pyrogramme bei unterschiedlichen Verweilzeiten. Deutlich wird die Verschiebung zu kurzkettigen Verbindungen, links im Spektrum, zu Ungunsten der längerkettigen Kohlenwasserstoffe.

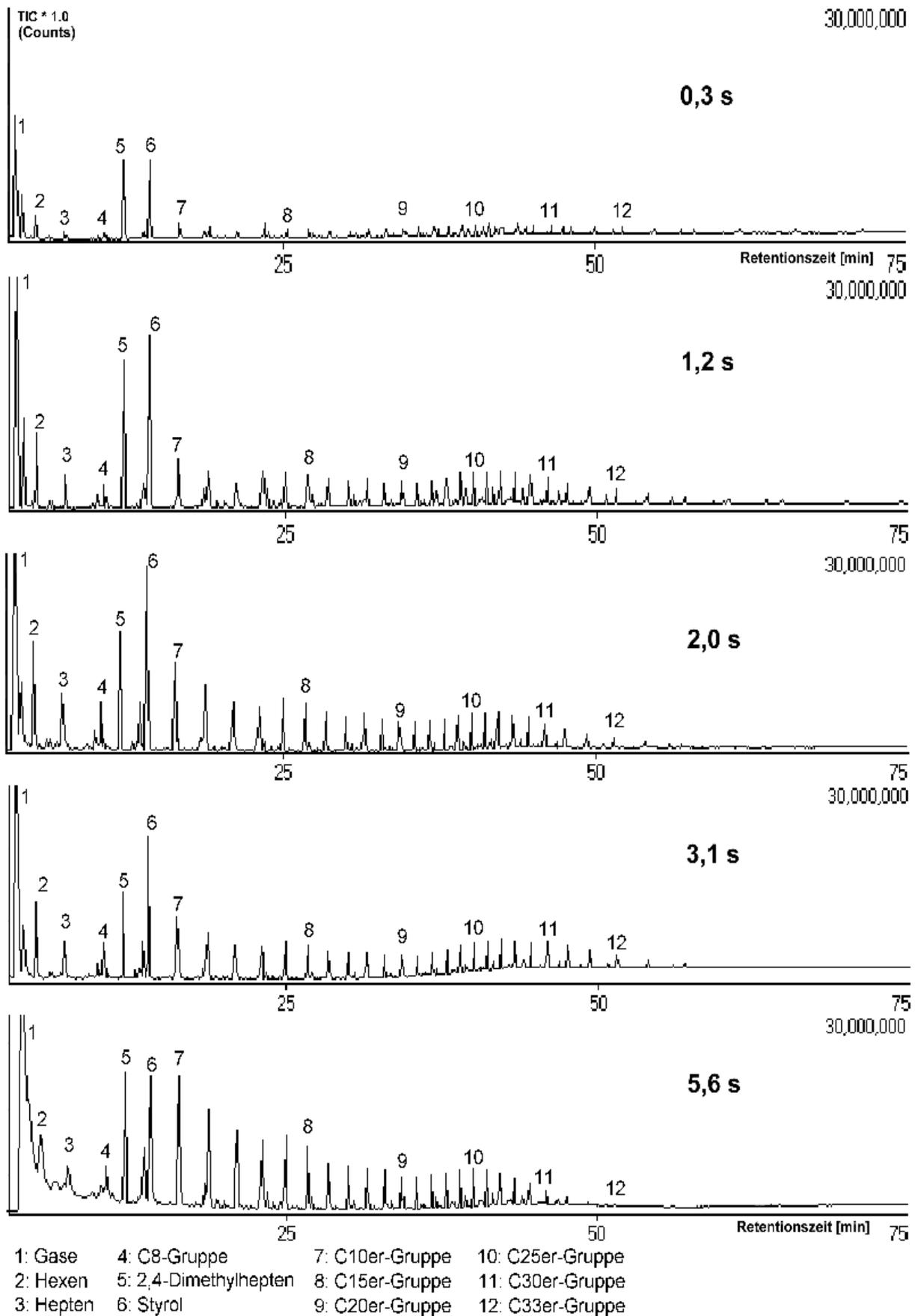


Abb.5.6.1-2 – Pyrogramme bei unterschiedlichen Verweilzeiten, $T = 600^{\circ}\text{C}$

5.6.2 Untersuchungen an der LWS 4

5.6.2.1 Bestimmung der Verweilzeiten an der LWS 4

Um die am Pyrolyse-GC/MS erhaltenen Ergebnisse auf die Wirbelschichtanlage zu übertragen, musste zunächst bestimmt werden, welche Verweilzeiten überhaupt einstellbar sind.

Hierzu wurde zunächst die Sandmenge der Standardkörnung 0,3 – 0,5 mm mit einem experimentell bestimmten mittleren Korndurchmesser von 0,307 mm erhöht und die Wirbelpunkte bei diesen Mengen bei Raumtemperatur bestimmt und auf die Betriebstemperatur (600°C) umgerechnet. Abbildung 5.6.2.1-1 zeigt die experimentellen Ergebnisse.

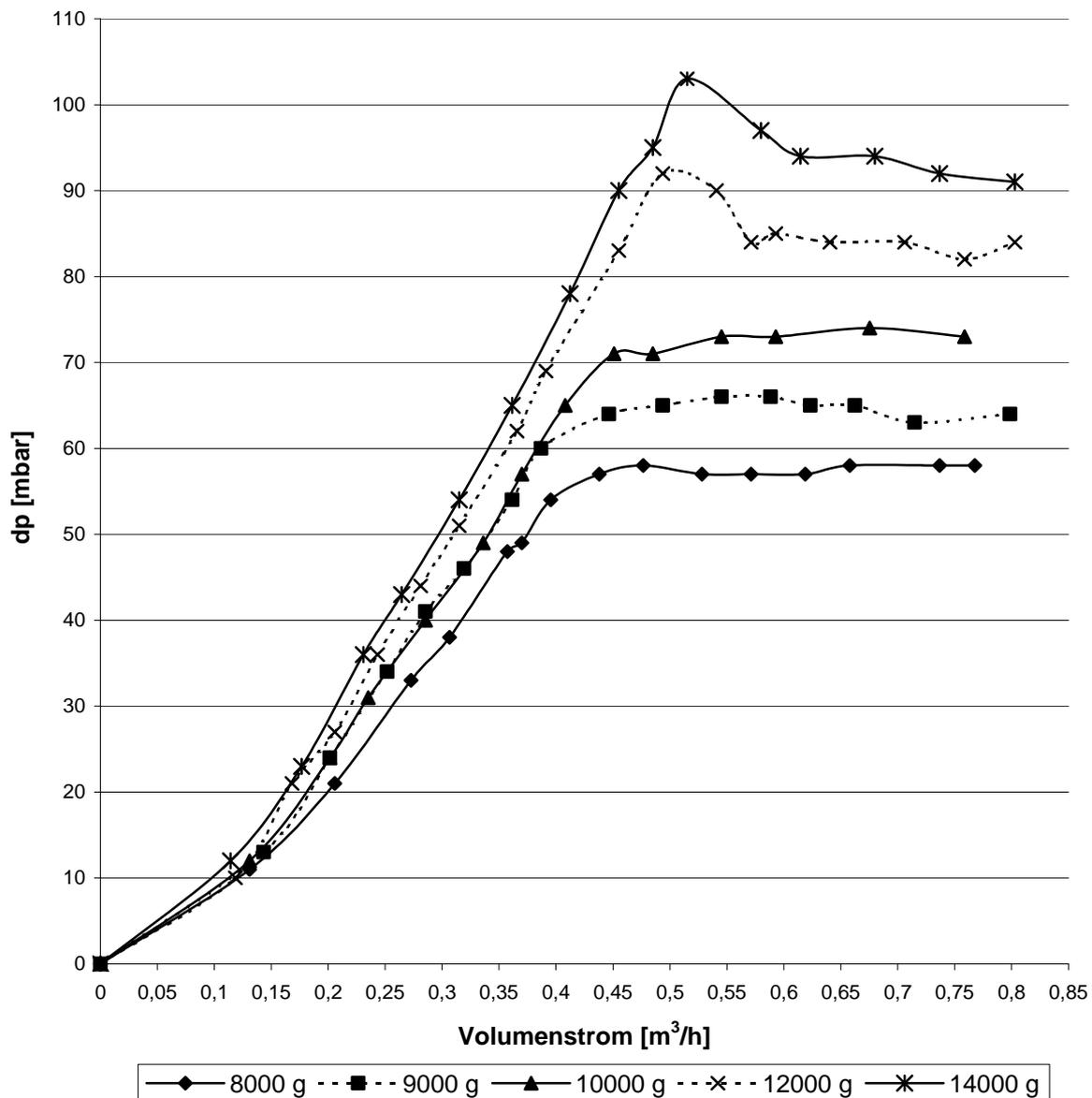


Abb.5.6.2.1-1 – Wirbelpunkte an der LWS 4 für 0,3 – 0,5 mm Sand bei unterschiedlichen Füllmengen (T=20°C)

Tabelle 5.3.2.1-1 zeigt die mit Hilfe der Wirbelpunkte berechneten maximalen Verweilzeiten und sonstigen Parameter für $T=600^{\circ}\text{C}$ und einfachem Wirbelpunkt.

Tab.5.6.2.1-1 – Verweilzeiten bei unterschiedlichen Füllmengen mit Standardsand

Quarzsand 0,3 – 0,5 mm Durchmesser, mittlerer Korndurchmesser: 0,307 mm								
Schüttdichte = 1518,8 kg/m³ (experimentell ermittelt)								
Einwaage [g]	Wirbelschicht-		Freeboard-		Volumen- strom [m ³ /h]	τ bei 600°C		
	höhe [cm]	volumen[cm ³]	höhe [cm]	volumen [cm ³]		WS [s]	FB [s]	ges. [s]
einfacher Wirbelpunkt								
8000	47,0	9717	68,0	9524	7,58	1,5	4,5	6,0
9000	53,0	10512	62,0	8730	7,66	1,7	4,1	5,8
10000	59,8	11418	55,2	7823	8,28	1,8	3,4	5,2
12000	73,4	13321	41,6	5920	9,22	2,0	2,3	4,3
14000	86,7	15211	28,3	4031	9,74	2,3	1,5	3,8

τ : Verweilzeit

WS: Wirbelschicht

FB: Freeboard

ges: gesamt

Es wird deutlich, dass mit einer Erhöhung der Standardfüllmenge von 8000 g auf 14000 g lediglich eine Erhöhung der Wirbelschichtverweilzeit von 1,5 s auf 2,3 s erzielt werden kann. Nach den Pyrolyse-GC/MS Experimenten, ist bei so einer geringen Verweilzeiterhöhung nicht mit einer merklichen Änderung des Produktspektrums zu rechnen. Hinzu kommt, dass durch die Seiten- und den Produktgasströme, die in Tabelle 5.6.2.1-1 nicht berücksichtigt sind, die Verweilzeiten noch erniedrigt werden.

Daher wurde feinkörnigerer Sand mit einer Körnung von 0,1 – 0,3 mm und einem experimentell bestimmten mittleren Korndurchmesser von 0,134 mm als Wirbelmedium eingesetzt. Denn hier werden wesentlich kleinere Volumenströme benötigt, um die Wirbelschicht zu fluidisieren.

Abbildung 5.6.2.1-2 zeigt die Wirbelpunktsbestimmungen für den feinkörnigeren Sand.

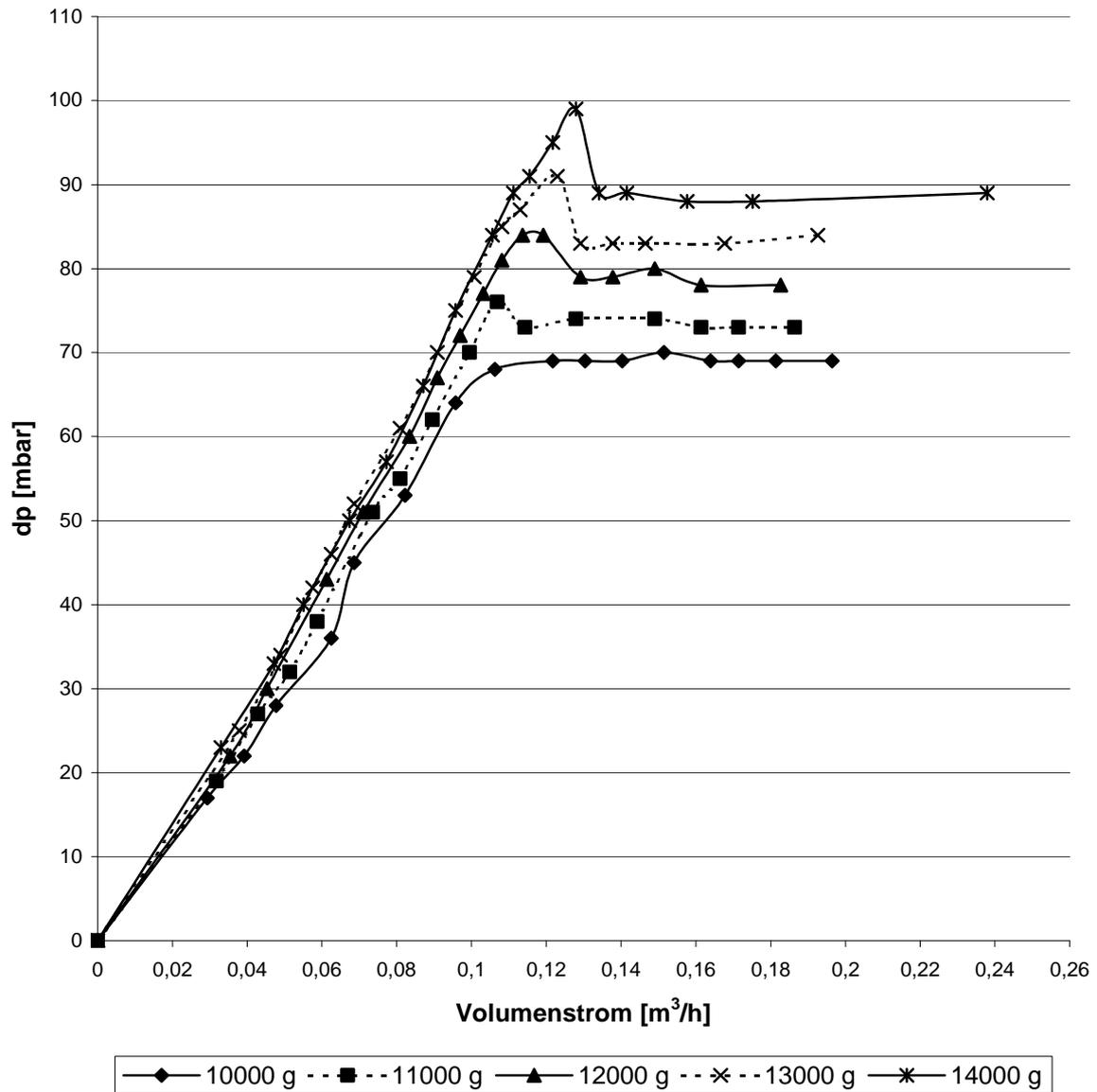


Abb.5.6.2.1-2 – Wirbelpunkte an der LWS 4 für 0,1 – 0,3 mm Sand bei unterschiedlichen Füllmengen (T=20°C)

Tabelle 5.6.2.1-2 zeigt die mit Hilfe dieser Wirbelpunkte berechneten maximalen Verweilzeiten und sonstigen Parameter für T=600°C und einfachem Wirbelpunkt.

Tab.5.6.2.1-2 – Verweilzeiten bei unterschiedlichen Füllmengen mit feinkörnigem Sand

Quarzsand 0,1 – 0,3 mm Durchmesser, mittlerer Korndurchmesser: 0,134 mm
Schüttdichte = 1493,0 kg/m³ (experimentell ermittelt)

Einwaage [g]	Wirbelschicht-		Freeboard-		Volumen- strom [m ³ /h]	τ bei 600°C		
	höhe [cm]	volumen [cm ³]	höhe [cm]	volumen [cm ³]		WS [s]	FB [s]	ges. [s]
10000	57,1	11057	57,9	8185	1,49	9,2	19,8	29,0
11000	63,0	11853	52,0	7388	1,53	9,9	17,4	27,3
12000	69,8	12801	45,2	6441	1,69	10,1	13,8	23,9
13000	76,1	13709	38,9	5533	1,77	10,6	11,3	21,9
14000	83,0	14682	32,0	4560	1,91	10,8	8,6	19,4

τ : Verweilzeit

WS: Wirbelschicht

FB: Freeboard

ges: gesamt

Mit dem feinkörnigem Sand sind wesentlich höhere Wirbelschichtverweilzeiten einstellbar. Maximal liegt diese bei 10,8 s. Dies bedeutet eine 7,2fache Steigerung gegenüber der Standardverweilzeit von 1,5 s. Um die geplanten Versuche bei höherer Verweilzeit und damit wesentlich niedrigeren Volumenströmen durchführen zu können, musste das Rotameter KomNr: 880224.1103, Messrohr: G 1.1000 (*Rota*) gegen das Rotameter KomNr: 880615.2002, Messrohr: G 1.250 (*Rota*) für den Wirbelgasdurchfluss getauscht werden.

5.6.2.2 Versuche an der LWS 4

Es wurden zwei Versuche an der LWS 4 durchgeführt, deren Parameter in Tabelle 5.6.2.2-1 dargestellt sind. Es wurden Temperaturen von 600°C und 635°C gewählt und die Verweilzeiten auf das Maximum eingestellt. Durch Seiten- und Produktgasströme wurde die errechnete maximale Verweilzeit von 10,1 s bzw. 10,8 s nicht erreicht. Die Verweilzeit von 6,5 s entspricht dem 5,9fachen der üblichen Verweilzeit von ca. 1,1 s und kommt damit den Verhältnissen am Pyrolyse-GC/MS mit maximaler Verweilzeit von 5,6 s sehr nahe.

Tab.5.6.2.2-1 - Versuchsparameter der zwei Wirbelschichtversuche

	Versuch	I5	I6
	Wirbelgas	N ₂	N ₂
	Wirbelmedium	Quarzsand	Quarzsand
	Körnung [mm]	0,1 – 0,3	0,1 – 0,3
	mittlerer Korndurchmesser [mm]	0,134	0,134
	Masse [g]	12000	14000
Temperatur			
	Wirbelschicht	600 ± 5°C	633 ± 2°C
	Freeboard	552 ± 7°C	631 ± 2°C
Gesamtverweilzeit		13,0	8,6
	Wirbelschicht-Verweilzeit	6,7	6,3
	Freeboard-Verweilzeit	6,3	2,3
Eintragsmaterial			
	Masse [g]	2500	2501
	Eintragsdauer [min]	122	151
	Durchsatz [g/h]	1230	994
Volumenströme			
		Normbedingung (1,013 bar/273,15 K)	
	N ₂ -Wirbelgasstrom [m ³ /h]	0,57	0,86
	N ₂ -Seitenstrom [m ³ /h]	0,11	0,11
	Produktgasvolumenstrom [m ³ /h]	0,30	0,35
	Gesamtgasvolumenstrom [m ³ /h]	0,98	1,31
Versuchsbedingungen			
		1,033 bar/ 873,15 K	1,038 bar/ 906,15 K
	N ₂ -Wirbelgasstrom [m ³ /h]	1,80	2,77
	N ₂ -Seitenstrom [m ³ /h]	0,34	0,35
	Produktgasvolumenstrom [m ³ /h]	0,93	1,13
	Gesamtgasvolumenstrom [m ³ /h]	3,08	4,25

Die organischen Massenbilanzen der zwei Versuche weisen mit 98,6 und 99,7%iger Wiederfindung ebenso gute Ergebnisse wie die ersten drei Versuche auf.

Tab.5.6.2.2-2 - organische Massenbilanzen der zwei Wirbelschichtversuche

	Versuch	I5	I6
	Gase [g]	599	1180
	Öle [g]	1246	903
	niedrigsiedende Wachse [g]	316	232
	hochsiedende Wachse [g]	222	95
	Ruß [g]	74	72
	Summe Pyrolyseprodukte [g]	2457	2484
	Organikanteil (99,7%) am Einsatzmaterial [g]	2492	2492
	Bilanzverlust (-), Bilanzüberschuß (+) [g]	-35	-8
	Wiederfindungsrate [%]	98,6	99,7

Die Gesamtstoffbilanzen sind in Tabelle 5.6.2.2-3 in der gleichen Art wie bei der Untersuchung des Temperatureinflusses angegeben und werden direkt nebeneinander gestellt.

Tab.5.6.2.2-3 - Vergleich der Wirbelschichtversuche gleicher Temperatur, aber unterschiedlicher Verweilzeit

Versuch	I2	I5	I3	I6
Temperatur [°C]	600	600	635	633
WS-Verweilzeit [s]	1,1	6,7	1,1	6,3
Gase				
Wasserstoff	0,15	0,11	0,22	0,22
Methan	1,78	1,66	3,12	3,49
Ethen	4,56	3,63	8,5	8,1
Propen	7,2	5,8	10,9	11,3
Butadien	1,45	1,00	2,60	2,23
Rest Gase	8,5	7,5	11,2	12,5
Summe Gase	23,6	19,6	36,6	37,9
Aliphaten				
Σ C ₅	5,4	4,10	8,1	6,2
Σ C ₆	4,38	3,59	5,4	4,37
Σ C ₇	1,74	2,97	2,36	2,43
Σ C ₈	1,45	3,76	2,53	2,68
Σ C ₉	2,05	5,5	1,82	2,15
<i>davon 2,4-Dimethylhepten</i>	<i>0,73</i>	<i>2,30</i>	<i>0,57</i>	<i>1,07</i>
Σ C ₁₀	2,44	3,02	2,28	2,38
Σ C₅-C₁₀	17,5	22,9	22,5	20,2
Σ C ₁₁	1,93	1,61	1,43	1,34
Σ C ₁₂	2,19	1,75	1,23	1,10
Σ C ₁₃	1,80	1,29	1,22	1,07
Σ C ₁₄	1,36	1,11	1,01	0,77
Σ C ₁₅	1,55	1,20	0,85	0,62
Σ C ₁₆	1,27	0,93	0,70	0,47
Σ C ₁₇	1,48	1,07	0,45	0,45
Σ C ₁₈	1,31	0,87	0,21	0,38
Σ C ₁₉	1,07	0,68	0,08	0,25
Σ C ₂₀	0,78	0,74	0,04	0,20
Σ C₁₁-C₂₀	14,7	11,3	7,22	6,6
Σ aliphatisches Öl, C₅-C₂₀ (Sdp. 30-300°C)	32,2	34,2	29,7	26,9
Σ niedrigsiedende Wachse, C₂₀ bis C₃₇ (Sdp. 300-500°C)	19,0	14,4	13,3	9,7
Σ hochsiedende Wachse, >C₃₇ (Sdp. >500°C)	9,9	9,0	3,8	3,8
Aromaten				
BTX	1,05	2,55	1,59	2,57
Styrol	6,6	12,0	8,2	10,2
andere Aromaten	2,31	2,73	2,25	2,69
Σ Aromaten	9,9	17,3	12,1	15,4
Ruß	1,71	2,96	1,70	2,79
nicht detektiert	3,67	2,59	2,85	3,46
Summe	100,0	100,0	100,0	100,0

Es ist in keiner Fraktion ein deutlicher Trend zu erkennen. Die Gasfraktionen, die aliphatischen Öle und selbst die hochsiedenden Wachse bleiben auch bei höherer Verweilzeit im Rahmen der Versuchungenauigkeiten nahezu konstant. Lediglich die Ausbeute an niedrigsiedenden Wachsen nimmt wie erwartet etwas ab. Hierdurch wird aber nicht die Fraktion der aliphatischen Öle erhöht, sondern die Ausbeute an Aromaten steigt an.

Anscheinend treten bei diesen verhältnismäßig milden thermischen Bedingungen bereits Sekundärreaktionen auf, die zur Produktion aromatischer Verbindungen führen. Durch die geringen Volumenströme und den damit einhergehenden hohen Gaskonzentrationen im Reaktor werden diese offensichtlich begünstigt. Bei kürzeren Verweilzeiten um 1 bis 1,5 s in der Wirbelschicht treten Sekundärreaktionen erst bei höherer Temperatur zwischen 700°C und 750°C auf [Schlesselmann, 1996].

Insgesamt konnten etwas weniger Sekundärrohstoffe als bei den Versuchen I2 bis I4 erhalten werden, denn die Rußproduktion steigt leicht an auf 2,6 bis 3,5 m%. Der Anteil an Wertkomponenten ist mit 97,4 bzw. 96,5 m% allerdings immer noch sehr hoch.

5.6.3 Vergleich Pyrolyse-GC/MS Experimente und Wirbelschichtversuche

Die Ergebnisse von Pyrolyse-GC/MS Experimenten und Wirbelschichtversuchen sind nicht so gut vergleichbar wie bei der Untersuchung des Temperatureinflusses. Es werden zwar wie erwartet längerkettige Verbindungen C₂₀ bis C₃₇ abgebaut, dafür entstehen allerdings nicht wie gewünscht mehr aliphatische Öle, sondern vermehrt Aromaten. Erstaunlicherweise wirkt sich die Verweilzeiterhöhung lediglich auf die Fraktion der leichtsiedenden nicht aber der hochsiedenden Wachse aus.

Um im Pyrolyseofen des Pyrolyse-GC/MS andere Verweilzeiten einzustellen, musste die Probenmenge an die verschiedenen Trägergasströme angepasst werden, um befriedigende chromatographische Bedingungen herzustellen. Durch Variation des Splitflusses kann man den höheren Trägergasstrom bei gleicher Probenmenge nur eingeschränkt kompensieren.

Durch die geringer werdenden Probenmengen bei höheren Verweilzeiten kommt es zu sehr geringen Gaskonzentrationen in der heißen Ofenzone, so dass die Wahrscheinlichkeit für das Auftreten von Sekundärreaktionen äußerst gering wird. Der Verdünnungseffekt durch das Trägergas ist zu groß.

Im Wirbelschichtreaktor hingegen sind infolge der geringen Volumenströme die Gaskonzentrationen im Reaktor sehr hoch. Es kommt vermehrt zum Auftreten von Sekundärreaktionen, die zu gesteigerter Aromatenbildung führen.

Um die Verhältnisse im Wirbelschichtreaktor nachzuahmen, müsste der Eintrag sehr klein eingestellt werden. Dies würde allerdings zu so kleinen Umsätzen führen, die den Betrieb der Anlage unökonomisch werden lassen.

5.7 Versuch an der LWS 1

Um zu untersuchen wie sich die Kreisgasführung, bei der das entstehende Pyrolysegas zur Fluidisierung der Wirbelschicht genutzt wird, auf das Produktspektrum auswirkt, wurde als erstes ein Versuch an der LWS 1 durchgeführt.

Um die an dieser kleinen Anlage kürzere Wirbelschichtverweilzeit von 0,5 s auszugleichen und die gleiche Crackschärfe zu erreichen wie an der LWS 4, wurde eine höhere Versuchstemperatur gewählt. Die mittlere Temperatur betrug 695°C. Die Versuchsparameter dieses Versuchs sind in Tabelle 5.7-1 dargestellt.

Tab.5.7-1 - Versuchsparameter des Wirbelschichtversuchs

Versuch	I1
Wirbelgas	Kreisgas
Wirbelmedium	Quarzsand
Körnung [mm]	0,1 – 0,3
mittlerer Korndurchmesser [mm]	0,134
Masse [g]	500
Temperatur	
Wirbelschicht	695 ± 5°C
Freeboard	620 ± 1°C
Gesamtverweilzeit	1,8
Wirbelschicht-Verweilzeit	0,5
Freeboard-Verweilzeit	1,3
Eintragsmaterial	
Masse [g]	102,3
Eintragsdauer [min]	53
Durchsatz [g/h]	115,3
Volumenströme	
	Normbedingungen (1,013 bar/273,15 K)
Wirbelgasstrom [m ³ /h]	0,40
N ₂ -Seitenstrom [m ³ /h]	0,01
Überschussgasstrom [m ³ /h]	0,0002
Produktgasvolumenstrom [m ³ /h]	0,08
Gesamtgasvolumenstrom [m ³ /h]	0,49
	Versuchsbedingungen 1,033 bar/ 968,15 K
Wirbelgasstrom [m ³ /h]	1,38
N ₂ -Seitenstrom [m ³ /h]	0,03
Überschussgasstrom [m ³ /h]	0,0007
Produktgasvolumenstrom [m ³ /h]	0,27
Gesamtgasvolumenstrom [m ³ /h]	1,68

Die organische Massenbilanz weist eine Wiederfindung von 98,2% auf und liegt damit in einem vergleichbaren Bereich wie die übrigen durchgeführten Versuche, wie Tabelle 5.7-2 zeigt.

Tab.5.7-2 - organische Massenbilanz des Wirbelschichtversuchs

Versuch	II
Gase [g]	66,6
Öle [g]	22,3
niedrigsiedende Wachse [g]	9,19
hochsiedende Wachse [g]	-
Ruß [g]	2,08
Summe Pyrolyseprodukte [g]	100,1
Organikanteil (99,7%) am Einsatzmaterial [g]	101,9
Bilanzverlust (-), Bilanzüberschuß (+) [g]	-1,82
Wiederfindungsrate [%]	98,2

-: keine Fraktion

In Tabelle 5.7-3 ist die Gesamtstoffbilanz des Versuchs aufgeführt.

Der Gasanteil, insbesondere die Ethen- und Propenanteile steigen gegenüber den anderen Versuchen stark an. Die längerkettigen aliphatischen Verbindungen nehmen stark ab, während vermehrt aromatische Komponenten, insbesondere BTX-Aromaten aufgebaut werden.

Die Kreisgasführung bewirkt den verstärkten Ablauf von Sekundärreaktionen, die aromatische Systeme aufbauen.

Zur Gewinnung von aliphatischen Ölen ist sie bei dieser Temperatur nicht geeignet. Aber auch in niedrigeren Temperaturbereichen kommt es bei Kreisgasführung schon zu vermehrter Aromatenproduktion wie Literaturversuche zeigen (s. Kap.5.8).

Tab.5.7-3 - Gesamtstoffbilanz des Wirbelschichtversuchs, Angaben in Massenprozent

Versuch	II
Temperatur [°C]	695
WS-Verweilzeit [s]	0,5
Gase	
Wasserstoff	0,34
Methan	9,8
Ethen	15,1
Propen	14,6
Butadien	2,57
Rest Gase	12,8
Summe Gase	55,2
Aliphaten	
ΣC_5	6,9
ΣC_6	4,91
ΣC_7	1,30
ΣC_8	0,38
ΣC_9	0,13
<i>davon 2,4-Dimethylhepten</i>	<i>0,00</i>
ΣC_{10}	0,38
ΣC_5-C_{10}	14,0
ΣC_{11}	0,21
ΣC_{12}	0,02
ΣC_{13}	0,35
ΣC_{14}	0,03
ΣC_{15}	0,04
ΣC_{16}	0,03
ΣC_{17}	0,03
ΣC_{18}	0,02
ΣC_{19}	0,02
ΣC_{20}	0,02
$\Sigma C_{11}-C_{20}$	0,78
Σ aliphatisches Öl, C₅-C₂₀ (Sdp. 30-300°C)	14,8
Σ niedrigsiedende Wachse, C₂₀ bis C₃₇ (Sdp. 300-500°C)	9,2
Σ hochsiedende Wachse, >C₃₇ (Sdp. >500°C)	0,00
Aromaten	
BTX	9,9
Styrol	6,6
andere Aromaten	2,01
Σ Aromaten	18,5
Ruß	2,08
nicht detektiert	0,30
Summe	100,0

5.8 Vergleichsversuche

In Tabelle 5.8-1 sind einige Vergleichsversuche aus anderen Arbeiten zusammengestellt.

Tab.5.8-1 – Vergleichsversuche zur Wirbelschichtpyrolyse

Experimentator	JSK	JSK	JSK	BS	MP	CS	CS
Einsatzmaterial	Alt-KS	Alt-KS	Alt-KS	Alt-KS	Neu-KS	Alt-KS	Alt-KS
PE [%]	70	70	70	97	54	97	73
PP [%]					36		
PS [%]	30	30	30	3	10	3	26
PVC [%]	0	0	0	0	0	0	1
Bedingungen							
Pyrolyseanlage	LWS 5	LWS 5	LWS 5	LWS 3	LWS 4	LWS 3	LWS 3
Wirbelgas	Pyrogas	Pyrogas	Pyrogas	H₂O	Pyrogas	H₂O	H₂O
Temperatur [°C]	600	630	655	603	510	655	700
Durchsatz [g/h]	514	480	533	1066	1044	1887	1302
Gesamtverweilzeit [s]	2,7	3,6	3,7	3,5	4,1	2,7	3,0
WS-Verweilzeit [s]	0,8	0,7	0,7	1,2		0,6	
Freeb.-Verweilzeit [s]	1,9	2,9	3,0	2,3		2,1	
Produkte							
Methan	3,10	5,1	10,1	1,80	0,29	5,4	6,3
Ethen	2,60	5,6	7,4	8,1	0,45	24,0	18,4
Propen	3,98	5,3	6,1	7,7	1,70	18,0	11,0
Σ Gase	15,6	22,8	36,2	30,0	4,1	68,0	50,1
Σ aliphatische Öle	12,4	12,9	7,5	37,0	15,1	9,8	2,5
BTX-Aromaten	5,3	6,3	9,3	1,60	0,51	5,9	9,9
Rest aromatische Öle	28,0	28,8	29,3	0,10	7,2	2,60	28,5
Σ aromatische Öle	33,3	35,0	38,6	1,70	7,7	8,5	38,4
niedrigsiedende Wachse	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	22,0	n.b.	n.b.
Destillationsrückstand	20,2	10,2	6,2	19,3	47,4	13,0	4,00
Ruß	4,10	4,80	5,1	0,00	0,14	0,60	3,80
nicht identifiziert, nicht detektiert	14,4	14,3	6,4	12,3	3,60	0,10	0,70
Summe	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0

JSK: Joo-Sik Kim [JSK, Diss]

MP: Martin Predel [Predel, Diss]

BS: Bernd Schlesselmann [BS, Diss]

CS: Christoph Simon [Simon, Diss; Simon, Diplom]

Alt-KS: Altkunststoffgemisch

Neu-KS: Neukunststoffgemisch

n.b.: nicht bestimmt

Die Zusammenstellung zeigt, dass bei höherer Temperatur die Gasproduktion ansteigt, unabhängig davon, ob die Wirbelschicht mit Pyrolysegas oder einem Inertgas fluidisiert wird. In der gleichen Weise nehmen längerkettige Kohlenwasserstoffe, also die Öle, die niedrig- und hochsiedenden Wachse ab. Allerdings werden bei Kreisgasführung auch bei optimaler Temperatur (600°C) für eine maximale Ausbeute an aliphatischen Ölen, vermehrt aromatische Komponenten aufgebaut. Es treten also bei vergleichsweise geringer Temperatur bereits Aufbaureaktionen zu aromatischen Komponenten auf. Demnach ist beim Betrieb einer großtechnischen Anlage zur Erzielung von aliphatischen Ölen ebenfalls die Verwendung eines Inertgases wie Stickstoff notwendig, um die Aromatenproduktion zu unterdrücken.

Das verwendete dehydrohalogenierte Polyolefingemisch verhält sich weitestgehend wie ein nicht extrudiertes Polyolefingemisch. Es fallen keine größeren Unterschiede auf. Je höher der Anteil an PE und PP ist, desto höher ist auch die Ausbeute an aliphatischen Ölen, wenn man bei optimaler Temperatur arbeitet.

Niedrigere Temperaturen als 600°C führen zu vermehrter Wachsproduktion und die Ausbeute an aliphatischen Ölen geht zurück.

5.9 Chlor- und Metallbilanzen der Wirbelschichtversuche

5.9.1 Chlorbilanzen und Kalkzuschlag

Um den geringen Restanteil von gebundenem Chlor nicht in die Produktfraktionen gelangen zu lassen, wurde in den Versuchen I2 bis I6, zur Absorption des bei der Pyrolyse entstehenden Chlorwasserstoffs, gebrannter Kalk (CaO) zugesetzt. Dieser wurde vor den einzelnen Versuchen mit dem Edukt gut vermengt und gleichzeitig in den Reaktor befördert. Hierbei stellte sich heraus, dass das CaO die Förderung des Einsatzmaterials bei gleicher Umdrehungszahl der Dosier- und Eintragungsschnecke ca. um den Faktor 1,2 beschleunigt.

Die Reaktion von Chlorwasserstoff mit CaO zu CaCl₂ verläuft nicht stöchiometrisch. Nach [Weinell, 1992] muss bei den gewählten Versuchstemperaturen mit einem 2,2fachen bzw. 2,6fachen molaren Überschuss von CaO gearbeitet werden. Tabelle 5.9.1-1 zeigt die Chlorbilanzen und die Menge an zugegebenem Kalk für die einzelnen Versuche. Bei dem analysierten Chlor handelt es sich nicht etwa um elementares Chlor, sondern um anorganisch und organisch gebundenes Chlor.

Tab.5.9.1-1 Bilanzen anorganisch und organisch gebundenem Chlors und Kalkzuschlag

Versuch	I1	I2	I3	I4	I5	I6
Einwaage CaO [mg]/ 1 kg Einsatzmaterial		4557	4557	5127	4557	4557
Einwaage CaO [mg]		7278	9367	15060	11392	11394
Kunststoffeintrag [g]	102	1597	2056	2938	2500	2501
Chloreintrag [mg]	183	1875	3700	5288	4500	4501
Faktor stöchiometrischer Überschuss Kalk		2,2	2,2	2,6	2,2	2,2
Konzentrationen anorganisch und organisch gebundenem Chlors						
	Angaben in [ppm]					
Gas	1144	3	1	2	4	0
Zyklonfraktion	-	1100	18900	17100	22700	27700
Öl (Siedeschnitt 300°C)	1350	4	3	3	3	1
niedrigsiedende Wachse	40	0	0	0	0	0
hochsiedende Wachse	-	0	0	0	0	0
Reaktorrückstand	25710	340	450	640	300	250
Gehalte anorganisch und organisch gebundenem Chlors						
	Angaben in [mg]					
Gas	64,5	1,25	0,88	3,39	1,92	0,00
Zyklonfraktion	-	171,6	113,4	159,9	908,0	955,7
Öl (Siedeschnitt 300°C)	74,7	2,05	1,83	2,21	2,81	0,80
niedrigsiedende Wachse	0,54	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
hochsiedende Wachse	-	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Reaktorrückstand	41,28	2656,6	3500,1	5109,1	3449,7	3398,8
Summe:	181,0	2831,5	3616,2	5268,6	4362,4	4355,2
Wiederfindung [%]:	98,8	98,5	97,7	99,6	96,9	96,8

-: keine Fraktion vorhanden; n.n.: nichts nachgewiesen

Es stellte sich heraus, dass bei den Versuchen mit Kalkzuschlag der Cl-Anteil in den Produktfraktionen unter den Zielwert von 10 ppm gebracht werden konnte. Die Wachsfraktionen waren sogar chlorfrei. Die Hauptmengen in Form von CaCl_2 verblieben im Reaktor bzw. fielen in der Zyklonfraktion an (s. Abb.5.9.1-1 und Abb.5.9.1-2). Im Versuch I1 hingegen, bei dem kein Kalkeintrag vorgenommen wurde, waren die Produktfraktionen deutlich belastet.

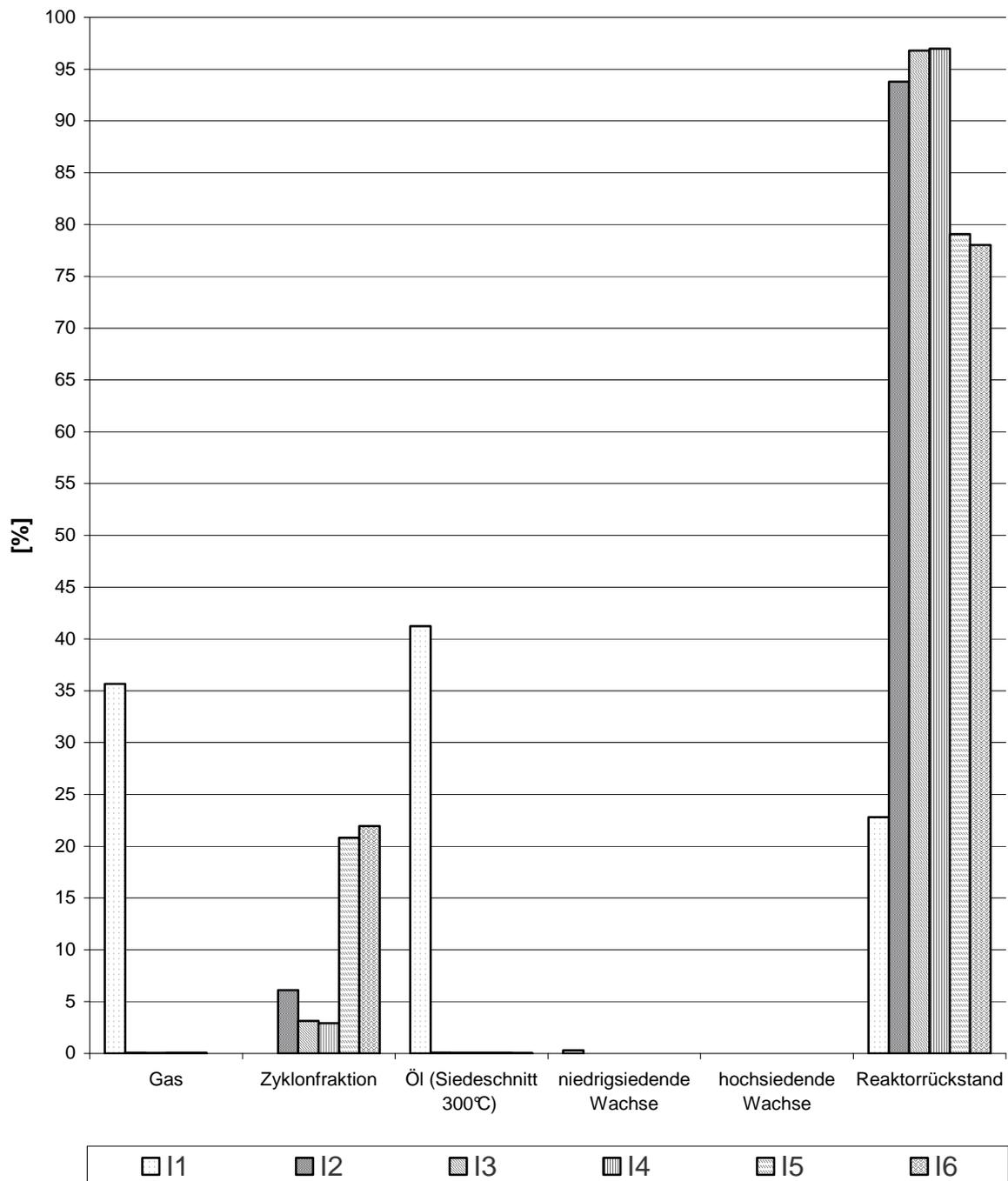


Abb.5.9.1-1 prozentuale Verteilung anorganisch und organisch gebundenem Chlors auf die Einzelfraktionen bei den Versuchen I1 bis I6

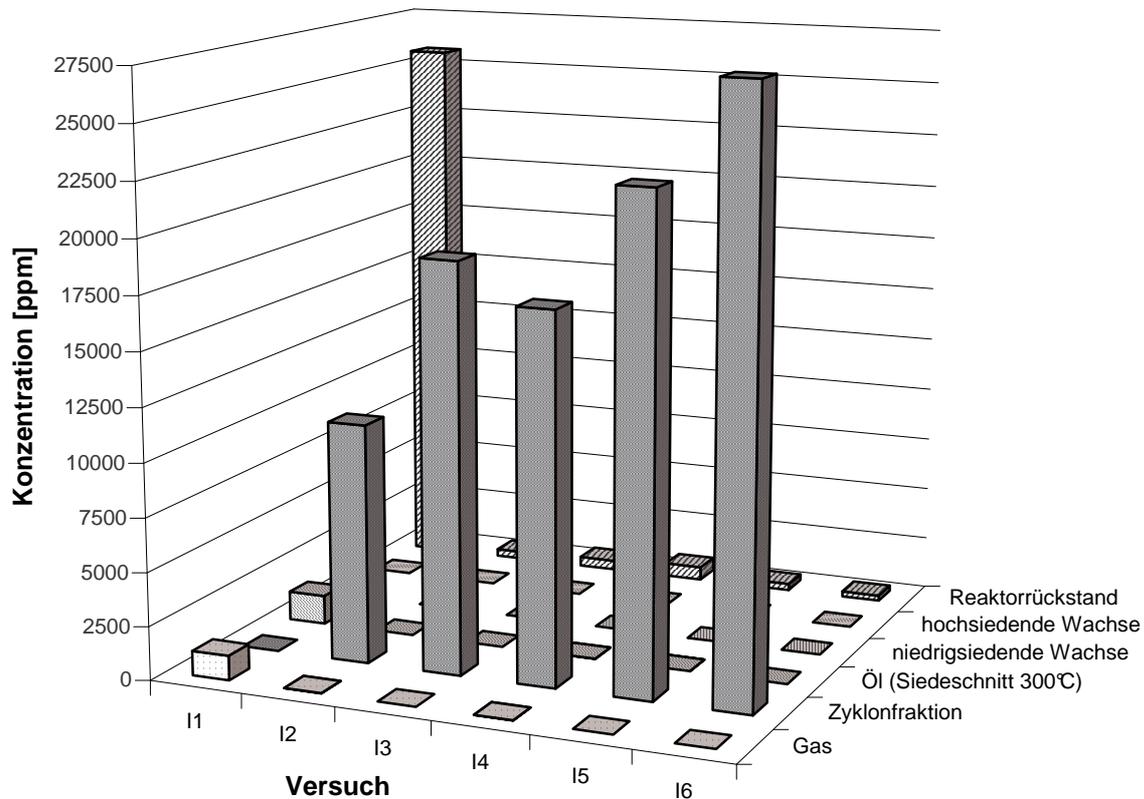


Abb.5.9.1-2 Konzentrationen anorganisch und organisch gebundenem Chlors in den Einzelfractionen bei den Versuchen I1 bis I6

In den Versuchen mit Kalkzuschlag traten wegen der nur noch geringen Restchlormenge im Edukt auch nicht die gefürchteten Probleme in der Form auf, wie sie in Kapitel 3.5.1 beschrieben wurden. Zwar gelangte immer noch ein Teil des entstehenden Calciumchlorids und unverbrauchtes CaO in die Abscheidvorrichtungen und die Produktfraktionen, dies führte aber zu keinem Zeitpunkt zu Verstopfungen oder sonstigen Problemen. Da die Produktfraktionen vor der Weiterverwendung ohnehin jeweils noch gereinigt werden müssten, verbliebe das CaCl_2/CaO -Gemisch im Rückstand.

Bei dieser Art der Versuchsführung entstanden demnach pro kg Einsatzmaterial lediglich 1,84 g CaCl_2 und es verblieben nur 3,63 g unverbrauchtes CaO, das erneut in den Prozess eingebracht werden kann.

5.9.2 Metallbilanzen

Um den Verbleib einzelner Metalle aus im Edukt enthaltenen Additiven zu bestimmen, wurden die Edukt- und Produktfraktionen hinsichtlich einiger Metalle analysiert. Insbesondere Bleiadditive, die in großen Mengen als Weichmacher in PVC verwendet werden, waren von Interesse. Tabelle 5.9.2-1 zeigt die analytischen Ergebnisse.

Tab.5.9.2-1 - Metallgehalte in den Edukt- und Produktfraktionen, Angaben in [mg]

Eduktfraktionen	Zn	Ca	Cr	Pb	Al
Kalk					
I1	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
I2	n.n.	5201,5	n.n.	n.n.	n.n.
I3	n.n.	6694,5	n.n.	n.n.	n.n.
I4	n.n.	10763,2	n.n.	n.n.	n.n.
I5	n.n.	8141,8	n.n.	n.n.	n.n.
I6	n.n.	8143,4	n.n.	n.n.	n.n.
Sand 0,3-0,5 mm					
I1	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
I2	136,0	258,4	18,4	14,4	11219
I3	136,0	258,4	18,4	14,4	11219
I4	136,0	258,4	18,4	14,4	11219
I5	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
I6	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Sand 0,1-0,3 mm					
I1	n.n.	50,5	1,65	0,90	1410
I2	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
I3	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
I4	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
I5	n.n.	1211	39,6	21,6	33832
I6	n.n.	1413	46,2	25,2	39473
Einsatzmaterial					
I1	n.n.	n.n.	0,13	267,6	5,95
I2	n.n.	n.n.	2,08	4199	93,3
I3	n.n.	n.n.	2,67	5404	120,0
I4	n.n.	n.n.	3,82	7723	171,6
I5	n.n.	n.n.	3,25	6572	146,0
I6	n.n.	n.n.	3,25	6573	146,0

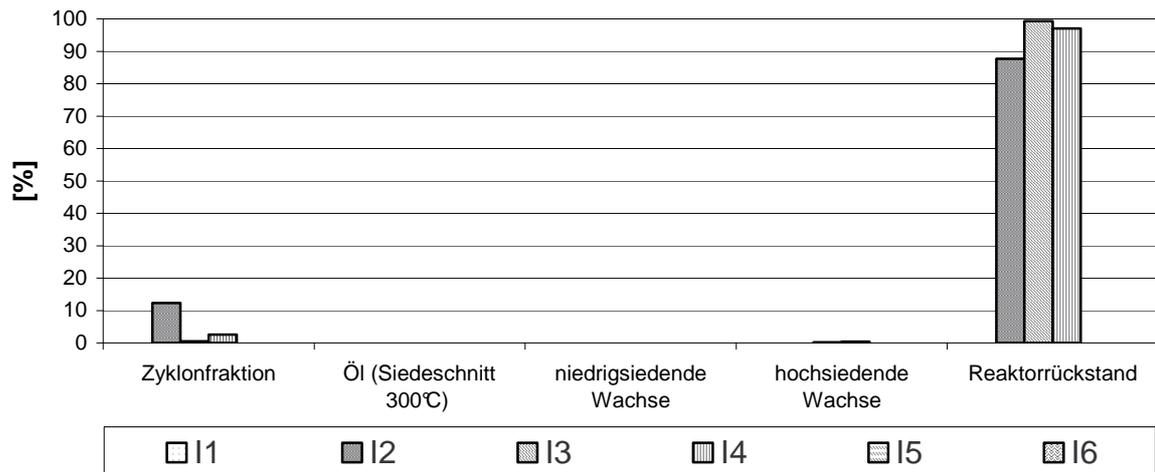
Produktfraktionen	Zn	Ca	Cr	Pb	Al
Zyklonfraktion					
I1	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
I2	21,37	1361	16,22	258,6	686,6
I3	0,80	900,5	3,55	5,12	12,54
I4	4,00	106,65	3,74	12,18	47,4
I5	n.n.	1732	22,88	9,20	221,80
I6	n.n.	3114,07	6,12	2,28	132,4
Öl (Siedeschnitt 300°C)					
I1	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	0,17
I2	n.n.	n.n.	n.n.	0,02	n.n.
I3	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
I4	n.n.	0,72	0,01	0,01	0,03
I5	n.n.	0,53	n.n.	n.n.	0,05
I6	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	0,07
niedrigsiedende Wachse					
I1	n.n.	3,90	n.n.	0,04	0,27
I2	n.n.	1,18	0,03	0,01	0,13
I3	n.n.	1,63	0,07	0,01	0,10
I4	n.n.	1,56	n.n.	0,04	0,06
I5	n.n.	1,62	0,02	0,03	0,05
I6	n.n.	0,27	n.n.	n.n.	0,09
hochsiedende Wachse					
I1	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
I2	n.n.	2,62	0,04	0,27	1,73
I3	0,37	4,85	0,05	3,05	21,57
I4	0,62	4,40	0,03	1,62	21,38
I5	n.n.	4,49	0,01	0,01	0,41
I6	n.n.	1,05	n.n.	n.n.	0,12
Reaktorrückstand					
I1	n.n.	45,02	1,18	213,3	924,1
I2	152,4	3672	3,91	3297	7931
I3	159,4	5141	14,06	4712	8189
I4	151,7	10165	15,63	7056	8110
I5	n.n.	6954	16,41	6141	27754
I6	n.n.	5346	35,16	6126	35356,
Bilanz					
	Zn	Ca	Cr	Pb	Al
I1	n.n.	-1,56	-0,60	-55,22	-491,1
I2	37,73	-423,3	-0,28	-556,8	-2693
I3	24,61	-904,6	-3,34	-698,4	-3116
I4	20,29	-742,9	-2,82	-667,6	-3212
I5	n.n.	-660,8	-3,54	-443,0	-6003
I6	n.n.	-1095	-8,16	-470,5	-4131
Wiederfindung					
	Angaben in [%]				
I1	-	96,9	66,5	79,4	65,3
I2	127,8	92,3	98,6	86,8	76,2
I3	118,1	87,0	84,2	87,1	72,5
I4	114,9	93,3	87,3	91,4	71,8
I5	-	92,9	91,8	93,3	82,3
I6	-	88,5	83,5	92,9	89,6

n.n.: nicht nachgewiesen

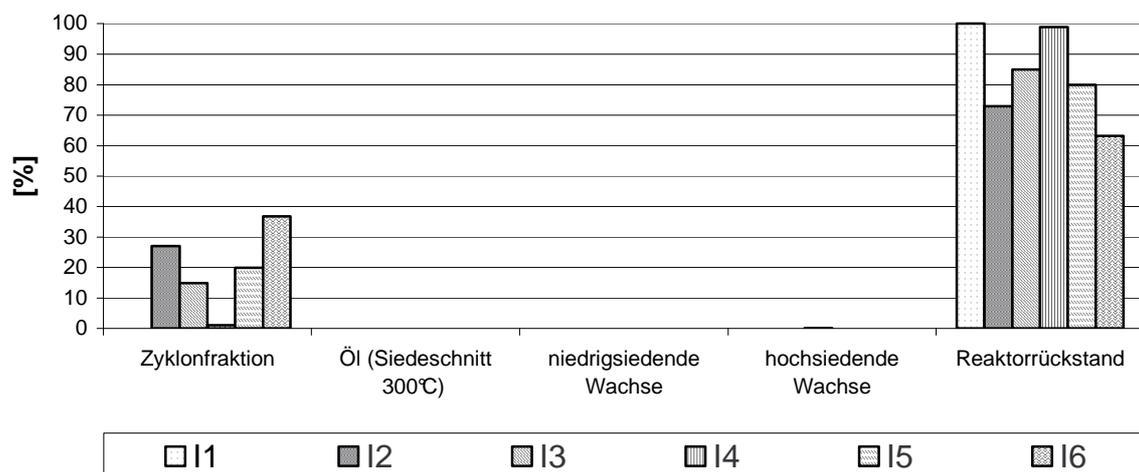
Die Wiederfindungsquoten liegen in einigen Fällen lediglich um 65%, in anderen Fällen über 100%. Dieses ist größtenteils auf die Methode der AAS zurückzuführen, die für Spurenanalytik ausgelegt ist und nicht für größere Metallgehalte.

Der Trend in den Ergebnissen ist allerdings eindeutig und wird in den Grafiken (Abb.5.9.2-1) noch anschaulicher.

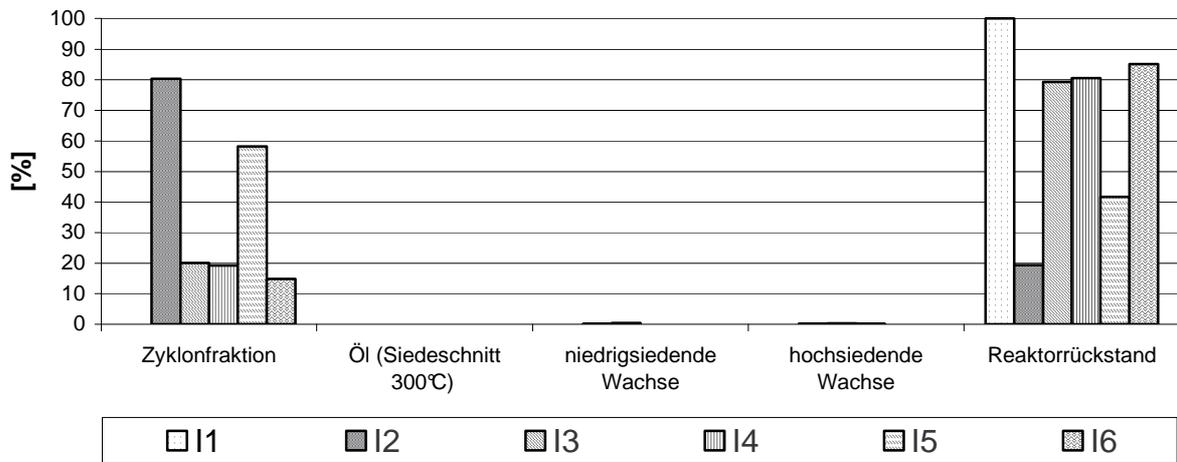
Zn-Verteilung



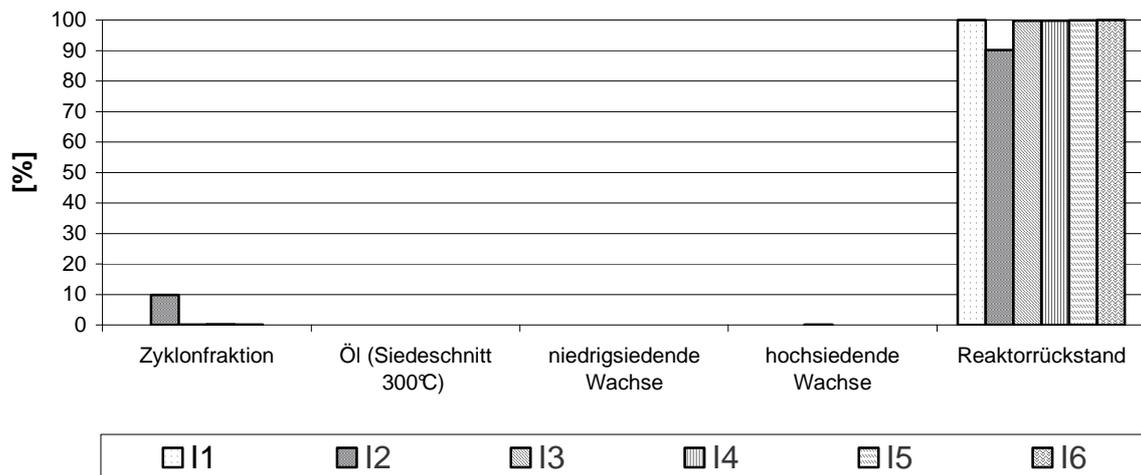
Ca-Verteilung



Cr-Verteilung



Pb-Verteilung



Al-Verteilung

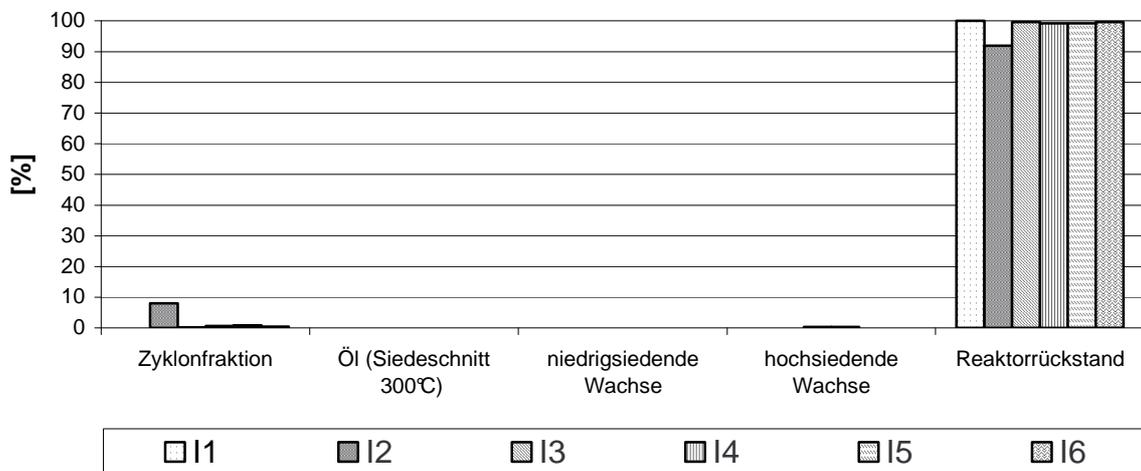


Abb.5.9.2-1 prozentuale Verteilung von Metallen in den Produktfraktionen bei den Versuchen I1 bis I6

Die eingetragenen Metalle finden sich zum weitaus überwiegenden Teil im Reaktorrückstand und der Zyklonfraktion wieder. Die Produktfraktionen sind hingegen kaum bis gar nicht belastet.

Die Metalle insbesondere die gesundheitsschädlichen Schwermetalle konzentrieren sich auf zwei Fraktionen und finden sich nicht in den wertvollen Zielprodukten.

5.10 Energiebetrachtung der Wirbelschichtversuche

Die LWS 4 ist mit zwei Zeitmessuhren ausgestattet, die die Betriebsdauer der Vorheizung und der Wirbelschichtheizung ermitteln. Mit der bekannten Leistungsaufnahme von jeweils 1,9 kW der beiden Heizungen kann der Energiebedarf für einen Versuch ermittelt werden. Dieser teilt sich auf in:

1. die Energie, die zum Aufheizen des Wirbelgases auf Betriebstemperatur,
2. die Energie, die zum Aufheizen des Reaktormaterials und des Sandes,
3. die Energie, die zum Aufheizen und zur Zersetzung des Edukts und seiner Spaltprodukte benötigt wird sowie
4. den Wärmeverlust des Reaktors und den Wärmeaustrag durch das Gas.

Um die einzelnen Parameter zu ermitteln, wurde die Zeit gemessen, die benötigt wurde, um den Reaktor auf Betriebstemperatur zu bringen. Dann wurden über einen definierten Zeitraum (30 bis 45 min.) die Betriebsminuten ermittelt, die benötigt wurden, um den Reaktor bei gleichmäßigem Durchstrom von Stickstoff auf Betriebstemperatur zu halten. Ab Eintragsbeginn wurden die Betriebsminuten ermittelt, um den Versuch durchzuführen und dabei den Reaktor auf Betriebstemperatur zu halten.

Die Energie, die benötigt wird, um den Reaktor auf Betriebstemperatur zu halten, entspricht der Menge, um das Wirbelgas auf Betriebstemperatur zu erwärmen zuzüglich dem Wärmeverlust des Reaktors und dem Wärmeaustrag durch das Wirbelgas.

Die Differenz dieser Größe zur Energie, die für den gesamten Versuch benötigt wird, entspricht damit der Energie, die für die Pyrolysereaktionen und die Verdampfung der Spaltprodukte benötigt wird. Aus der Eintragsmenge kann dann die für das Eintragsmaterial benötigte Pyrolyse- und Verdampfungsenergie berechnet werden.

Da unter technischen Bedingungen das entstehende Pyrolysegas zur Beheizung der Anlage genutzt würde, wurde mit Hilfe der ermittelten Gas-Heizwerte berechnet, wie viel produziertes Gas für den Betrieb der Anlage benötigt wird. Entsprechend kann man diesen

Wert auf das benötigte Einsatzmaterial umrechnen. Die entsprechenden Größen sind in Tabelle 5.10-1 zusammengestellt.

Tab.5.10-1 – Energiebetrachtungen der Wirbelschichtversuche I2 bis I6

Versuch	I2	I3	I4	I5	I6
Energie zum Aufheizen des Reaktors auf Betriebstemperatur [MJ]	12,10	14,97	16,32	13,87	16,69
Eintrag [g]	1597	2056	2938	2500	2501
Durchsatz [g/h]	913	839	1268	1230	994
Versuchsdauer [min]	123	157	146	123	187
Parameter für gesamten Versuch					
Energie für gesamten Versuch [MJ]	13,53	16,63	18,54	14,88	15,72
⇒ davon Energie zum Erhitzen von N ₂ [MJ]	2,78	3,80	3,64	0,42	1,01
⇒ und Energie, um Reaktor auf Betriebstemperatur zu halten (Ausgleich von Wärmeverlusten, usw.) [MJ]	4,95	6,21	7,30	9,05	8,38
⇒ daraus folgt, Energie für Pyrolyse und Erhitzung des gesamten Einsatzmaterials [MJ]	5,81	6,62	7,61	5,41	6,33

Energie für Pyrolyse und Erhitzung für 1 kg Einsatzmaterial und Spaltprodukte [MJ/kg]	3,64	3,22	2,59	2,16	2,53
Heizwert Gas [kJ/g]	47,0	47,5	48,4	46,4	47,2
Anteil des Gases, um den Reaktor zu beheizen [%]	51	33	23	54	28
Anteil des Einsatzmaterials, um den Reaktor zu beheizen [%]	12	12	11	10	11

Die Energie, um den benötigten Stickstoff auf Betriebstemperatur zu erhitzen ist abhängig von der Wärmekapazität von N_2 bei der entsprechenden Temperatur. Diese wurde nach Gleichung 5.10-1 berechnet:

$$C_p(T) = a + b \cdot T + \frac{c}{T^2} \quad \text{Gl. 5.10-1}$$

$$\text{mit } a = 28,58 \frac{J}{K \cdot mol}, b = 3,77 \cdot 10^{-3} \frac{J}{K^2 \cdot mol}, c = 0,5 \cdot 10^5 \frac{J \cdot K}{mol} \quad [\text{Atkins, 1990}]$$

Es zeigt sich, dass 23 bis 54% des entstehenden Gases zum Betrieb der Anlage benötigt werden. Diese Größe hängt dabei sehr stark von der absolut gebildeten Menge Gas ab.

Durch bessere Isolierungsmaßnahmen bei industriellen Anlagen könnte dieser Wert noch verringert werden, da Wärmeverluste minimiert würden.

Auf das Einsatzmaterial umgerechnet, würden demnach lediglich 10 bis 12% für die Beheizung der Anlage benötigt werden. Durch den Einbau von Wärmetauschersystemen könnten diese Werte noch erheblich verringert werden, da mit der durch das Gas ausgetragenen Wärme das zur Fluidisierung der Wirbelschicht benötigte Gas erhitzt werden kann.

5.11 Fazit und Diskussion

Die Pyrolyse-GC/MS bietet hervorragende Möglichkeiten den Temperatureinfluss und in geringerem Umfang auch den Verweilzeiteinfluss auf die Pyrolyse in der Wirbelschicht im Vorwege zu untersuchen und damit Versuchszeiten an Wirbelschichtanlagen drastisch zu reduzieren. Darüber hinaus bietet die Pyrolyse-GC/MS die Möglichkeit Recyclingpotentiale für Polymere ohne aufwändige Versuche an Wirbelschichtanlagen abzuschätzen.

Allerdings können im Pyrolyseofen keine Kreisgasversuche an Wirbelschichtanlagen simuliert werden, da Sekundärreaktionen im Pyrolyseofen nicht auftreten bzw. erst bei sehr hohen Temperaturen um ca. 750° bis 800°C eine Rolle spielen. In der Wirbelschicht tritt dieser Reaktionstyp schon bei niedrigeren Temperaturen ab ca. 650°C auf sowie bei hohen Gaskonzentrationen beispielsweise bei hohen Verweilzeiten und damit einhergehenden niedrigen Volumenströmen.

Allein durch Kombination der Pyrolyse-Gaschromatographie mit der Massenspektrometrie sind keine Aussagen über die tatsächlichen Ausbeuten in Massenprozent der einzelnen Fraktionen wie bei genauer Analyse der Produkte aus Wirbelschichtversuchen möglich, es können aber sehr zuverlässig Trends angegeben und Ausbeuten kalkuliert werden.

Um zu aussagekräftigeren Ergebnissen zu kommen, müsste mit externen Standards gearbeitet und Responsefaktoren für jede einzelne Komponente bestimmt werden. Eine Berechnung von Responsefaktoren wie bei FI-Detektoren ist nicht möglich. Bei derartiger Vielfalt der Komponenten, wie sie bei Polyolefinpyrolysen auftreten, wäre dies zeitlich enorm umfangreich und damit keine Alternative zu Versuchsreihen an Wirbelschichtanlagen. Einzig bei Polymeren, die nach dem „Reißverschlussmechanismus“ bei der Pyrolyse depolymerisieren, wie z.B. das PMMA, und lediglich eine geringe Anzahl von verschiedenen Produktkomponenten hervorbringen, wäre ein derartiges Vorgehen sinnvoll.

Eine zweckmäßige Erweiterung wäre allenfalls eine Zweitgerät mit einem FI-Detektor oder aber eine Flussteilung am Interfaceeingang des Massenspektrometers zu einem FI-Detektor. Diese Technik ist allerdings sehr aufwändig und wird noch nicht zufriedenstellend beherrscht.

Insgesamt konnten ca. 98 m% des Einsatzmaterials in Sekundärrohstoffe Gas, aliphatische und aromatische Öle sowie Wachse konvertiert werden, wobei die Zielfraktion der aliphatischen Öle bei einer Temperatur von 600°C und einer Wirbelschichtverweilzeit von 6,7 s bei maximal 34,2 m% lag. Bei einer kürzeren Verweilzeit von 1,1 s in der Wirbelschicht, fällt die Ausbeute lediglich um 2% ab. Für großtechnische Anlagen bedeutet dies, dass mit der verfahrenstechnisch günstigeren kurzen Verweilzeit gearbeitet werden kann, ohne einen

großen Ausbeuteverlust befürchten zu müssen. Eine Verweilzeiterhöhung bringt zudem mehr aromatische Verbindungen hervor, die für den Einsatz im Cracker nicht unbedingt gewünscht sind.

Höhere Ausbeuten an aliphatischen Ölen sind mit Temperaturänderungen und Verweilzeitverlängerungen im Rahmen der bestehenden Anlagen nicht zu erzielen.

Zur Steigerung der Ausbeute an aliphatischen Ölen könnte ein Forschungsansatz zum Erfolg führen, der entsprechend wirksame katalytische Komponenten in die Pyrolyse mit einbezieht. Deren Wirksamkeit könnte sehr gut und schnell am Pyrolyse-GC/MS vorab getestet werden [AK, Diplom/ Mertinkat et al., 1998].

Die erhaltenen Wachsfraktionen sind optimal zur Weiterverarbeitung in Steam- bzw. FC-Crackern geeignet, denn sie waren allesamt aromatenfrei, wie entsprechende Infrarotspektren belegen (s. Anhang). Aromaten führen in den Crackern zu unerwünschten Verkokungen.

Das gewählte Verfahrenskonzept bietet sich gerade für die Weiterverarbeitung der Produkte in Crackern an, da die Wachse lediglich als Co-Feed zusammen mit frischem Öl dienen. Bei gleichzeitiger Förderung mit dem durch Pyrolyse produzierten Öl, könnte auf frisches Öl verzichtet werden.

Das produzierte Gas kann zum einen als Brennstoff zur Beheizung der Wirbelschicht oder auch zur weiteren Verwendung in der petrochemischen Industrie genutzt werden.

Von großem Vorteil hat sich die Vorenthalogenierung im Doppelschneckenextruder erwiesen. Das im PVC erhaltene Chlor konnte größtenteils bereits im Extruder entfernt werden. Das verbleibende Restchlor konnte durch Zusatz von wenig CaO weitestgehend aus den Produktfraktionen ferngehalten werden, so dass diese so wenig bzw. gar nicht belastet waren, dass eine Weiterverwendung unproblematisch ist.

Großtechnisch würde der Extruder direkt an den Wirbelschichtreaktor montiert werden und das extrudierte Material ohne den Umweg des Vermahlens und über ein Schneckenförderer in den Reaktor befördert werden. Es böte sich auch an, dem Material bereits am Ende des Extruders, nach durchgeführter Entgasung, das feingemahlene CaO zuzusetzen.

Somit konnte das PVC erfolgreich in das rohstoffliche Recyclingkonzept nach dem Hamburger Verfahren eingebettet werden.

Insgesamt konnten bei den Versuchen mit kurzer Verweilzeit nicht die eingesetzten 15% aromatischer Verbindungen wiedergefunden werden. Dies lässt darauf schließen, dass bereits im Extrusionsprozess, das leicht depolymerisierende PS zu einem geringem Grad abgebaut wurde und monomeres Styrol entwichen ist, so dass von vornherein etwas weniger Polystyrol in den Pyrolyseprozess eingebracht wurde als angenommen.

Bei längerer Verweilzeit finden sich mehr aromatische Verbindungen. Diese werden offensichtlich durch die auftretenden Sekundärreaktionen aufgebaut, die von den geringen Volumenströmen und hohen Gaskonzentrationen im Reaktor begünstigt sind.

6. Pyrolyse von Polycycloolefinen (COC-Materialien)

Neue Polymere des Typs Norbornen/Ethen (COC: Cycloolefin-Copolymer), die mittels Metallocen-Katalyse dargestellt werden, sollten auf ihre Recyclingfähigkeit durch Pyrolyse untersucht werden. Insbesondere sollte geklärt werden, ob cyclische Verbindungen zurückgewonnen werden können. Abbildung 6.-1 zeigt die Reaktionsgleichung, die der Darstellung dieser Copolymere zugrunde liegt sowie die Strukturformel derartiger Norbornen/Ethen-Copolymere.

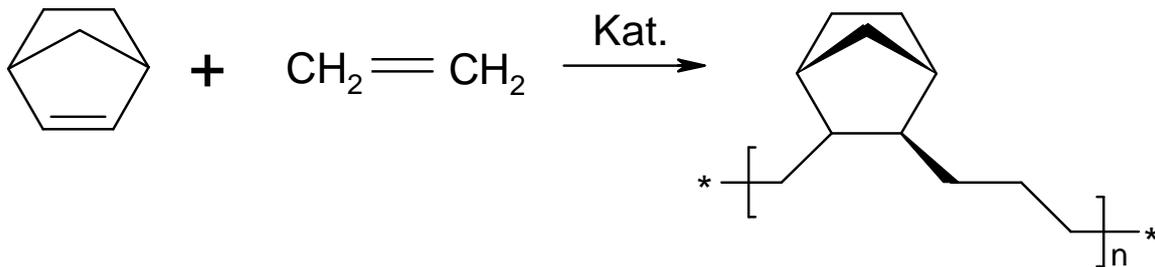


Abb.6-1 – Darstellung und Strukturformel von Norbornen/Ethen-Copolymeren

6.1 Experimente am Pyrolyse-GC/MS

Zur Ermittlung der Recyclingfähigkeit wurden mehrere Pyrolyse-GC/MS Experimente durchgeführt.

Es standen unterschiedliche Copolymere zur Verfügung, die Einbauraten von 15%, 32% und 40% Norbornen aufwiesen.

In Abbildung 6.1-1 sind die Pyrogramme der drei Copolymere bei einer Pyrolyse-Temperatur von 600°C dargestellt.

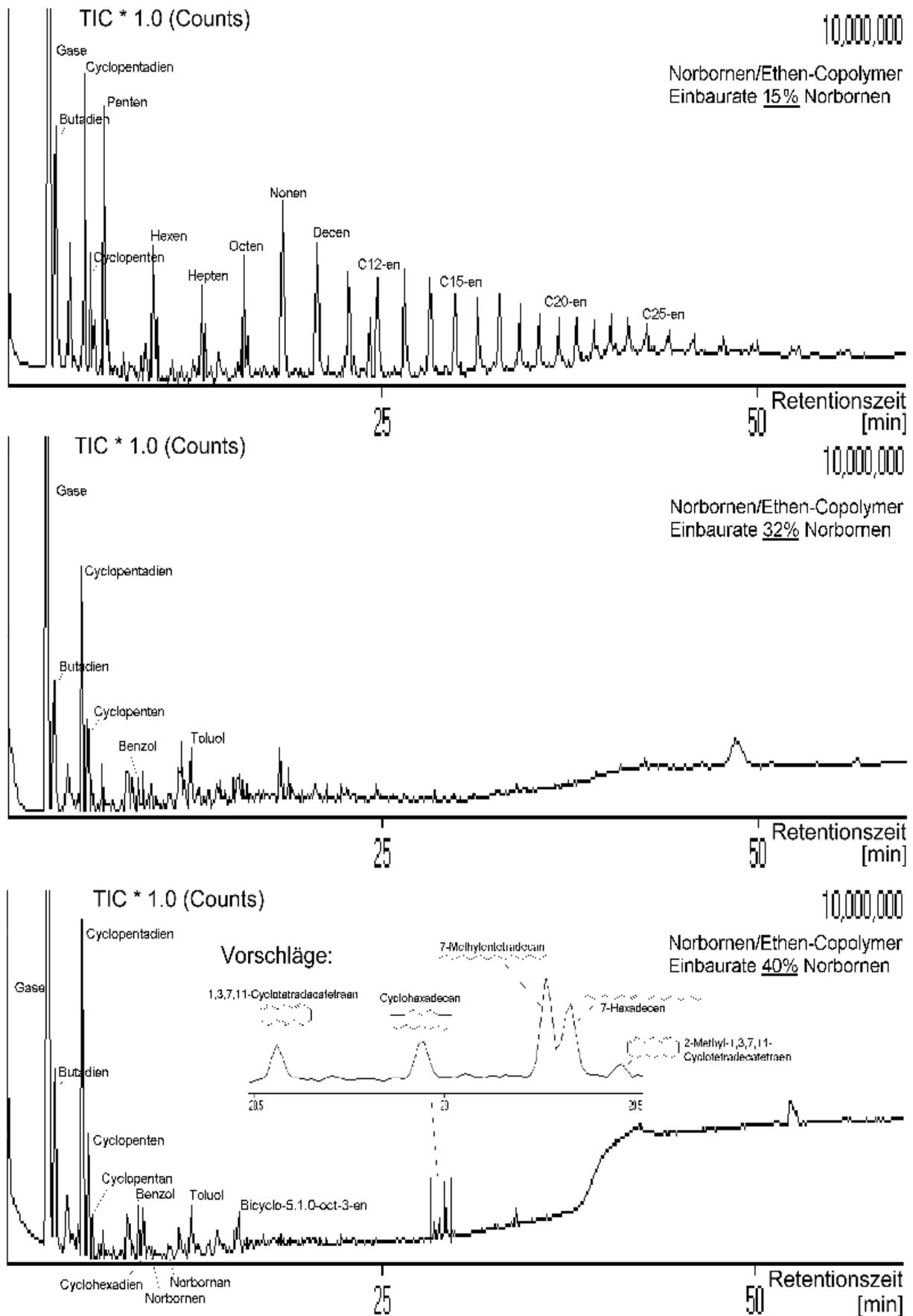


Abb.6.1-1 – Pyrolyse von Norbornen/Ethen-Copolymeren mit Einbautraten von 15%, 32% und 40% Norbornen bei einer Pyrolyse-Temperatur von 600°C

Das Norbornen konnte nicht monomer erhalten werden. Es tritt lediglich in untergeordneter Intensität auf. Es derivatisiert in unterschiedlichste cyclische Verbindungen, insbesondere zerfällt es in einer Retro-Diels-Alder Reaktion in das 1,3-Cyclopentadien.

Es zeigt sich, dass bei niedriger Einbaurrate das Pyrogramm dem eines Polyethylens ähnelt mit Auftreten der homologen Reihe von Kohlenwasserstoffen, deren einfach ungesättigte Komponenten jeweils den größten Peak ausmachen. Es treten die typischen Triplets von Alkadien, Alken und Alkan auf, die im Verhältnis 2:3:1 stehen.

Mit höherer Einbaurrate werden die Pyrogramme aber unterschiedlicher zum Pyrogramm eines Polyethylens. Es treten zwar immer noch die für die PE Pyrolyse typischen Triplets auf, die allerdings nicht mehr so einzigartig sind. Vielmehr treten cyclische Komponenten in Erscheinung, die das Pyrogramm prägen. Typisch wird das Auftreten von Triplets des Typs Cycloalkadien, Cycloalken und Cycloalkan, die im Verhältnis von 3:2:1 erscheinen.

Bei einer Einbaurrate von 40% Norbornen treten im hinteren Teil des Pyrogramms charakteristische Signale auf, die bei anderen Einbauraten nicht gefunden wurden. Die Vorschläge zur Identifikation sind in Abbildung 6.1-1 dargestellt. Hierbei handelt es sich um Verbindungen, die mit Hilfe der Massenspektrendatenbank *Wiley* gefunden wurden. Es handelt sich offensichtlich um Pyrolyseprodukte, die aus 2er- und 3er-Blöcken des Norbornens im Copolymer entstanden sind. Diese Verbindungen findet man bei niedrigeren Einbauraten von Norbornen nicht, da hier gar keine derartigen Blöcke im Copolymer vorhanden sind. Die Pyrogramme können demnach bestens zur Charakterisierung nach dem „Fingerprint“-Prinzip derartiger Copolymere eingesetzt werden.

Tabelle 6.1-1 zeigt die TIC% der einzelnen Komponenten anteilig am Totalionenstrom der unterschiedlichen Copolymere bei einer Pyrolysetemperatur von 600°C.

Tab.6.1-1 - Pyrolyse-GC/MS-Experimente der drei Copolymere bei 600°C, Angaben in [TIC%]

Temperatur	600°C		
	15	32	40
Einbaurate Norbornen [%]			
Gase			
Σ Methan, Ethen, Ethan	11,8	20,6	23,0
Propen	6,0	4,55	2,92
Σ Butene	2,78	3,12	4,33
Butadien	3,09	3,56	3,66
Σ Gase	23,7	31,8	33,9
Aliphaten			
Penten	1,84	1,11	1,05
Cyclopentadien	4,87	9,1	9,5
Cyclopenten	2,00	3,06	3,21
Rest C ₅	2,72	3,82	4,16
Σ C ₅	11,4	17,1	17,9
Hexen	4,62	0,98	0,85
Cyclohexadien	0,40	1,29	1,52
Cyclohexen	0,40	0,76	1,11
Rest C ₆	3,51	7,1	7,7
Σ C ₆	8,9	10,2	11,1
Hepten	2,16	0,25	0,14
Cycloheptatrien	0,11	0,73	0,93
Norbornen	0,00	0,00	0,10
Norbornan	0,25	0,80	1,45
Rest C ₇	2,04	3,21	3,27
Σ C ₇	4,56	4,99	5,9
Σ C ₈	4,3	6,7	8,4
Σ C ₉	3,99	5,3	6,8
Σ C ₁₀	4,24	3,52	2,59
Σ C₅-C₁₀	37,4	47,8	52,9
Σ C₁₁-C₂₀	26,1	12,2	8,51
Σ >C₂₀	11,5	4,22	0,00
Aromaten			
BTX	1,24	3,37	3,83
andere Aromaten	0,13	0,61	0,94
Σ Aromaten	1,37	3,98	4,77
Summe	100,0	100,0	100,0

Tabelle 6.1-2 und Abbildung 6.1-3 zeigen die Verhältnisse von cyclischen zu nicht-cyclischen aliphatischen Verbindungen ab C₅.

Tab.6.1-2 – Zusammenfassung der Entwicklung cyclischer zu nicht-cyclischer Aliphaten bei unterschiedlicher Einbaurate von Norbornen

Temperatur	600°C		
Einbaurate Norbornen [%]	15	32	40
Σ Aliphaten ab C ₅	75,0	64,9	57,4
Σ cyclisch ab C ₅	11,4	23,8	26,2
Σ nicht-cyclisch ab C ₅	63,6	41,0	31,2

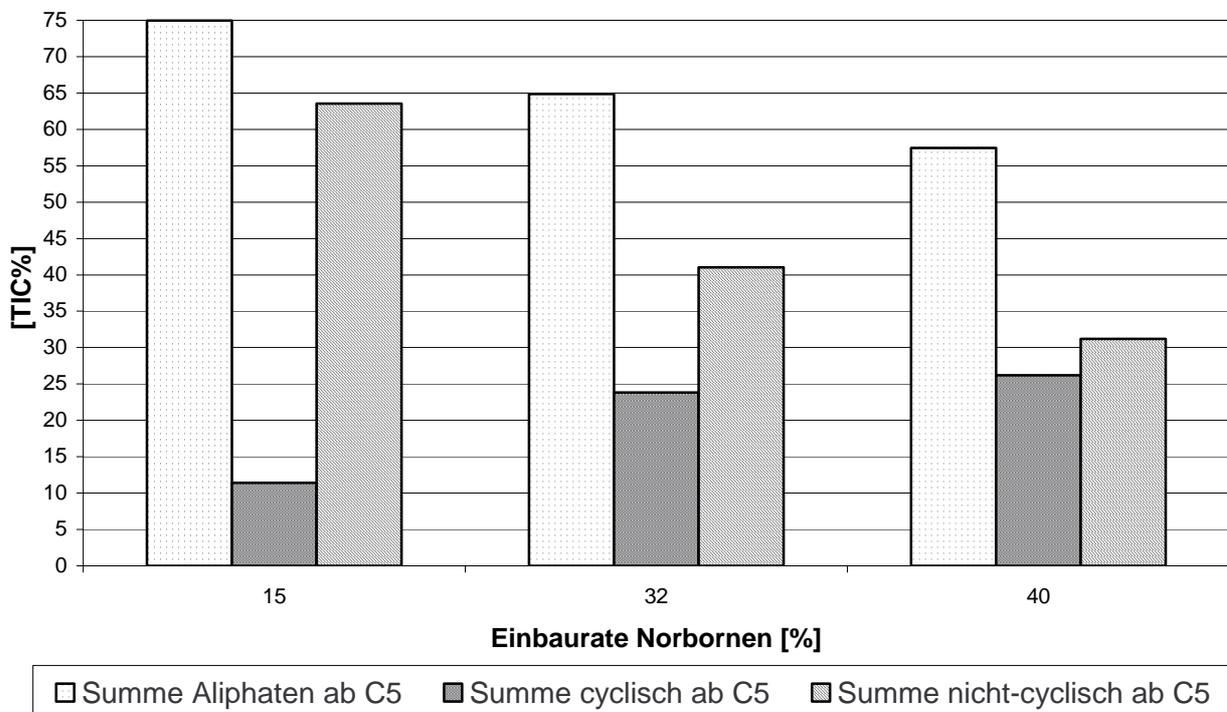


Abb.6.1-3 – Veränderung der cyclischen zu den nicht-cyclischen Aliphaten ab C₅ bei unterschiedlichen Einbauraten von Norbornen

Mit zunehmender Einbaurate an Norbornen treten weniger nicht-cyclische Kohlenwasserstoffe auf, das Verhältnis nicht-cyclischer zu cyclischen Verbindungen fällt von 5,6 bei 15%iger Einbaurate von Norbornen auf 1,2 bei 40%iger Einbaurate ab.

Mit zunehmender Einbaurate von Norbornen steigt auch der Anteil aromatischer Verbindungen, insbesondere den BTX-Aromaten.

Des weiteren ist auffällig, dass die gasförmigen Komponenten Methan, Ethen und Ethan sowie die Butene und Butadiene mit zunehmender Einbaurate von Norbornen ansteigen, während einzig das Propen abnimmt.

Die Fraktion C₅- bis C₁₀-Aliphaten nimmt mit steigender Einbaurate zu, während längerkettige Verbindungen über C₁₁ abnehmen. Bei einer Einbaurate von 40% Norbornen findet man mit Ausnahme der charakteristischen Gruppe (s.Abb. 6.1-1) ab C₁₃ keine längerkettigen Verbindungen mehr.

Das Norbornen konnte selbst bei hohen Einbauraten (40%) nicht bzw. kaum in monomerer Form zurückgewonnen werden. Auch bei niedrigeren Temperaturen ist dies nicht möglich wie Abbildung 6.1-4 verdeutlicht.

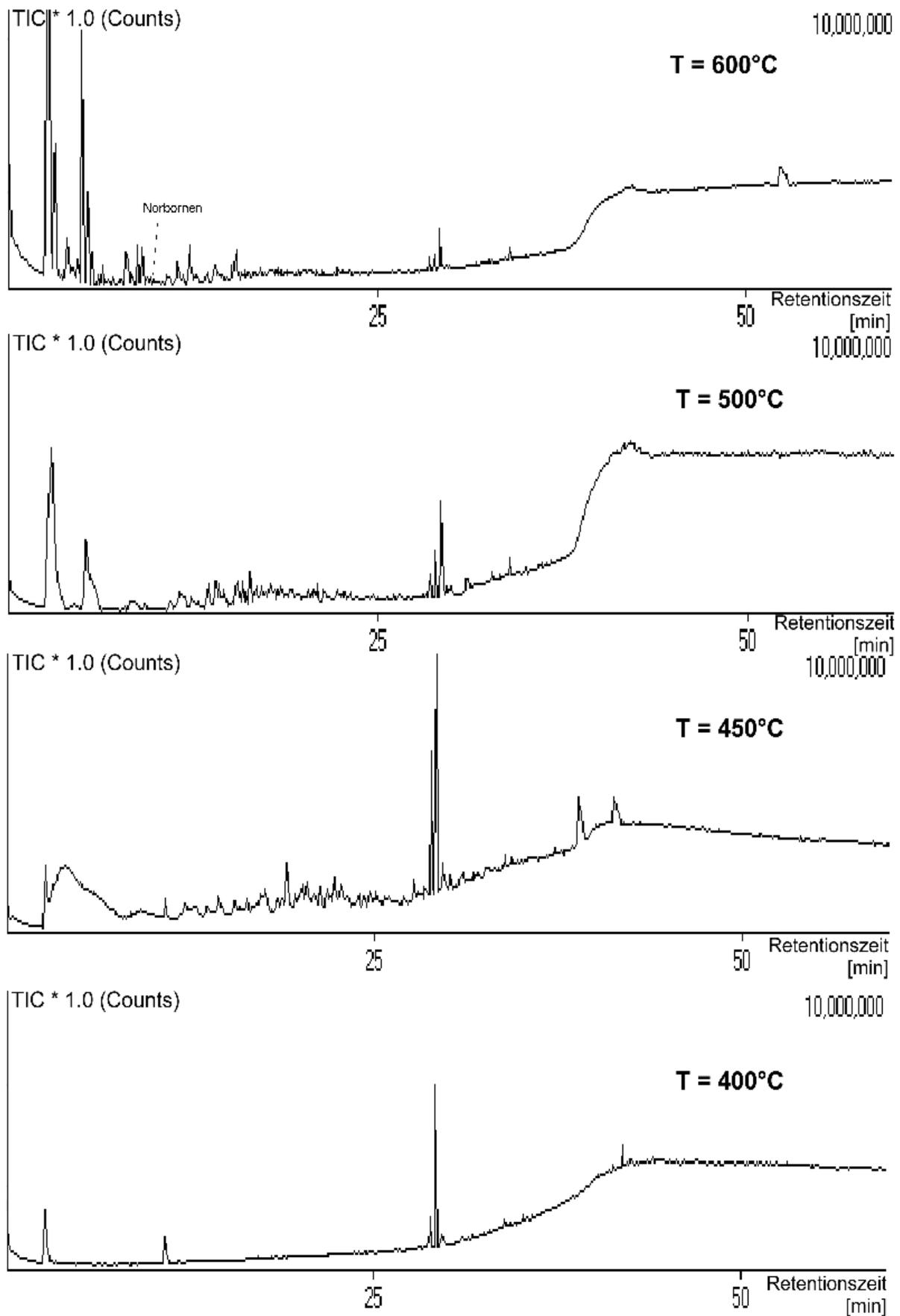


Abb.6.1-4 – Pyrolyse eines Norbornen/Ethen-Copolymers mit einer Einbaurrate von 40% Norbornen bei unterschiedlichen Temperaturen

Es zeigt sich, dass ähnlich wie bei reinem Polyethylen erst ab ca. 500°C eine merkliche Zersetzung des Materials eintritt, vorher sind auch bei gleicher Probenmenge kaum Signale erkennbar.

6.2 Fazit und Diskussion

Die Pyrolyse ist kein geeignetes Verfahren, um das Norbornen in monomerer Form zurück zu gewinnen. Es derivatisiert in zahlreiche andere cyclische Verbindungen, insbesondere zerfällt es in einer Retro-Diels-Alder Reaktion in das 1,3-Cyclopentadien.

Es werden aber ganz charakteristische Gruppen von cyclischen Dienen, Alkenen sowie Alkanen erhalten, die ähnlich typisch sind wie die Triplets aus Alkadien, Alken und Alkan bei der Polyethylenpyrolyse.

Insgesamt betrachtet wird ein überwiegend aus cyclischen und nicht cyclischen Aliphaten bestehendes Ölgemisch erhalten, wobei der Anteil an cyclischen Verbindungen mit höherer Einbaurrate von Norbornen drastisch ansteigt. Es werden 50 bis 60% der eingesetzten cyclischen Verbindung in Form des Norbornens nach der Pyrolyse in Form anderer cyclischer Verbindungen zurückgewonnen.

Ebenso werden bei höherer Einbaurrate relativ wenig längerkettige Verbindungen und somit kaum Wachse erhalten.

Mit zunehmender Einbaurrate von Norbornen steigt auch die Aromatenausbeute an.

Das so erhaltene Öl dürfte ohne Probleme in petrochemische Prozesse, insbesondere in Cracker einzuspeisen sein. Auch das entstehende Gas, das hauptsächlich aus Methan, Ethan und Ethen besteht, kann leicht weiterverwendet werden.

Damit ergeben sich ähnlich gute Recyclingmöglichkeiten mittels der Pyrolyse für diese Copolymere wie für reines PE, die zweifelsohne auch auf weitere COC-Materialien mit anderen cyclischen Olefinen übertragbar sind.

6.3 weitere Anwendungsmöglichkeiten

Neben der Möglichkeit die Pyrogramme als Fingerprints zur Identifikation unbekannter Copolymere einzusetzen, wie es für eine Vielzahl anderer Polymere und Copolymere bereits praktiziert wird [Shimadzu, Datenbank], bestünde die Möglichkeit nach Aufnahme von Kalibrierkurven die Einbauraten der cyclischen Olefine zu bestimmen. Dies könnte für die Ein- und Ausgangskontrolle sowie die Qualitätssicherung von Nutzen sein.

Hierzu wird zunächst mit bekannten Prüfmustern eine Kalibrierkurve erstellt, bei der eine typische Verbindung, die bei der Polyethylenpyrolyse auftritt im Verhältnis zu einem typischen Cycloolefinpyrolyseprodukt gesetzt. In Abbildung 6.3-1 ist dies für das Verhältnis Cyclopentadien/Propen dargestellt.

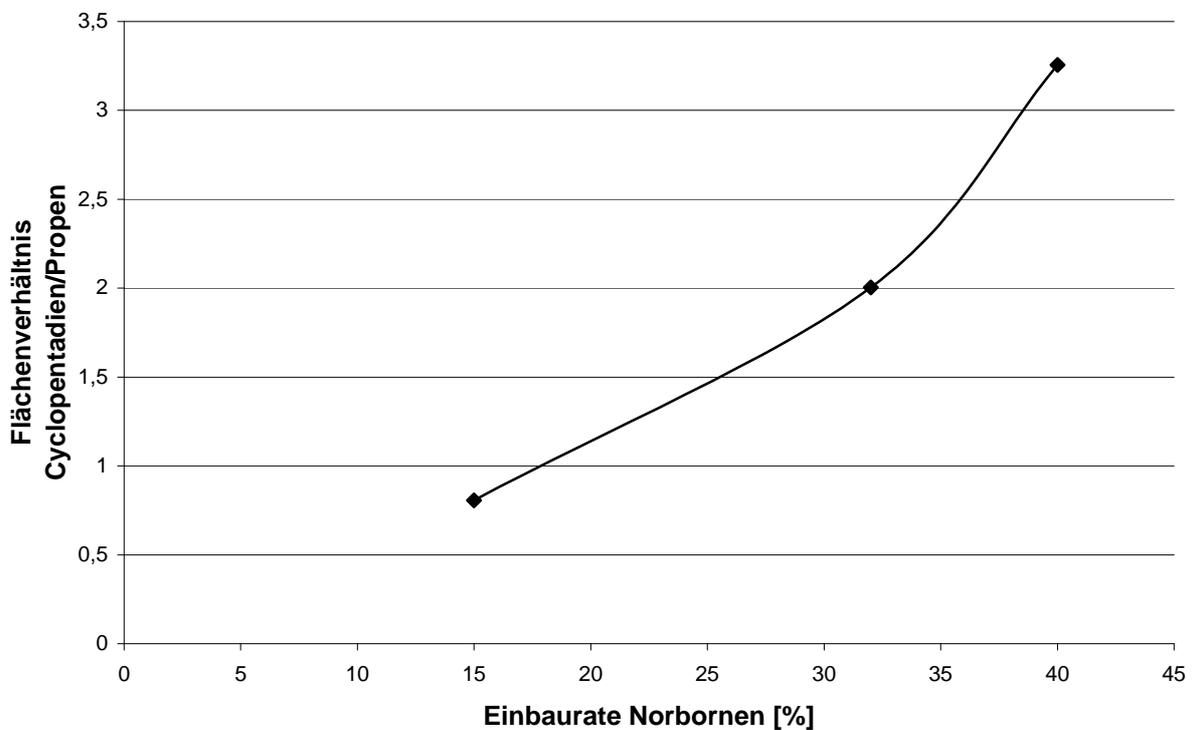


Abb.6.3-1 – Kalibrierkurve zur Bestimmung der Einbaurate von Norbornen

Mit Hilfe der Pyrolyse-GC/MS ist es möglich innerhalb von Minuten zu erkennen, ob die untersuchte Charge dem Prüfmuster entspricht oder nicht.

7. Experimenteller Teil

Im Folgenden werden die Versuchsdurchführungen am Pyrolyse-GC/MS sowie an den Laborwirbelschichtanlagen erläutert. Außerdem werden die analytischen Methoden beschrieben, die zur Charakterisierung der Produkte und Edukte angewandt wurden.

7.1 Versuche am Pyrolyse-GC/MS

An jedem Messtag wurde zu Beginn und nach der Hälfte der Messungen eine automatische „Tuning“-Prozedur durchgeführt, d.h. das Gerät wurde kalibriert [AK, Diplom].

Für eine Messung wurde eine homogene Probe in einem sauberen Platintiegel mit Hilfe einer Mikrowaage [Model: **Sartorius M2P**] eingewogen. Der Tiegel wurde mit der Haltevorrichtung gegriffen und diese auf den Pyrolysator geschraubt. Dann musste mindestens 10 min. abgewartet werden, ehe die Messung gestartet wurde, damit die eingedrungene Luft durch den Trägergasstrom vertrieben werden konnte. In dieser Zeit wurden über die Software das Messprogramm geladen sowie die Messparameter, z.B. der Split, der Probenname usw. eingegeben [AK, Diplom].

Nach der Wartezeit wurde die Messung durch gleichzeitiges Auslösen der Haltevorrichtung, wodurch der Platintiegel mit der Probe in den Pyrolyseofen fiel, sowie durch Drücken der [Start]-Taste am GC-Bedienfeld die Messung gestartet. Nach Beendigung der Messung erfolgte die Archivierung auf der Festplatte des PCs automatisch.

Daten des Pyrolyse-GC/MS

GC/MS	Shimadzu QP5000
Pyrolysator	Shimadzu Pyr-4A
Ionisierung	Elektronenstoß (EI)
Ionisierungsenergie	70 eV
Trägergas	Helium 5.0
Datenerfassung	Shimadzu Class5K [®] , Version: 2.0
Mass Range	10-700 m/z
Max.Scan Speed	6000 amu/s

Für die verschiedenen Fragestellungen wurde mit unterschiedlichen Messprogrammen gearbeitet:

Messprogramm für die Untersuchung des Temperatureinflusses (T)

Trennsäule	BPX5 der Firma SGE, unpolare Säule mit $L = 50\text{ m}$, $ID = 0,22\text{ mm}$, Filmdicke = $0,25\text{ }\mu\text{m}$
Temp.-Programm	40°C , 5 min $\rightarrow 8^\circ\text{C}/\text{min} \rightarrow 320^\circ\text{C}$, 20 min
Druck-Programm	107 kPa, 5 min $\rightarrow 3,2\text{ kPa}/\text{min} \rightarrow 220\text{ kPa}$, 20 min
Säulenfluss	0,7 – 1,6 ml/min
Pyrolysetemp.	<i>variabel</i>
Temp.Heizzone1	320°C
Temp.Heizzone2	300°C
Probeneinwaage	200 – 300 μg
Split	1/20
Interface-Temp.	300°C
Massenbereich	10-700 m/z
Scanintervall	0,8 s
Scangeschw.	1000 amu/s
Detektorspannung	1,2 kV

Bei diesem Messprogramm wurde mit einem ansteigenden Druck gearbeitet, um die Analysenzeiten in sinnvollen Größen von 60 min zu halten. Andernfalls betrügen die Analysenzeiten 2 h und mehr. Zur Untersuchung des Verweilzeiteinflusses mussten Druck und Säulenfluss konstant gehalten werden. Außerdem musste der Split angepasst werden.

Messprogramm für die Untersuchung des Verweilzeiteinflusses (τ)

Trennsäule	BPX5 der Firma SGE, unpolare Säule mit $L = 50$ m, ID = 0,22 mm, Filmdicke = 0,25 μ m
Temp.-Programm	40°C, 5 min \rightarrow 8°C/min \rightarrow 320°C, 20 min
Druck-Programm	konstanter Druck 130 kPa
Säulenfluss	konstanter Fluss, 0,9 ml/min
Totalfluss	<i>an die gewünschte τ anzupassen (10-190 ml/min)</i>
Pyrolysetemp.	konstant
Temp.Heizzone1	320°C
Temp.Heizzone2	300°C
Probeneinwaage	50 – 200 μ g
Split	an die gewünschte τ anzupassen
Interface-Temp.	300°C
Massenbereich	10-700 m/z
Scanintervall	0,8 s
Scangeschw.	1000 amu/s
Detektorspannung	1,2 kV

Messprogramm für die Untersuchung der COC-Materialien

Trennsäule	DB5MS der Firma J&W, unpolare Säule mit $L = 60$ m, ID = 0,32 mm, Filmdicke = 1 μ m
Temp.-Programm	40°C, 5 min \rightarrow 8°C/min \rightarrow 320°C, 20 min
Druck-Programm	107 kPa, 5 min \rightarrow 3,2 kPa/min \rightarrow 220 kPa, 20 min
Säulenfluss	2,6 ml/min
Pyrolysetemp.	<i>variabel</i>
Temp.Heizzone1	320°C
Temp.Heizzone2	300°C
Probeneinwaage	200 – 300 μ g
Split	1/20
Interface-Temp.	300°C
Massenbereich	10-700 m/z
Scanintervall	0,2 s
Scangeschw.	4000 amu/s
Detektorspannung	1,3 kV

7.2 Versuche an den Laborwirbelschichtanlagen

Für die Versuche standen die Laborwirbelschichtanlage 1 mit einer maximalen Durchsatzleistung von 100 g/h sowie die Laborwirbelschichtanlage 4 mit einer maximalen Durchsatzleistung von 3 kg/h zur Verfügung. Die Versuchsvorbereitung und -durchführung für die beiden Laborwirbelschichtanlagen sind annähernd gleich. Deswegen wird im Folgenden nur eine Beschreibung angegeben.

7.2.1 Versuchsvorbereitung

Vor einem Pyrolyseversuch wurden sämtliche Anlagenteile gereinigt und auf Funktionstüchtigkeit hin überprüft.

Nach Wägen der demontierbaren Anlagenteile (Zyklon, Kühler, Prallabscheider, Elektrofilter, Übergangsleitungen und Vorlagen) wurde die Anlage vom Reaktor beginnend aufgebaut. Zur Abdichtung wurden zwischen den Stahlbauteilen Graphitdichtungen eingebaut und die Schliffverbindungen im Glasteil mit Teflonfett abgedichtet.

Vor dem Aufsetzen des Reaktordeckels wurde bei laufender Eintragsschnecke und geringem Stickstoffgegenstrom der Wirbelsand eingefüllt. Die laufende Eintragsschnecke ist notwendig, damit kein Sand in den Schneckengang gerät und diesen verstopft. Der Stickstoffgegenstrom verhindert ein Durchrieseln des Sandes durch den Hakenwirbelboden in den Anströmboden.

Nach Montage des Stahlteils wurde eine erste Dichtigkeitsprüfung durchgeführt. Hierzu wurde ein Stickstoffüberdruck von 100-120 mbar auf diesen Teil gegeben. Betrag der Druckabfall weniger als 20 mbar pro Stunde, galt der Teil als ausreichend dicht.

Dann wurde der Glasteil montiert und erneut eine Dichtigkeitsprüfung der gesamten Anlage durchgeführt. Eventuelle Leckagen wurden mit Seifenwasser aufgespürt und behoben.

7.2.2 Versuchsdurchführung

Nach Einfüllen des Eintragsmaterials in das Silo und Befüllen der Mariottschen Flasche (LWS 4) mit ca. 500 ml destilliertem Wasser wurde die Anlage mit 0,5 m³ (LWS 1) bzw. 2 m³ (LWS 4) Stickstoff gespült. Der Gasstrom durch den Wirbelboden wurde über das Rotameter 1, der Seitengasstrom durch das Eintragssystem über die Rotameter 2 und 3 eingeregelt. Gleichzeitig wurde der Kompressor gestartet. Der Verdichter hatte die Aufgabe, das Spülgas durch die Fackelleitung zur Fackel zu drücken.

Während des Inertisierens wurden zunächst sämtliche Kühlsysteme (Eintragsschnecke, VA-Kühler, Intensivkühler), die Elektrofilter sowie die Fackel in Betrieb genommen und dann die

Reaktorheizungen eingeschaltet. Des Weiteren wurden die Heizbänder um den Zyklon, den Prallabscheider und den Heiß-Elektrofilter eingeschaltet.

Hatten die Reaktortemperaturen nach Durchspülen von 0,5 bzw. 2 m³ Stickstoff noch nicht die gewünschten Werte erreicht, wurde auf Kreisgasbetrieb umgeschaltet und der Reaktor weiter hochgeheizt.

Nach Erreichen der gewünschten Werte wurde wieder auf Inline-Betrieb umgeschaltet, eine Zeit lang abgewartet, bis sich stabile Temperaturbedingungen eingestellt hatten und dann der Eintrag mit der gewünschten Durchsatzleistung gestartet.

Während des Versuchs wurden halbstündlich Gasproben genommen und wichtige Betriebsparameter notiert.

Zur Überwachung der Versuche standen ein mobiles Prozessleitsystem (PLS) der Firma *Hartmann & Braun*, Modell: **Contronic S**, sowie eine von *Stockhusen* gebaute Messwertaufnehmereinheit zur Verfügung.

Der Anlagenüberdruck lag stets zwischen 40-50 mbar, so dass selbst bei eventuellen Undichtigkeiten kein Sauerstoff in die Anlage gelangen konnte.

Nach Beendigung des Eintrags wurde das Verschwinden von Gasnebeln in der Anlage (Versuchsende) abgewartet, bevor die Reaktorheizungen sowie die Heizbänder abgeschaltet und die Gasuhren abgelesen wurden. Danach wurde mit ca. 1 m³ Stickstoff nachgespült, dann auf Kreisgasbetrieb umgeschaltet und gewartet, bis die Reaktortemperaturen auf unter 250°C gefallen waren. Um den durch das Abkühlen entstehenden Unterdruck in der Anlage auszugleichen, wurde von Zeit zu Zeit etwas Stickstoff nachgegeben.

Waren die Temperaturen unter 250°C gefallen, wurden die Kühlsysteme, die Elektrofilter und die Fackel außer Betrieb genommen. Die Anlage wurde mit Stickstoff auf einen Überdruck von 100-120 mbar gebracht und über Nacht stehengelassen.

Bergung und Auswaage der flüssigen, wachsartigen und festen Produkte erfolgte am nächsten Tag. Alle flüssigen und wachsartigen Produkte wurden vereinigt und homogenisiert. Ebenso wurde mit den festen Produkten verfahren. Daneben erfolgte die gaschromatographische Vermessung der Gasproben am nächsten Tag.

Dann wurde mit der Demontage der Anlage begonnen. Alle demontierbaren Teile wurden erneut gewogen, anhaftende Produkte gesammelt und mit den übrigen festen und flüssigen Produkten vereinigt.

7.3 Allgemeine Analytik

7.3.1 Bestimmung des Aschegehalts, DIN 51719

Die Bestimmung des Aschegehalts wurde durchgeführt, um den Gehalt anorganischen Materials in einer Probe zu bestimmen. Asche ist danach der bei 815°C erhaltene Verbrennungsrückstand. Zur Bestimmung wurden lufttrockene Proben > 30 g in einen zuvor ausgeglühten Porzellantiegel auf 0,001 g genau eingewogen und dieser dann bei $815 \pm 15^\circ\text{C}$ in einen elektrisch beheizten Muffelofen gestellt. Die Proben wurden bis zur Gewichtskonstanz geglüht und dabei vollständig verascht.

Nach Abkühlung des Porzellantiegels wurde dieser ausgewogen und aus der erhaltenen Differenz aus Einwaage und Auswaage der Anteil anorganischen Materials bestimmt. Das Ergebnis wurde in Gewichtsprozent und auf 0,01% genau angegeben.

7.3.2 Chlorbestimmung nach Wickbold, DIN 51408

Der Gehalt an anorganisch und organisch gebundenen Chlors in Edukt und Produkten wurde durch Verbrennung nach Wickbold bestimmt. Die Messungen wurden von *Frau Hagemeister* am Institut für Technische und Makromolekulare Chemie der Universität Hamburg (ITMC) an einem Gerät der Firma *Heräus* vom Typ **5** durchgeführt.

Hierbei wurde eine Probenmenge von ca. einem Gramm in ein Quarzschiffchen genau eingewogen und die Probe in einer Knallgasplasmaflamme verbrannt. Die Verbrennungsprodukte wurden durch einen Schlangenkühler geführt und zur Absorption durch eine Natronlaugelösung geleitet. Anschließend wurde der Chlorgehalt der Lösung potentiometrisch durch Argentometrie bestimmt.

Das Ergebnis konnte auf 0,1 mg/kg abgerundet angegeben werden und ist bei einem Gehalt von 1 bis 2 mg/kg Chlor auf $\pm 0,2$ mg genau.

7.3.3 Wasserbestimmung nach Karl-Fischer

Der Wassergehalt der Ölfractionen wurde durch Karl-Fischer-Titration bestimmt und ebenfalls von *Frau Hagemeister* am ITMC durchgeführt.

Eine Probe wurde hierzu mit Karl-Fischer-Lösungsmittel der Firma *Merck* versetzt und mit dem jodhaltigen Titriermittel U der gleichen Firma potentiometrisch nach der Dead-Stop-Methode nach ISO 8534 titriert. Die Titration wurde mit einem Karl-Fischer-Titrierautomaten der Firma *Methrom*, Typ **E547**, durchgeführt. Die zugrundeliegende Reaktionsgleichung lautet: $\text{SO}_2 + \text{I}_2 + 2 \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{SO}_4 + 2 \text{HI}$.

7.3.4 Infrarotspektren

Von den erhaltenen Wachsfraktionen wurden Infrarotspektren aufgenommen, um auf Anteile aromatischer Verbindungen zu prüfen. Zu diesem Zweck stand ein Gerät der Firma *Nicolet*, Modell **Impact 410**, zur Verfügung.

7.3.5 Metallbestimmungen über Atomabsorptionsspektrometrie

Zur Bestimmung von Metallen in den einzelnen Produktfraktionen stand ein Zweistrahl-Atomabsorptionsspektrometer der Firma *Varian*, Modell **AA30**, zur Verfügung. Die zu untersuchenden Proben wurden mit Hilfe von Salpeter und Perchlorsäure aufgeschlossen und die nach dem Verdünnen des Aufschlusses erhaltenen wässrigen Lösungen mittels der Graphitrohratomabsorptionsspektrometrie nach der Standardadditionsmethode analysiert. Die Messungen wurden von *Frau Hagemeyer* am ITMC durchgeführt.

7.3.6 Bestimmung des mittleren Korndurchmessers der Wirbelsände

Zur Bestimmung des mittleren Korndurchmessers wurde jeweils zehnmal eine Siebanalyse des Wirbelsandes mit der Körnung 0,1-0,3 mm und der Körnung 0,3-0,5 mm durchgeführt. Für die gröbere Körnung wurden Siebe mit einer Maschenweite von 0,8 / 0,5 / 0,4 / 0,315 / 0,25 / 0,2 / 0,125 / 0,1 / 0,09 und kleiner 0,09 mm verwendet. Für die feine Körnung wurden Siebe mit 0,5 / 0,4 / 0,315 / 0,25 / 0,2 / 0,125 / 0,1 / 0,09 und kleiner 0,09 mm Maschenweite verwendet.

7.3.7 Bestimmung der Schüttdichte der Wirbelsände

Zur Bestimmung der Schüttdichte wurde ein 1000 ml Becherglas mit einem Innendurchmesser von 10,05 cm verwendet. Es wurden zufällige Mengen abgemessen und portionsweise in das Becherglas geschüttet. Nach jeder Portion wurde der Sand sorgfältig gerührt, so dass er sich gleichmäßig verteilen konnte. War der gesamte Sand eingefüllt, wurde die Höhe der Sandschicht vermessen und mit dem so bestimmten Volumen daraus die Schüttdichte berechnet.

7.4 Analysen der Produktfraktionen

7.4.1 Analysen der Gasfraktion

Die qualitative Analyse der während der Versuche genommenen Gasproben erfolgte über die Kopplung von Gaschromatographie und Massenspektroskopie (GC/MS). Für diese Messungen stand ein GC-Gerät der Firma *Hewlett Packard*, Modell **HP 5890**, und ein MS-Gerät der Firma *Fisons*, Modell **VG 70SE**, zur Verfügung.

Außerdem konnte eine Zuordnung durch Retentionszeit-Vergleiche aus bereits vorhandenen Messungen vorgenommen werden.

Die quantitative Analysen erfolgten durch jeweils zwei Messungen an zwei unterschiedlichen Gaschromatographen mit verschiedenen Säulen. Gasförmige Kohlenwasserstoffe (AKW) wurden durch die Methode „AKW-Gas“ mit Hilfe eines Flammenionisationsdetektors (FID) vermessen. Die Inertgase Wasserstoff, Stickstoff, Kohlenmonoxid, Kohlendioxid und Methan wurden mit der Methode „Inert-Gas“ mittels eines Wärmeleitfähigkeitsdetektors (WLD) vermessen.

Die so erhaltenen Peakflächen wurden jeweils mit dem zugehörigen Responsefaktor der Verbindung multipliziert, um die Massenanteile im Gas zu berechnen.

Dann wurden die Messungen des Typs „AKW-Gas“ und „Inert-Gas“ über den Methanpeak korreliert.

Am Beispiel des Wasserstoffs wird diese Methode erklärt:

$$F(\text{FID}, \text{H}_2) = \frac{F(\text{WLD}, \text{H}_2) * f(\text{WLD}, \text{H}_2) * F(\text{FID}, \text{CH}_4) * f(\text{FID}, \text{CH}_4)}{F(\text{WLD}, \text{CH}_4) * f(\text{WLD}, \text{CH}_4)} \quad \text{Gl.7.4.1-1}$$

$F(\text{FID}, \text{H}_2)$: auf den FID korrelierte Peakfläche des Wasserstoffpeaks
$F(\text{WLD}, \text{H}_2)$: Peakfläche des mit WLD gemessenen Wasserstoffpeaks
$f(\text{WLD}, \text{H}_2)$: Responsefaktor für den mit WLD bestimmten Wasserstoffpeak
$F(\text{FID}, \text{CH}_4)$: Peakfläche des mit FID gemessenen Methanpeaks
$f(\text{FID}, \text{CH}_4)$: Responsefaktor für den mit FID bestimmten Methanpeak
$F(\text{WLD}, \text{CH}_4)$: Peakfläche des mit WLD gemessenen Methanpeak
$f(\text{WLD}, \text{CH}_4)$: Responsefaktor für den mit WLD bestimmten Methanpeak

Die Responsefaktoren wurden zum Teil von Simon [Simon, Diss] übernommen, teilweise nach Grittner [Grittner, Diss] bzw. Kaiser [Kaiser, 1964] berechnet:

$$f_i(\text{FID}) = 0,03842 * M_i * \frac{(n_i + p_i + 0,4 * q_i)}{n_i * (p_i + 0,4 * q_i)} \quad \text{Gl.7.4.1-2}$$

$f_i(\text{FID})$: 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 Berechnungsgleichung nach Kaiser [Kaiser, 1964] über:

$$f_i(\text{FID}) = 0,07685 * \frac{M_i}{n_i} \quad \text{Gl.7.4.1-3}$$

Parameter der Methode „AKW-GAS“

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

Parameter der Methode „Inert-Gas“

Gaschromatograph	Chrompack CP 9001
Trennsäule	Chrompack Carboplot P7 mit L = 25 m, ID = 0,53 mm, Filmdicke: 25 µm
Trägergas	Argon, Vordruck 36 kPa, Referenzsäule 44 kPa
Säulenfluss	3,7 ml/min, Referenzsäule 3,7 ml/min
Probenvolumen	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 PE Nelson 900, Turbochrom Navigator 4.0

Parameter der Methode „AKW-Gas“ für die GC/MS

Gaschromatograph	Hewlett Packard HP 5890
Massenspektrometer	VG 70SE (Fisons Instruments)
Ionenquelle	EI (Electronical Ionisation)
Ionisierungsenergie	70 eV
Beschleunigungsspannung	8 kV
Trennsäule	Chrompack CP-Al ₂ O ₃ /KCl-Plot mit L = 50 m, ID = 0,32 mm, Filmdicke = 5 µm
Trägergas	Helium 5.0, Vordruck 80 kPa
Säulenfluss	3 ml/min
Probenvolumen	0,5 ml , Split: 1:50
Temperaturprogramm	100°C (5 min) → 10°C/min → 200°C (30 min)
Datenerfassung	Opus Ver.:3.21, Alphastation 255 der Firma: digital

Die quantitative Auswertung erfolgte dann mittels der 100%-Methode. Das bedeutet, dass davon ausgegangen wurde, dass alle im Gas enthaltenen Komponenten vollständig erfasst werden konnten. Die Summe aller erfassten Gase wurde somit auf 100% normiert.

7.4.1.1 Berechnung der Gas-Volumenanteile

Die zugrundeliegende Formel wurde unter der Annahme benutzt, dass die entstanden Gase Idealbedingungen erfüllen:

$$V_i = \frac{(m_i / M_i)}{\sum (m_i / M_i)} * 100\% \quad \text{Gl.7.4.1.1-1}$$

V_i : relativer Volumenanteil der Komponente i [Vol%]

m_i : relativer Massenanteil der Komponente i [m%]

M_i : molare Masse der Komponente i [g/mol]

7.4.1.2 Berechnung der Gasdichte, DIN 858

Auch diese Berechnung setzt ideales Verhalten des Gases voraus. Die Gasdichte wurde dann aus dem Massenanteil der Komponenten am Produktgas und dem Molvolumen der einzelnen Komponenten nach folgender Gleichung berechnet:

$$\rho = \frac{100\%}{(V_m * \sum (m_i / M_i))} \quad \text{Gl.7.4.1.2-1}$$

ρ : Gasdichte [g/l]

V_m : molares Volumen unter Versuchsbedingungen [l/mol]

m_i : Massenanteil der Komponente i [%]

M_i : Molmasse der Komponente i [g/mol]

7.4.1.3 Berechnung von Heizwerten

Für die Berechnung vorausgesetzt wurde eine vollständige Verbrennung der Kohlenwasserstoffe in Wasser und Kohlendioxid. Hierbei unterscheidet man zwei Heizwerte, den oberen und den unteren. Der untere Heizwert entspricht der eigentlichen Verbrennungsenthalpie des Gases, der obere berücksichtigt darüber hinaus die Kondensationsenthalpie des gebildeten Wassers. Zur Berechnung wurde folgende Formel verwendet:

$$H_{u,o} = 1000 * \sum(m_i * H_{i,u,o}) \quad \text{Gl.7.4.1.3-1}$$

$H_{u,o}$: unterer bzw. oberer Heizwert der Komponente i [kJ/kg]

m_i : Massenanteil der Komponente i [%]

$H_{i,u,o}$: unterer bzw. oberer Heizwert der Komponente i [kJ/kg]

Obere Heizwerte wurden soweit möglich aus der Literatur übernommen oder nach folgenden Formeln berechnet [Vauck/Müller, 1994]:

$$H_o = 3,48 * 10^4 \mu_C + 11,6 * 10^4 \mu_H + 0,628 * 10^4 \mu_N + 1,05 * 10^4 \mu_S - 1,08 * 10^4 \mu_O$$

Gl.7.4.1.3-2

μ_C : Masseanteile Kohlenstoff laut Elementaranalyse

μ_H : Masseanteile Wasserstoff laut Elementaranalyse

μ_N : Masseanteile Stickstoff laut Elementaranalyse

μ_S : Masseanteile Schwefel laut Elementaranalyse

μ_O : Masseanteile Sauerstoff laut Elementaranalyse

$$H_u = H_o - h_K * W_V \quad \text{Gl.7.4.1.3-3}$$

H_u : unterer Heizwert

H_o : oberer Heizwert

h_K : spezifische Kondensationsenthalpie des Wassers (2500 kJ/kg)

W_V : Wassermenge, die bei der Verbrennung als Dampf frei wird

$$W_V = 9\mu_H + \mu_w \quad \text{Gl.7.4.1.3-4}$$

W_V : Wassermenge, die bei der Verbrennung als Dampf frei wird

μ_H : aus Verbrennen des Wasserstoffmasseanteils frei werdendes Wasser ($9\mu_H$)

μ_w : als Feuchte im Brennstoff enthaltendes Wasser (wurde = 0 gesetzt)

7.4.2 Analysen der Öl/Wachsfraktion

Die erhaltenen Öl- und Wachsfraktionen aus den Vorlagekolben sowie die an den Anlagenteilen haftenden Öl- und Wachsreste wurden vereinigt, eine Probe davon destilliert und mittels GC und GC/MS untersucht.

7.4.2.1 Destillation

Von der vereinigten Fraktion wurde eine Probenmenge von ca. 200 g abgenommen und über eine 20 cm-Vigreux-Kolonnen destilliert. Zur Beheizung des Sumpfkolbens stand ein Luftheizbad vom Typ **Präzitherm 26-7** der Firma *Störck-Tronic* zur Verfügung.

Der erste Destillationsschnitt wurde bei 300°C (Fluorensiedeschnitt, C₂₀) gelegt. Hierzu wurde im Membranpumpenvakuum (12 mbar) bis zu einer Kopftemperatur von 150°C destilliert. Die Membranpumpe und der Innendruckregler stammten von der Firma Vacuubrand.

Der zweite Destillationsschnitt wurde bei 500°C (C₃₇) gelegt. Zu diesem Zweck wurde im Vakuum einer Drehschieberpumpe (0,001 mbar) bis zu einer Kopftemperatur von 200°C destilliert.

Auf diese Art und Weise wurden drei Produktfraktionen erhalten:

- Öl (Siedepunkt bis 300°C),
- niedrigsiedende Wachse (Siedebereich 300 bis 500°C) ⇒ Einsatz im Steamcracker und
- hochsiedende Wachse (Siedepunkt über 500°C) ⇒ Einsatz im FC-Cracker.

7.4.2.2 Qualitative Analyse der Ölfraction

Zur qualitativen Analyse der Ölfraction gaben zunächst Retentionszeitvergleiche aus bereits vorhandenen Chromatogrammen Aufschluss über zugehörige Verbindungen. Dann noch unbekannte Peaks konnten größtenteils mittels GC/MS-Kopplung zugeordnet werden.

Parameter der Methode „Öl“ für die GC/MS

Gaschromatograph	Hewlett Packard HP 5890
Massenspektrometer	VG 70 SE (Fisons Instruments)
Ionenquelle	EI (Electronical Ionisation)
Ionisierungsenergie	70 eV
Beschleunigungsspannung	8 kV
Trennsäule	Machery & Nagel SE 52 mit L = 50 m, ID = 0,25 mm, Filmdicke: 0,25 µm
Trärgas	Helium 5.0, Vordruck 60 kaP
Säulenfluss	2 ml/min
Probenvolumen	0,5 µl , Split: 1:50
Injektortemperatur	270°C
Temperaturprogramm	30°C (10 min) → 2°C/min → 200°C (0 min) → 3°C/min → 270°C (70 min)
Datenerfassung	Opus Ver.:3.21, Alphastation 255 der Firma: digital

7.4.2.3 Quantitative Analyse der Ölfraktion

Die quantitative Analyse wurde mit Hilfe der Gaschromatographie vorgenommen. Hierbei wurde die Methode des internen Standards verwendet. Als interner Standard wurden 2-3 m% Cumol einer Ölprobe hinzugegeben.

Parameter der Methode „Öl“

Gaschromatograph	Hewlett Packard HP 5890
Trennsäule	Machery & Nagel SE 52 mit L = 50 m, ID = 0,32 mm, Filmdicke: 0,5 µm
Trärgas	Helium 4.6, Vordruck 130 kaP
Säulenfluss	3 ml/min
Probenvolumen	0,15 µl , Split: 1:20
Injektortemperatur	270°C
Detektor	FID, 290°C, Range 2
Temperaturprogramm	30°C (10 min) → 2°C/min → 200°C (0 min) → 3°C/min → 270°C (70 min)
Datenerfassung	Interface Typ PE Nelson 900, Turbochrom Navigator 4.0

Die Quantifizierung erfolgte über folgende Gleichung:

$$m_i = \frac{m_{\text{Cumol}}}{m_{\text{ges}}} * \frac{F_i * f_i}{F_{\text{Cumol}} * f_{\text{Cumol}}} * 100\% \quad \text{Gl.7.4.2.3-1}$$

- m_i : Massenprozent der Komponente i [m%]
 m_{Cumol} : Cumoleinwaage [mg]
 m_{ges} : Summe aus Öl- und Cumoleinwaage [mg]
 F_i : Flächenanteil der Komponente i im Chromatogramm
 F_{Cumol} : Flächenanteil von Cumol im Chromatogramm
 f_i : Responsefaktor der Komponente i
 f_{Cumol} : Responsefaktor von Cumol

Die Responsefaktoren wurden zum Teil von Simon [Simon, Diss] übernommen, teilweise nach Grittner [Grittner, Diss] bzw. Kaiser [Kaiser, 1964], wie oben unter 7.4.3.1 angegeben, berechnet.

7.5 Berechnung der Verweilzeit

Zur Berechnung der linearen Verweilzeit bei Fliessystemen dient folgende Formel:

$$\tau = \frac{V}{\dot{v}} \quad \text{Gl.7.5-1}$$

- τ : Verweilzeit
 V : Reaktionsvolumen
 \dot{v} : Volumenstrom

Zur Berechnung der Gasverweilzeiten in der Wirbelschicht und im Freeboard wurde auf die Ausführungen von *Rössler* [Rössler, Diss] aufgebaut. Die Berechnungen wurden nach folgender Strategie durchgeführt.:

- 1 . Ermittlung der Stoff- und Reaktorgrößen der LWS 4 bzw. LWS 1,
- ⇒ 2. Berechnung der Betriebsgeschwindigkeit (u) des Wirbelgases,
- ⇒ 3. Berechnung der Porosität (ε) im Betriebszustand,
- ⇒ 4. Berechnung der Verweilzeit in der Wirbelschicht und im Freeboard.

Im Folgenden werden die Parameter für eine Temperatur von 600°C und jeweils eine Korngröße von 0,1-0,3 mm und eine Korngröße von 0,3-0,5 mm angegeben. Es handelt sich um zum Teil berechnete als auch experimentell ermittelte Größen.

7.5.1 Ermittlung der Stoff- und Reaktorgrößen der LWS 4

Tab. 7.5.1-1-1 Stoff- und Reaktorgrößen der LWS 4

Stoff- bzw. Reaktorgröße	Symbol	Sand, Körnung 0,1-0,3 mm	Sand, Körnung 0,3-0,5 mm	Ein- heiten
Feststoffdichte Sand	ρ_1	2650	2650	kg/m ³
Schüttdichte	ρ_2	1491,2	1518,8	kg/m ³
äquivalenter Korndurchmesser	d_p	0,134	0,307	mm
Durchmesser Wirbelschichtrohr	d	0,130	0,130	m
Querschnittsfläche Reaktorrohr	A	0,01327	0,01327	m ²
Länge Reaktorrohr	L	1,15	1,15	m
Masse Sand	m_s	8,000	8000	g
Schütthöhe Wirbelsand	H_L	0,404	0,397	m
Porosität der Schüttung	ε_L	0,44	0,43	
Reaktorvolumen	V_R	0,01924	0,01924	m ³
Reaktorvolumen abzgl. Sandvolumen	V_{R-S}	0,01388	0,01397	m ³
Betriebstemperatur	T	873,15	873,15	K
Dichte Fluid (Pyrolysegas, N ₂) bei 298 K/1,013 bar	ρ_{Fl}	1,22	1,22	kg/m ³
Dichte Fluid (Pyrolysegas, N ₂) bei 873 K/1,073 bar		0,3857	0,3857	kg/m ³
dyn. Viskosität Fluid bei 873 K		2,49*10 ⁻⁵ [VDI, 1991]	2,49*10 ⁻⁵	kg/m*s
kin. Viskosität Fluid bei 873 K		6,45*10 ⁻⁵	6,45*10 ⁻⁵	m ² /s

7.5.2 Berechnung der Betriebsgeschwindigkeit

Für die Berechnung der Betriebsgeschwindigkeit u ist es erforderlich, den gesamten durch den Reaktor fließenden Gasvolumenstrom \dot{V}_{ges} zu bestimmen. Dieser setzt sich zusammen aus dem Wirbelgasvolumenstrom \dot{V}_W , dem Fördergasvolumenstrom $\dot{V}_{F\ddot{o}}$ und dem durch den Eintrag der Edukte hervorgerufenen Gasvolumenstrom \dot{V}_E . Der von einer Produktkomponente i ausgehende Gasvolumenstrom $\dot{V}_{E(i)}$ kann aus der Gesamtbilanz berechnet werden. Hieraus ergibt sich dann die Summe der Gasvolumenströme sämtlicher Produktkomponenten \dot{V}_E :

$$\dot{V}_{E(i)} = \left(\frac{m_{(i)}}{M_{(i)}} \right) * V_{mol(i)} * D \quad \text{Gl. 7.5.2-1}$$

$$\dot{V}_E = \sum \dot{V}_{E(i)} \quad \text{Gl. 7.5.2-2}$$

$\dot{V}_{E(i)}$: durch die Produktkomponente i hervorgerufenen Volumenstrom

$m_{(i)}$: Massenbruch der Komponente i in der Gesamtstoffbilanz

$M_{(i)}$: Molmasse der Komponente i

$V_{mol(i)}$: Molvolumen der Komponente i bei 273,15 K und 1,013 bar (0,0224 m³)

D : Durchsatzleistung an organischem Material

\dot{V}_E : durch den Eintrag der Edukte hervorgerufenen Gasvolumenstrom

Dabei ergeben sich im konkreten Fall für den Versuch I2 als Beispiel (0,3-0,5 mm Sand) unter Normbedingungen (273,15 K/1,013 bar) und Betriebsbedingungen (873,15 K/1,073 bar) folgende Werte, wobei für die Umrechnung der Volumenströme auf Betriebsbedingungen diese Formel gilt:

$$\dot{V}_{Betr} = \frac{T_{Betr} * p * \dot{V}}{p_{Betr} * T} \quad \text{Gl. 7.5.2-3}$$

\dot{V}_{Betr} , p_{Betr} , T_{Betr} : Volumenstrom, Druck, Temperatur unter Betriebsbedingungen

\dot{V} , p , T : Volumenstrom, Druck, Temperatur unter Normbedingungen

Parameter	Normbedingungen	Versuchsbedingungen	Einheit
Wirbelgasvolumenstrom	3,84	11,6	m ³ /h
Produktgasvolumenstrom	0,20	0,61	m ³ /h
davon Gas	0,15	0,47	
davon Öl	0,04	0,12	
davon Wachse	0,01	0,03	
Seitengasvolumenstrom	0,13	0,40	m ³ /h
Gesamtvolumenstrom	4,17	12,6	m ³ /h

Aus dem Gesamtgasvolumenstrom und der Reaktorquerschnittsfläche A ergibt sich die Betriebsgeschwindigkeit u zu:

$$u = \frac{\dot{V}_{ges}}{A} \quad \text{Gl.7.5.2-4}$$

Für den konkreten Fall des Versuchs I2 ergibt sich u zu: $u = 0,263 \frac{m}{s}$.

7.5.3 Berechnung der Porosität im Betriebszustand

Für die Berechnung der Zwischenkornporosität (ε) im Betriebszustand gilt:

$$\ln \varepsilon = \frac{\ln(\text{Re} * \text{Re}_A^{-1})}{\ln(\text{Re}_L * \text{Re}_A^{-1})} \quad \text{Gl. 7.5.3-1}$$

$$\text{Re} = \frac{u * dp}{\nu} \quad : \text{Reynoldszahl}$$

$$\text{Re} = \left(\frac{4}{3} Ar \right)^{1/2} \quad : \text{Reynoldszahl der Austragsgeschwindigkeit}$$

$$Ar = \frac{dp^3 * g * (\rho_{s1} - \rho_F)}{\nu^2 * \rho_F} \quad : \text{Archimedeszahl}$$

$$\text{mit } g = 9,81 \text{ m/s}^2 \quad : \text{Erdbeschleunigung}$$

$$\text{Re}_L \quad : \text{Reynoldszahl mit Lockerungsgeschwindigkeit } u_L$$

Für die Lockerungsgeschwindigkeit u_L gilt folgender Zusammenhang:

$$u_L = 42,9 * \frac{(1 - \varepsilon_L) * v}{\varphi_S * dp} * \left(\left[1 + \frac{0,00031 * \varepsilon_L^3 * (\varphi_S * dp)^3 * (\rho_p - \rho_G) * g}{(1 - \varepsilon_L)^2 * v^2 * \rho_G} \right]^{0,5} - 1 \right) \quad \text{Gl.7.5.3-2}$$

- ρ_p : Dichte des Feststoffkorns
 ρ_G : Dichte des Wirbelgases bei Wirbelbedingungen
 φ_S : Partikel-Formfaktor (Sphärizität)

Damit ergibt sich ε zu: $\varepsilon = 0,568$.

Die Höhe der Wirbelschicht im Betriebszustand lässt sich dann berechnen mit:

$$H = H_L * \frac{(1 - \varepsilon_L)}{(1 - \varepsilon)} \quad \text{Gl. 7.5.3-3}$$

Für H ergibt sich: $H = 0,526 \text{ m}$.

7.5.4 Berechnung der Wirbelschichtverweilzeit

Zur Berechnung der Wirbelschichtverweilzeit muss das freie Volumen zwischen den Wirbelschichtpartikeln bekannt sein. Dieses ergibt sich aus der Zwischenkornporosität ε und dem Schüttvolumen des Wirbelguts zu:

$$V_Z = V_0 * \varepsilon \quad \text{Gl. 7.5.4-1}$$

- V_Z : Zwischenkornvolumen
 V_0 : Schüttvolumen des Wirbelgutes

mit

$$V_0 = V_Z + \frac{m}{\rho_{S1}} \quad \text{Gl. 7.5.4-2}$$

- m : Masse Wirbelgut
 ρ_{S1} : Feststoffdichte Wirbelgut

ergibt sich

$$V_Z = \frac{m * \varepsilon}{\rho_{S1} * (1 - \varepsilon)} \quad \text{Gl. 7.5.4-3}$$

Für Versuch I2 ergibt sich damit $V_Z = 0,003965 \text{ m}^3$.

Für die Verweilzeit folgt daraus mit:

$$\tau_{WS} = \frac{V_Z}{\dot{V}_{ges}} \quad \text{Gl. 7.5.4-4}$$

$$\underline{\tau_{WS} = 1,09 \text{ s.}}$$

7.5.5 Berechnung der Verweilzeit im Freeboard

Die Verweilzeit im Freeboard ergibt sich analog zu Gleichung 7.5.4-4 zu:

$$\tau_{Fr} = \frac{V_{Fr}}{\dot{V}_{ges}} \quad \text{Gl.7.5.5-1}$$

Mit $V_{Fr} = 0,008919 \text{ m}^3$ ergibt sich $\underline{\tau_{Fr} = 2,51 \text{ s.}}$

8. Literaturverzeichnis

- ABK, Diss A.B.Kummer, Dissertation, Universität Hamburg 1989
- AgPR, 2003 Arbeitsgemeinschaft PVC-Bodenbelag Recycling (AgPR), Marl 2003
- AgPU, 2001 Arbeitsgemeinschaft PVC und Umwelt e.V. (AgPU), PVC-Recycling, Bonn 2001
- AK, Diplom André Kirsten, Diplomarbeit, Universität Hamburg 1997
- Almén, 1993 P.Almén, I.Ericsson, P.Selsbo, J. Anal. Appl. Pyrolysis 25, 1993
- Andersson, 1979 E.M.Adersson, I.Ericsson, J. Anal. Appl. Pyrolysis 1, 1979
- Angw, 1995 W.Michaeli, V.Lackner, Angew. Makromol. Chem. 232, 1995
- APME, 2000 Association of Plastic Manufactors in Europe, Plastics - An analysis of plastics consumption and recovery in Western Europe 1998, Brüssel 2000
- APME, 2001 Association of Plastic Manufactors in Europe, Datenblatt 2001
- ARGE, 1995 Arbeitsgemeinschaft Kunststoffverwertung (Fraunhofer-Institut München, TU Berlin, Uni Kaiserslautern, TÜV Rheinland) Ökobilanzen zur Verwertung von Kunststoffverpackungen, Köln 1995
- Atkins, 1990 P.W.Atkins, Physikalische Chemie, VCH-Verlag, 1990
- Balcerek, Diss W.Balcerek, Dissertation, Universität Hamburg 1979
- Bed, 1997 Bedienungsanleitung zum PYR-4A, Shimadzu-Kooperation 1997
- BKV, 2002 Beteiligungs- und Kunststoff-Verwertungsgesellschaft mbh (BKV), Datenblatt, 2002
- BMU, 1999 Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit, Pressemitteilung, Berlin, August 1999
- BMU, 2000 Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit, Eckpunktepapier zur Änderung der TASI, Berlin, Februar 1999
- BMU, 2002 Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit, Pressemitteilung Nr.010/02 vom 17.01.2002
- BP, 1996 BP Chemicals Limited, Polymer Cracking, Europäische Patente EP 0 502 618 B1, erteilt am 14.08.1996 und EP 0 567 292 B1, erteilt am 11.12.1996
- BP,1996a BP Chemicals, Fact, not fantasy – Plastic waste recycling – an alternative approach, Broschüre 1996
- Brandrup, 1996 J.Brandrup (Hrsg.), Die Wiederverwertung von Kunststoffen, englische Ausgabe, Carl Hanser Verlag, 1996
- Bruchmann, 1997 A.Bruchmann, Labo-Kennziffer-Fachzeitschrift für Labortechnik 6, 1997

- BVSE, 1998 Bundesverband Sekundärrohstoffe und Entsorgung e.V., „Wie geht das? Altautoverwertung“, März 1998
- Carpet, 2000 Carpet Recycling Europe, GmbH, Pressemitteilung vom 22.08.2000, Internet:<http://www.carpet-recycling-europe.de>
- CE, Diss C.Eger, Dissertation, Universität Hamburg 1999
- Consultic, 2002 Consultic Marketing & Industrieberatung GmbH, „Produktions- und Verbrauchsdaten für Kunststoffe in Deutschland unter Einbeziehung der Verwertung“ 2001, Studie für VKE und BKV, Großostheim, 2.Auflage Oktober 2002
- DKR, 2000 Deutsche Gesellschaft für Kunststoffrecycling mbH, Geschäftsbericht 2000, Köln 2001
- DSD, 2000 DS-Dokumente, Müllverbrennungstechniken in Deutschland, Stand 2000
- DSD, 2002 Datenquellen der Deutsche Duales System Deutschland AG, 2002; Internet: <http://www.gruener-punkt.de>
- DSD, 2002a Der Grüne Punkt – Gesellschaft für Systemtechnologie mbH, Informationsbroschüre, Oktober 2002
- EC, 1996 EC/Petrochemie, Datenblatt 1996
- Elias, 1990 H.G. Elias, Makromoleküle, Band 1 und 2, Hüthig und Wepf Verlag 1990
- EU, 2001 Vorschlag der EU-Kommission für eine Richtlinie des Europäischen Parlaments und des Rates zur Änderung der Richtlinie 94/62/EG über Verpackungen und Verpackungsabfälle, 2001/0291(COD); Internet: <http://www.europa.eu.int>
- FCIO, 2001 Fachverband der chemischen Industrie Österreichs, Datenblatt 2001
- FgH, 1999 Fraunhofer-Institut für Systemtechnik und Innovationsforschung, Erarbeitung von Basisdaten zum Energieaufwand und der Umweltbelastung von energieintensiven Produkten und Dienstleistungen für Öko-Bilanzen und Öko-Audits, Karlsruhe 1999
- Franck, 1996 A.Franck, Kunststoffkompendium, Vogel-Verlag 1996, 4. Auflage
- Gerdes, Diplom C.Gerdes, Diplomarbeit, Universität Hamburg 1998
- Gerdes, Diss C.Gerdes, Dissertation, Universität Hamburg 2002
- Gnauck, 1991 Bernhard Gnauck, Peter Fründt, Einstieg in die Kunststoffchemie, Hanser-Verlag 1991, 3. Auflage
- Greenpeace, 1997 Greenpeace-Studie, PVC-Recycling-Anspruch und Wirklichkeit, Hamburg 1997
- Greve, Diss S. Greve, Dissertation in Vorbereitung, Universität Hamburg 2003
- Grittner, Diss N.Grittner, Dissertation, Universität Hamburg 1994

- Grünbuch, 2000 Grünbuch-PVC zur Umweltproblematik von PVC, EU-Kommission, COM(2000)469, Brüssel 2000
- Handbuch GC/MS Handbuch zum GC/MS-System GC-17A und QP5000, Shimadzu-Kooperation 1995
- Heyde, 1998 M.Heyde, M.Kremer, Einsparung von Ressourcen und Vermeidung von Emissionen und Abfällen durch thermische Verwertung heizwertreicher Abfälle, Vortrag auf der U-TECH Berlin 1998
- Heyde, 1999 M.Heyde, M.Kremer, Thermische Verwertung heizwertreicher Abfälle in der Müllverbrennungsanlage Borsigstraße/Hamburg, Freising 1999
- Hinz, Diss B.Hinz, Pyrolyse von PVC-haltigen Kunststoffen, Dissertation, Universität Hamburg 1995
- HK, Diss H. Kastner, Dissertation, Universität Hamburg 1998
- Hoffmockel, Diss M.Hoffmockel, Dissertation, Universität Hamburg 1990
- HS, Diplom H. Schmidt, Diplomarbeit, Universität Hamburg 1997
- HS, Diss H. Schmidt, Dissertation, Universität Hamburg 1999
- Hübschmann, 1996 H.J.Hübschmann, Handbuch der GC/MS, VCH-Verlag 1996
- Isobe, 1999 Kohei Isobe, The Industrial research institute of Niigata Prefecture (Japan), Forschungsbericht, präsentiert auf dem 1. internationalem Symposium zum Feedstock Recycling von Kunststoffen, Sendai (Japan) 1999
- JSK, Diss Joo-Sik Kim, Dissertation, Universität Hamburg 1997
- Kaiser, 1964 R.Kaiser, Chromatographie in der Gasphase, Bd.4, Bibliographisches Institut, Mannheim, 1964
- Kaminsky & Kim, 1999 W.Kaminsky, J.S.Kim, Pyrolysis of mixed plastics into aromatics, J. Anal. Appl. Pyrolysis 51, 1999
- Kaminsky & Sinn, 1978 W.Kaminsky, H.Sinn, Pyrolyse von Kunststoffabfällen und Altreifen im Wirbelschichtreaktor, Kunststoffe 68, 1978
- Kaminsky et al., 1995 W.Kaminsky, B.Schlesselmann, C.M.Simon, Olefins from pyrolysis and mixed plastics by pyrolysis, J. Anal. Appl. Pyrolysis 32, 1995
- Kaminsky et al., 1996a W.Kaminsky, C.M.Simon, B.Schlesselmann, Pyrolysis of polyolefins with steam to yield olefins, J. Anal. Appl. Pyrolysis 38, 1996
- Kaminsky et. al 1996 W.Kaminsky, B.Schlesselmann, C.M.Simon, Thermal degradation of mixed plastic waste to aromatics and gas, Polym. Degrad. Stab. 26, 1989
- Kaminsky, 1981 W.Kaminsky, Pyrolyse von Kunststoffabfällen und Altreifen zur Wertstoffgewinnung im Technikumsreaktor, Habilitationsschrift, Universität Hamburg 1981

- Kaminsky, 1989 W.Kaminsky, Pyrolyse von Biomasse, Chem. Ing. Tech. 61, 1989
- KFB, 2000 Kraftfahrtbundesamt, Datenblatt 2000
- Koch, Diss J.Koch, Dissertation, Universität Hamburg 1995
- KS, 1994 F.Saykowski, R.Martin, Kunststoffverwertungsalternativen energetisch verglichen, Hydrierung und Verbrennung in einer MVA mit Wärmerückgewinnung, Kunststoffe 84, 1994
- KS-Recycling, 1997 Kunststoff-Recycling, 1. Auflage, Hanser-Verlag 1997
- Lackner, Diss V. Lackner, Thermische Aufbereitung von Kunststoffen im Extrusionsprozess für rohstoffliche Verwertungsverfahren, Dissertation, RWTH Aachen 1996
- Lurgi, 2000 H.Vierrath, Lurgi Envirotherm GmbH, Frankfurt, Vortrag auf der Achema 2000, Frankfurt/Main
- Mennerich, 2001 C.Mennerich, W. Kaminsky, Pyrolysis of synthetic tire rubber in a fluidised-bed reactor to yield 1,3-butadiene, styrene and carbon black, J. Anal. Appl. Pyrolysis, 58-59, 2001
- Mennerich, 2002 C.Mennerich, Dissertation, Universität Hamburg 2002
- Mertinkat et al., 1999 J.Mertinkat, A.Kirsten, M.Predel, W.Kaminsky, Cracking catalysts used as a fluidised bed material in the Hamburg pyrolysis process, J. Anal. Appl. Pyrolysis, 49, 1999
- Mertinkat, Diss J.Mertinkat, Dissertation, Universität Hamburg 1999
- Michaeli, 1999 Walter Michaeli, Einführung in die Kunststoffverarbeitung, 4. Auflage, Hanser-Verlag 1999
- Mundy, 1993 S.A.J.Mundy, J Anal. Appl. Pyrolysis 25, 1993
- Öko, 1999 Öko-Institut e.V. im Auftrag der Arbeitsgemeinschaft Verpackung und Umwelt (AGVU), Vergleich der rohstofflichen und energetischen Verwertung von Verpackungskunststoffen, Darmstadt/Essen 1999
- Patent, 1991 M.Hoffmockel, W.Kaminsky, K.Pohlmann, S.Schädel, H.Sinn, Verfahren zur Entfernung von Organohalogenverbindungen aus Kohlenwasserstoffgemischen, insbesondere aus Pyrolyseprodukten in der Gasphase, Patent-Nr.: DE 3932927
- Pohlmann, Diss K.Pohlmann, Dissertation, Universität Hamburg 1990 und Patent-Nr.: DE 4012397 C1
- Porath, Diplom S.Porath, Diplomarbeit, Universität Hamburg 1994
- Porath, Diss S. Porath, Dissertation, Universität Hamburg 1999
- Predel & Kaminsky, 1998 M.Predel, W.Kaminsky, Pyrolysis of rape-seed in a fluidised-bed reactor, Biores. Techn. 66, 1998
- 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

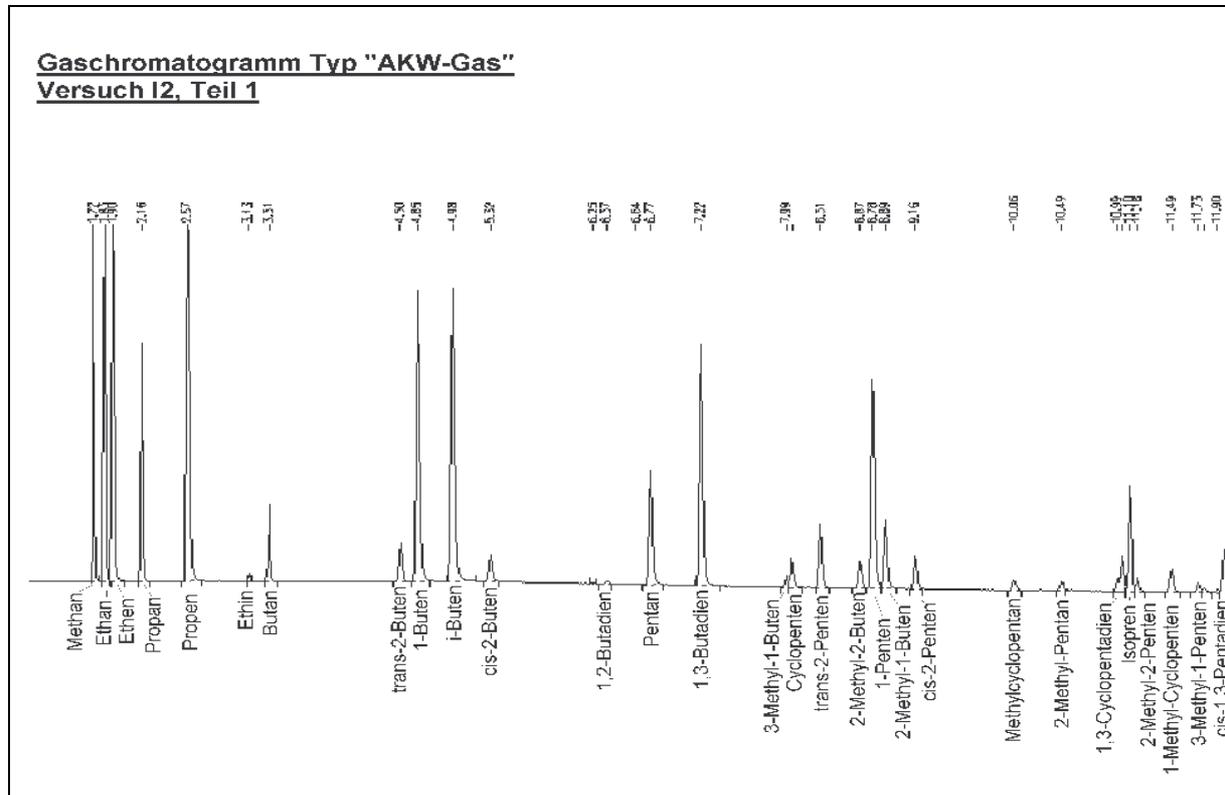
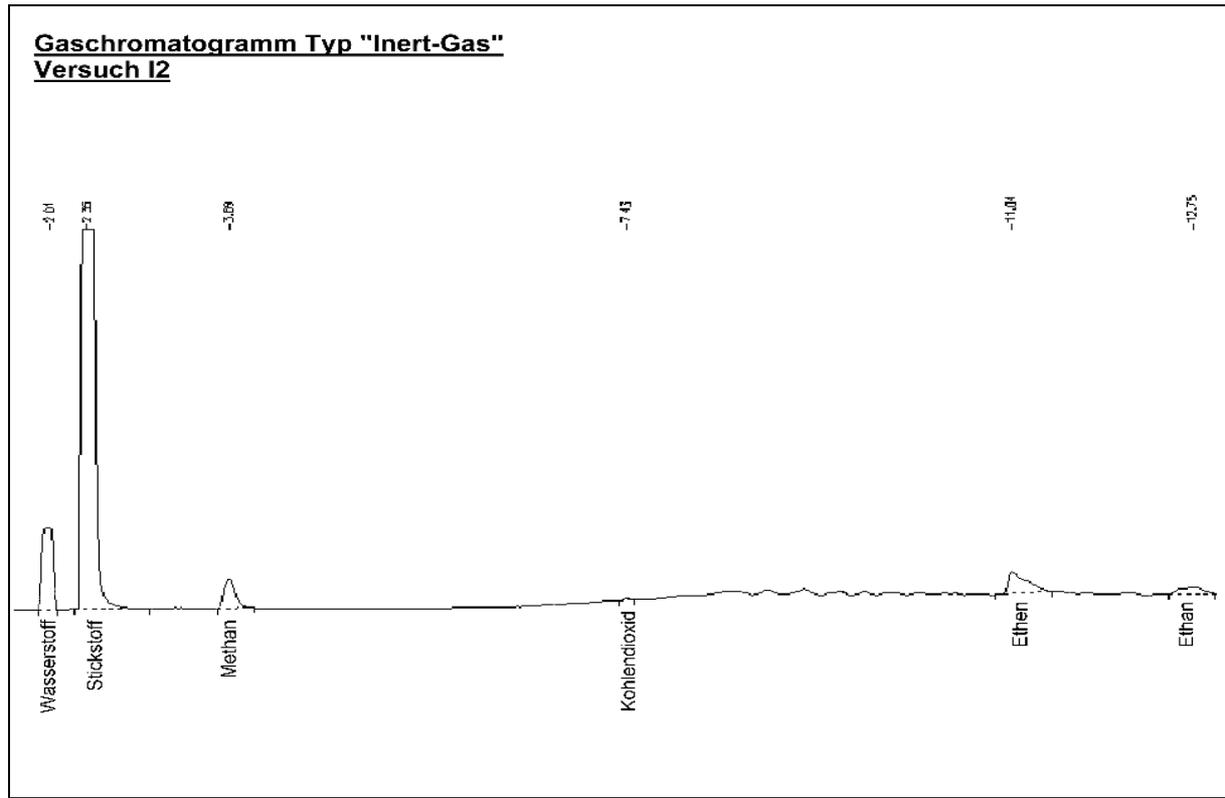
- Predel, Diss M. Predel, Dissertation, Universität Hamburg 2000
- Prösch, Diss U.Prösch, Dissertation, Universität Hamburg 1988
- Raaf, 1992 Hermann Raaf, Chemie des Alltags, Herder-Verlag 1992, 28. Auflage
- Römpp, 1996-1999 Römpp Lexikon Chemie, 10. Auflage, Thieme-Verlag 1996-1999
- RR, Diss R.Rahmenführer, Dissertation, Universität Hamburg 1993
- Sadiki, Diss A. Sadiki, Dissertation in Vorbereitung, Universität Hamburg 2003
- Sann, 1999 W.Sann, Kunststoffe-Faszination der Vielfalt, 1999
- Schädel, Diplom S.Schädel, Diplomarbeit, Universität Hamburg, 1989
- Schädel, Diss S.Schädel, Dissertation, Universität Hamburg 1994
- Schlesselmann, 1996 W.Kaminsky, B.Schlesselmann, C.M.Simon, Thermal Degradation of Mixed Plastic Waste to Aromatics and Gas, Polymer Degradation and Stability, 53, 1996
- Schlesselmann, Diss Bernd Schlesselmann, Dissertation, Universität Hamburg 1997
- Shimadzu, Datenbank Pyrolysebibliothek von FrontierLab, vorgestellt AICHEM 2003, Shimadzu Deutschland GmbH, Duisburg
- Simon, Diplom C.M.Simon, Diplomarbeit, Universität Hamburg, 1993
- Simon, Diss C.M. Simon, Dissertation, Universität Hamburg 1996
- 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 und Angw. Chem. Int. Ed. 15, 1976
- Sinn, 1974 H.Sinn, Recycling der Kunststoffe, Chemie Ingenieur Technik 46, 1974
- Texas, 1997 Texas Society of Professional Engineers, Datenblatt 1997
- TNO, 1999 A.Tukker, H.deGroot, L.Simons,S.Wiegersma, Netherlands Organisation for Applied Scientific Research, Chemical recycling of plastic waste (PVC and other resins), TNO-Report STB-99-55 Final, Delft, Niederlande, 1999
- UBA, 1999 Umweltbundesamt, Bericht zur „Ökologischen Vertretbarkeit der mechanisch-biologischen Vorbehandlung von Restabfällen einschließlich deren Ablagerung“, Berlin Juli 1999
- UBA, 1999a Umweltbundesamt, Handlungsfelder und Kriterien für eine vorsorgende nachhaltige Stoffpolitik am Beispiel von PVC, Studie 1999
- VDI, 1991 VDI Wärmeatlas 1991

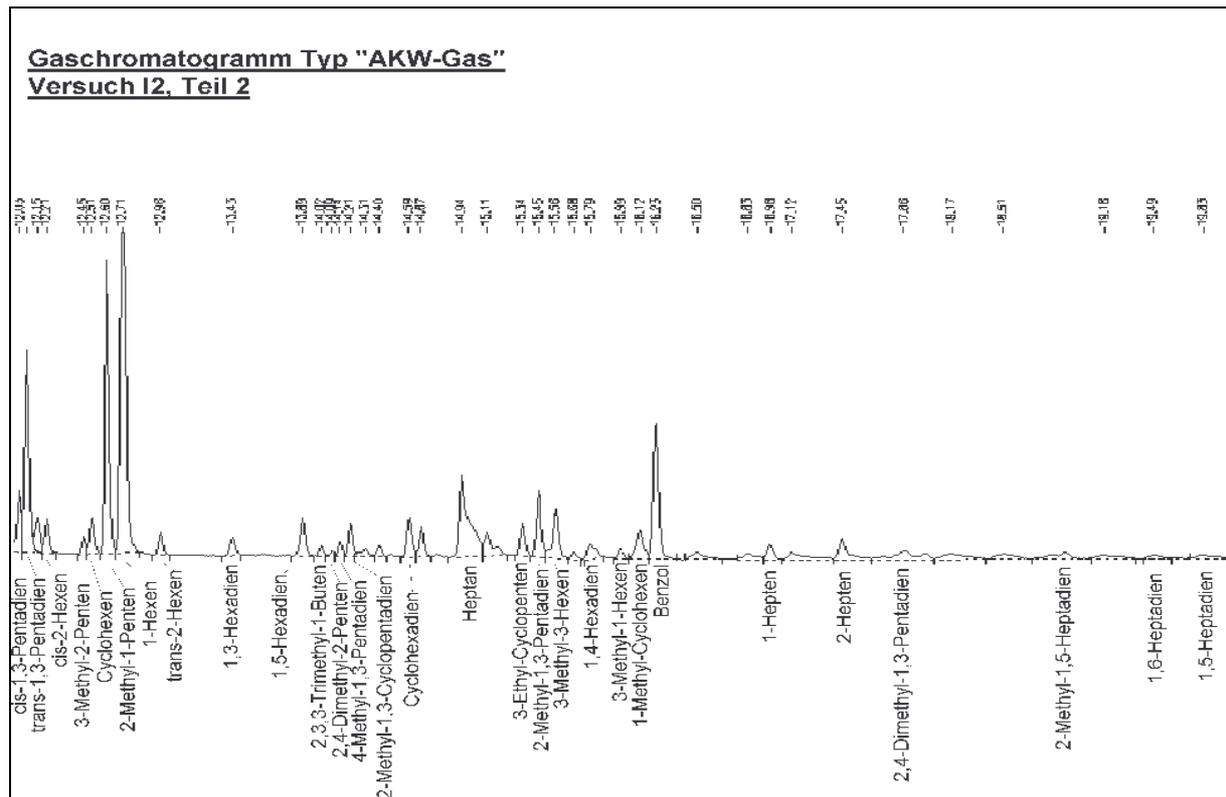
-
- VKE, 2002 Verband Kunststoffherzeugende Industrie e.V.,
Wirtschaftsdatenblatt 2002
- Weinell, 1992 C.E.Weinell, P.I.Jensen,K.Dam-Johansen, H.Livbjerg,
Ing.Eng.Chem.Res., 31, 1992

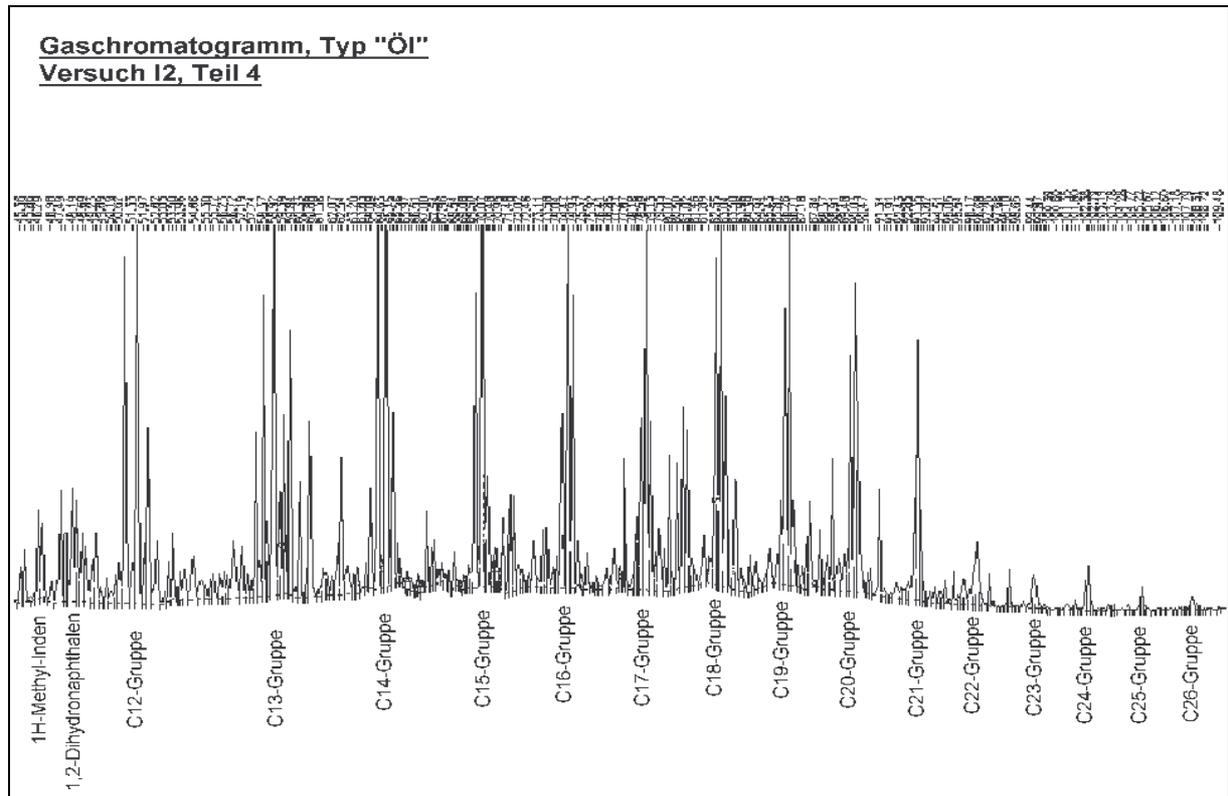
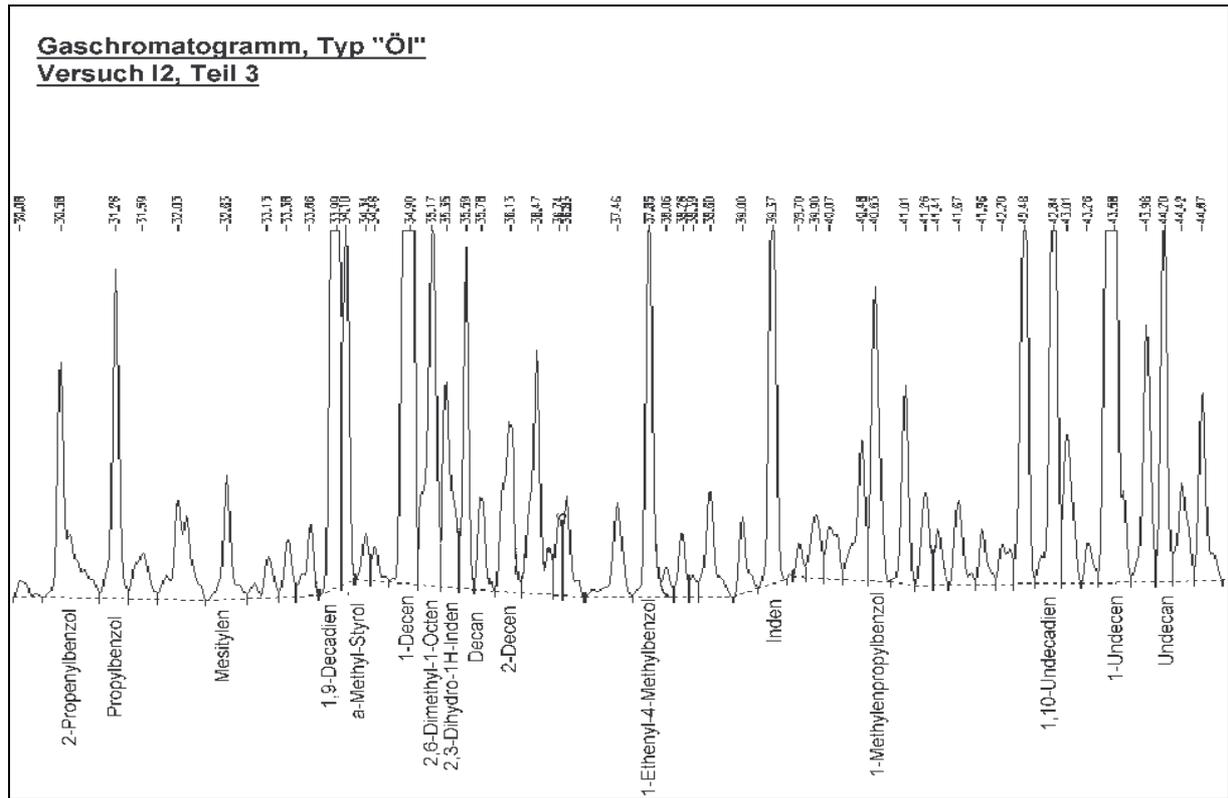
9. Anhang

- A. Beispielchromatogramme der Gase
- B. Beispielchromatogramm eines Öls
- C. Gesamtstoffbilanzen
- D. IR-Spektren
- E. Sicherheitsdaten
- F. Veröffentlichungen des Autors

A. Beispielchromatogramme der Gase







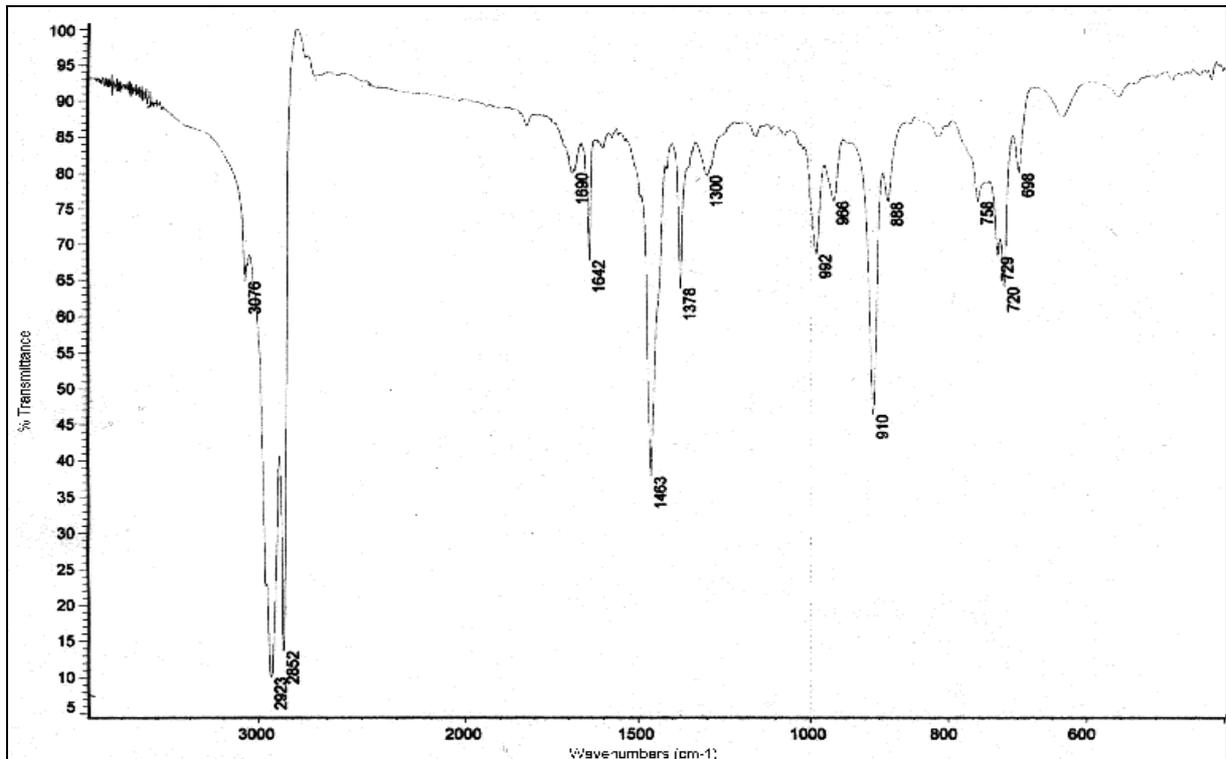
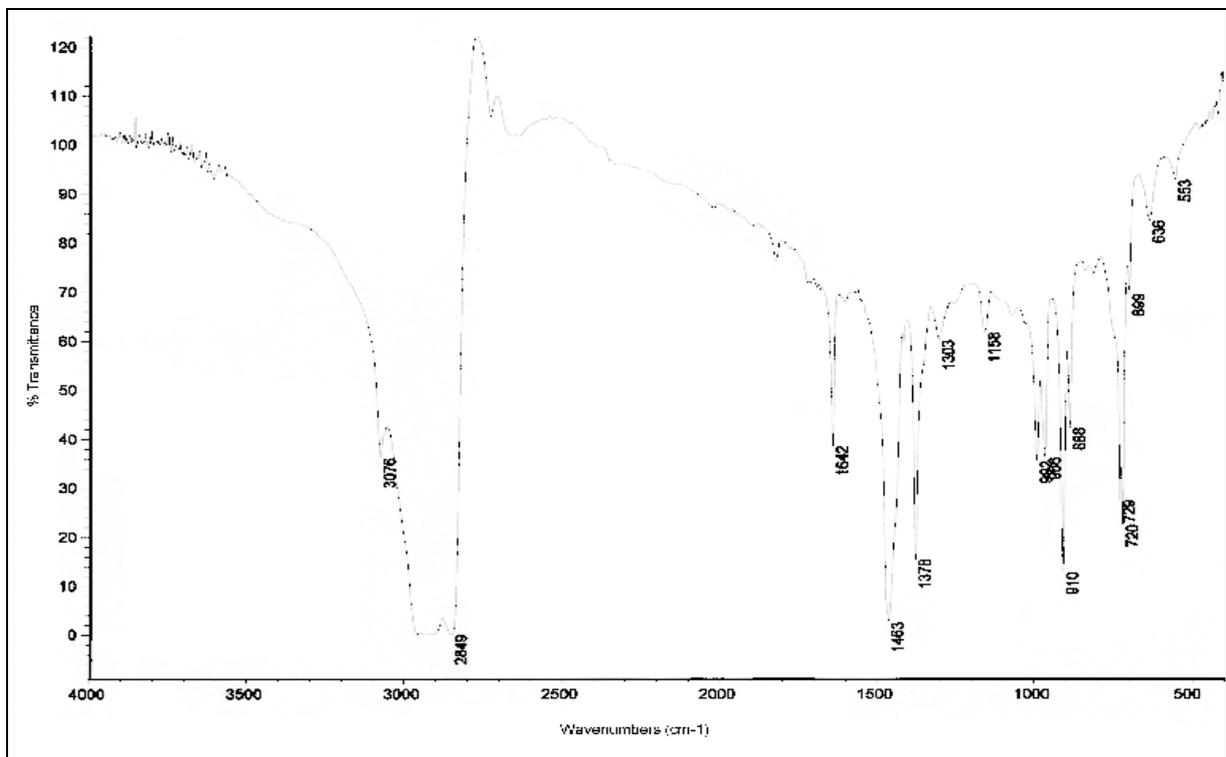
C. Gesamtstoffbilanzen

Versuch	I1	I2	I3	I4	I5	I6
Gase						
Wasserstoff	0,34	0,15	0,22	0,25	0,11	0,22
Kohlenmonoxid	0,23	0,65	0,78	0,00	0,37	0,93
Kohlendioxid	0,00	0,87	1,06	1,23	1,03	1,09
Methan	9,82	1,78	3,12	3,83	1,66	3,49
Ethan	5,24	1,77	2,43	2,93	1,70	2,90
Ethen	15,10	4,56	8,46	11,27	3,63	8,13
Ethin	0,00	0,04	0,06	0,08	0,04	0,06
Propan	1,03	0,77	0,87	0,97	0,75	0,98
Propen	14,60	7,17	10,90	14,42	5,76	11,28
Propin	0,00	0,02	0,02	0,01	0,01	0,02
Butan	0,23	0,34	0,33	0,36	0,32	0,36
iso-Butan	0,10	0,00	0,01	0,02	0,00	0,01
1-Buten	2,03	1,69	2,51	3,44	1,37	2,49
trans-2-Buten	0,55	0,23	0,35	0,42	0,24	0,46
cis-2-Buten	0,41	0,16	0,26	0,30	0,17	0,33
iso-Buten	2,93	1,94	2,56	3,68	1,47	2,92
1,2-Butadien	0,00	0,01	0,02	0,03	0,00	0,01
1,3-Butadien	2,57	1,44	2,58	3,57	0,99	2,21
Σ Gase	55,19	23,58	36,56	46,82	19,61	37,88
Aliphaten						
Methylbutene	0,75	0,67	1,17	1,28	0,42	0,87
Isopren	0,83	0,58	1,11	0,91	0,37	0,68
Pentan	0,59	0,78	0,68	0,57	1,07	0,71
1-Penten	1,01	1,34	1,85	1,98	0,87	1,49
trans-2-Penten	0,46	0,37	0,57	0,54	0,24	0,43
cis-2-Penten	0,23	0,20	0,33	0,31	0,14	0,25
1,3-Pentadiene	0,85	0,96	1,52	1,22	0,48	0,96
1,4-Pentadien	0,02	0,00	0,00	0,00	0,01	0,01
Cyclopentan	0,00	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01
Cyclopenten	0,62	0,01	0,01	0,03	0,06	0,06
Cyclopentadien	1,54	0,19	0,29	0,31	0,28	0,30
Rest C5-Kohlenwasserstoffe	0,00	0,27	0,57	0,59	0,16	0,44
2-Methylpentan	0,00	0,07	0,06	0,04	0,04	0,05
Methyl-Pentene	0,38	0,85	0,97	0,81	0,48	0,65
Methyl-1,3-Pentadiene	0,00	0,30	0,38	0,22	0,22	0,34
Methylcyclopentan	0,02	0,08	0,10	0,10	0,04	0,09
1-Methylcyclopenten	0,40	0,19	0,26	0,25	0,20	0,25
Methyl-1,3-Cyclopentadiene	0,26	0,09	0,14	0,09	0,02	0,06
Hexan	0,07	0,00	0,01	0,03	0,08	0,05
1-Hexen	1,03	1,83	2,13	1,71	1,43	1,65
trans-2-Hexen	0,29	0,07	0,11	0,08	0,07	0,08
cis-2-Hexen	0,14	0,09	0,13	0,08	0,03	0,07
3-Hexin	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
1,3-Hexadien	0,24	0,06	0,08	0,06	0,02	0,05
1,4-Hexadien	0,23	0,06	0,12	0,03	0,02	0,04
1,5-Hexadien	0,20	0,12	0,18	0,17	0,06	0,12
2,4-Hexadien	0,76	0,02	0,06	0,14	0,22	0,16

1,3,5-Hexatriene	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Cyclohexan	0,05	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Cyclohexen	0,48	0,14	0,21	0,21	0,25	0,24
1,3-Cyclohexadien	0,21	0,15	0,29	0,24	0,12	0,21
Rest C ₆ -Kohlenwasserstoffe	0,00	0,27	0,20	0,15	0,29	0,27
2,4-Dimethyl-1-Penten	0,00	0,03	0,05	0,11	0,16	0,13
2,4-Dimethyl-1,3-Pentadien	0,02	0,07	0,06	0,07	0,23	0,12
2,4-Dimethyl-1,4-Pentadien	0,00	0,00	0,03	0,00	0,00	0,00
Methyl-Hexene	0,05	0,02	0,04	0,06	0,16	0,09
Methyl-Hexadiene	0,12	0,04	0,08	0,10	0,17	0,13
Methyl-1,3,5-Hexatriene	0,01	0,01	0,00	0,04	0,05	0,04
Methyl-Cyclohexene	0,08	0,01	0,03	0,05	0,10	0,07
Methylcyclohexadiene	0,00	0,01	0,03	0,06	0,07	0,06
Heptan	0,03	0,39	0,29	0,21	0,35	0,25
1-Hepten	0,48	0,17	0,25	0,38	0,80	0,51
trans-2-Hepten	0,00	0,08	0,11	0,08	0,09	0,07
1,5-Heptadien	0,06	0,02	0,06	0,03	0,06	0,03
1,6-Heptadien	0,00	0,01	0,03	0,00	0,00	0,00
3,4-Heptadien	0,00	0,01	0,02	0,03	0,03	0,03
1,3,5-Heptatriene	0,19	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Cyclohepten	0,09	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Rest C ₇ -Kohlenwasserstoffe	0,16	0,86	1,26	0,86	0,71	0,90
2,5-Dimethyl-1,4-Hexadien	0,00	0,01	0,03	0,03	0,11	0,04
2-Methyl-1,5-Heptadien	0,00	0,02	0,06	0,00	0,00	0,00
Octan	0,04	0,15	0,28	0,13	0,35	0,24
1-Octen	0,16	0,36	1,03	0,80	1,79	1,10
3-Octen	0,00	0,03	0,03	0,03	0,07	0,04
4-Octen	0,00	0,02	0,03	0,04	0,06	0,05
1-Octin	0,03	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
1,7-Octadien	0,03	0,02	0,06	0,07	0,07	0,07
Bicyclo[5.1.0.]-Octan	0,00	0,11	0,00	0,00	0,00	0,00
Rest C ₈ -Kohlenwasserstoffe	0,11	0,74	1,02	0,85	1,30	1,15
Octahydro-1-Methyl-Pentalen	0,00	0,28	0,33	0,07	0,06	0,13
3,3,5-Trimethyl-Hexen	0,00	0,04	0,05	0,05	0,08	0,07
4,4,5-Trimethyl-2-Hexen	0,00	0,26	0,10	0,05	0,29	0,12
2,4-Dimethyl-1-Hepten	0,00	0,73	0,57	0,43	2,30	1,07
Nonan	0,02	0,13	0,12	0,10	0,21	0,12
Nonen	0,06	0,24	0,22	0,20	2,00	0,20
1,8-Nonadien	0,05	0,10	0,14	0,12	0,13	0,13
Rest C ₉ -Kohlenwasserstoffe	0,01	0,27	0,29	0,24	0,42	0,31
2,6-Dimethyl-1-Octen	0,00	0,16	0,14	0,12	0,18	0,16
Decan	0,01	0,10	0,08	0,06	0,14	0,08
Decen	0,25	0,88	0,89	0,77	1,03	0,86
1,9-Decadien	0,02	0,55	0,58	0,55	0,74	0,64
Rest C ₁₀ -Kohlenwasserstoffe	0,10	0,75	0,59	0,53	0,92	0,65
C ₁₁ -an	0,03	0,12	0,07	0,06	0,12	0,07
C ₁₁ -en	0,13	0,74	0,57	0,49	0,65	0,52
C ₁₁ -dien	0,05	0,20	0,18	0,16	0,20	0,18
Rest C ₁₁ -Kohlenwasserstoffe	0,00	0,87	0,61	0,58	0,63	0,58
C ₁₂ -an	0,00	0,11	0,06	0,07	0,09	0,04
C ₁₂ -en	0,02	0,59	0,39	0,30	0,40	0,30

C ₁₂ -dien	0,00	0,28	0,18	0,15	0,15	0,13
Rest C ₁₂ -Kohlenwasserstoffe	0,00	1,21	0,59	0,41	1,11	0,63
C ₁₃ -an	0,07	0,15	0,08	0,06	0,12	0,07
C ₁₃ -en	0,21	0,61	0,41	0,34	0,45	0,34
C ₁₃ -dien	0,06	0,27	0,28	0,28	0,20	0,27
Rest C ₁₃ -Kohlenwasserstoffe	0,00	0,77	0,45	0,37	0,52	0,39
C ₁₄ -an	0,01	0,10	0,06	0,05	0,10	0,05
C ₁₄ -en	0,06	0,58	0,38	0,27	0,44	0,29
C ₁₄ -dien	0,02	0,24	0,22	0,17	0,17	0,16
Rest C ₁₄ -Kohlenwasserstoffe	0,00	0,43	0,35	0,24	0,39	0,27
C ₁₅ -an	0,00	0,11	0,06	0,04	0,09	0,06
C ₁₅ -en	0,04	0,57	0,34	0,23	0,40	0,23
C ₁₅ -dien	0,00	0,23	0,19	0,13	0,18	0,12
Rest C ₁₅ -Kohlenwasserstoffe	0,00	0,64	0,26	0,19	0,53	0,21
C ₁₆ -an	0,00	0,20	0,08	0,05	0,18	0,08
C ₁₆ -en	0,03	0,46	0,27	0,17	0,30	0,17
C ₁₆ -dien	0,00	0,24	0,17	0,12	0,16	0,10
Rest C ₁₆ -Kohlenwasserstoffe	0,00	0,38	0,18	0,11	0,28	0,12
C ₁₇ -an	0,00	0,13	0,03	0,02	0,09	0,03
C ₁₇ -en	0,03	0,46	0,16	0,11	0,30	0,14
C ₁₇ -dien	0,00	0,22	0,11	0,08	0,13	0,09
Rest C ₁₇ -Kohlenwasserstoffe	0,00	0,67	0,14	0,10	0,55	0,18
C ₁₈ -an	0,00	0,14	0,02	0,02	0,08	0,03
C ₁₈ -en	0,02	0,38	0,06	0,05	0,26	0,12
C ₁₈ -dien	0,00	0,27	0,06	0,05	0,17	0,09
Rest C ₁₈ -Kohlenwasserstoffe	0,00	0,53	0,06	0,04	0,37	0,15
C ₁₉ -an	0,00	0,10	0,01	0,00	0,07	0,02
C ₁₉ -en	0,02	0,32	0,03	0,02	0,20	0,08
C ₁₉ -dien	0,00	0,21	0,03	0,02	0,13	0,07
Rest C ₁₉ -Kohlenwasserstoffe	0,00	0,44	0,02	0,02	0,29	0,08
C ₂₀ -an	0,00	0,23	0,00	0,01	0,13	0,04
C ₂₀ -en	0,02	0,23	0,01	0,01	0,16	0,06
C ₂₀ -dien	0,00	0,14	0,01	0,01	0,09	0,04
Rest C ₂₀ -Kohlenwasserstoffe	0,00	0,18	0,01	0,00	0,36	0,05
Σ Aliphaten:	14,76	32,19	29,73	25,11	34,18	26,87
Aromaten						
BTX-Aromaten						
Benzol	6,23	0,54	0,54	0,45	0,40	0,60
Toluol	3,36	0,38	0,82	1,07	1,85	1,63
Xylole	0,31	0,14	0,24	0,24	0,30	0,35
Σ BTX-Aromaten	9,90	1,05	1,59	1,77	2,55	2,57
Cumol	0,05	0,17	0,09	0,14	0,01	0,20
Ethylbenzol	0,53	0,64	0,72	0,70	1,13	1,00
1,3,5-Trimethylbenzol	0,03	0,05	0,04	0,03	0,05	0,03
Methyl-Ethylbenzole	0,04	0,07	0,07	0,07	0,09	0,08
Methyl-Ethenyl-Benzol	0,02	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Propylbenzol	0,08	0,10	0,13	0,12	0,12	0,12
Propenylbenzol	0,05	0,10	0,12	0,12	0,13	0,14
Methylpropyl-Benzole	0,00	0,08	0,07	0,06	0,08	0,06
Methylenpropylbenzol	0,00	0,10	0,11	0,10	0,10	0,09
Methylpropenylbenzol	0,05	0,04	0,00	0,02	0,02	0,02

D. IR-Spektren

Infrarotspektrum eines leichtsiedenden Wachses, Versuch I2Infrarotspektrum eines hochsiedenden Wachses, Versuch I2

aromatenfreie Wachse, da fehlende Aromatenringschwingungen: 1480-1610 cm⁻¹ und kein typischer „Benzolfinger“: 1660-2000 cm⁻¹

E. Sicherheitsdaten

Quellen:

- ChemDat[®] - Die Merck Chemie Datenbank, Merck KgaA, Darmstadt, 2000, 2001, 2002/1
- Sicherheitsdatenblätter, Air Liquide AG, Paris, 2003

Chlorwasserstoff	giftig, ätzend R: 23-35 S: 9-26-36/37/39-45	MAK: 7,6 mg/m ³
1,3-Butadien	hochentzündlich, giftig R: 12-45-46 S: 45-53	
1-Buten	hochentzündlich R: 12 S: 9-16-33	
1-Hepten	leichtentzündlich R: 11	
1-Hexen	leichtentzündlich R: 11 S: 9-23-29-33	
1-Octen	leichtentzündlich R: 11 S: 9-16-33	
1-Penten	hochentzündlich R: 12 S: 9-16-33	
Benzol	krebserzeugend, leichtentzündlich, giftig R: 45-11-E48/23/24/25 S: 53-45	TRK: 3,2 mg/m ³
Butan	hochentzündlich R: 12 S: 9-16	MAK: 900-1000 mg/m ³
Cumol	entzündlich, reizend, umweltgefährlich, gesundheitsschädlich R: 10-37-51/53-65 S: 24-37-61-62	MAK: 250 mg/m ³
Dicyclopentadien	leichtentzündlich, gesundheitsschädlich, reizend, umweltgefährlich R: 11-20/22-36/37/38-51/53 S: 36/37-61	MAK: 2,7 mg/m ³
Ethan	hochentzündlich R: 12 S: 9-16-33	
Ethen	hochentzündlich R: 12 S: 9-16-33	

Isopren; 2-Methyl-1,3- Butadien	hochentzündlich, umweltgefährlich R: 12-52/53 S: 9-16-29-33-61	
Kohlendioxid	R: As S: 9-23	MAK: 900-5000 mg/m ³
Kohlenmonoxid	erbgutverändernd, hochentzündlich, giftig R: 61-12-E23-E48/23 S: 53-45	MAK: 35 mg/m ³
Methan	hochentzündlich R: 12 S: 9-16-33	
Norbornen	leichtentzündlich R: 11 S: 9-16	
Propan	hochentzündlich R: 12 S: 9-16	
Propen	hochentzündlich R: 12 S: 9-16-33	
Styrol	entzündlich, gesundheitsschädlich, reizend R: 10-20-36/38 S: 23.2	MAK: 86 mg/m ³
Toluol	leichtentzündlich, gesundheitsschädlich R: 11-20 S: 16-25-29-33	MAK: 190 mg/m ³
Wasserstoff	hochentzündlich R: 12 S: 9-16-33	
Xylol	entzündlich, gesundheitsschädlich, reizend R: 11-20 S: 16-25-29-33	MAK: 440 mg/m ³

Veröffentlichungen des Autors

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

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

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

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

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

J. Anal. Appl. Pyrolysis 49, 1999

A.Kirsten, K.Isobe

„Pyrolysis of a dehydrochlorinated pvc containing mixture of polyolefins”

Vortrag vor dem Präsidium des „Institute for small business“ (Japan), August 1999

A.Kirsten, K.Isobe, W.Kaminsky

„Combination of degradative extrusion and pyrolysis for chemical recycling of pvc containing mixed polyolefins”

J. Anal. Appl. Pyrolysis in Vorbereitung

A.Kirsten, W.Kaminsky

„Pyrolysis-gc/ms as a method to optimise pyrolysis conditions on a fluidised bed plant”

J. Anal. Appl. Pyrolysis in Vorbereitung

Hiermit versichere ich, André Kirsten, geb. 05.06.1970 in Elmshorn, die vorliegende Arbeit selbständig und ohne fremde Hilfe ausgeführt und keine anderen als die genannten Quellen und Hilfsmittel benutzt zu haben. Des weiteren versichere ich, diese Arbeit an keiner anderen Stelle als Dissertation vorgelegt und keine weiteren Promotionsversuche unternommen zu haben.

André Kirsten

Kiebitzreihe, den 31.08.2003