

# Parameterbestimmung für den hydrothermalen Abbau von Kunststoffen durch überkritisches Wasser im kontinuierlichen Betrieb

Neumann, U.

*Für die Auslegung eines kontinuierlich arbeitenden Reaktors für die hydrothermale Degradation von Kunststoffen durch den Einsatz von überkritischem Wasser ist es erforderlich, die Prozeßparameter Druck, Temperatur, Verweilzeit sowie das Verhältnis der Edukte Wasser und Kunststoff zu bestimmen. Die Vorgehensweise bei der Ermittlung dieser Parameter in einem geeigneten Batch-Reaktor ist nachfolgend beschrieben.*

*For the design of a continuous running reactor for the hydrothermal degradation of polymers using supercritical water it is necessary to determine the process parameter pressure, temperature, residence time and the relation of the educts water and polymers. The way of ascertaining these parameters in a special batch-reactor is described below.*

## 1 Einleitung

Im Rahmen des an der Technischen Universität angesiedelten Sonderforschungsbereichs 180 "Konstruktion verfahrenstechnischer Maschinen" wird am Institut für Maschinenwesen ein sogenannter Reaktionsverdichter, d.h. eine kontinuierlich arbeitende, verfahrenstechnische Maschine für den hydrothermalen Abbau von Kunststoffen und Kunststoffabfällen zu ölartigen und gasförmigen Kohlenwasserstoffen durch den Einsatz von überkritischem Wasser entwickelt. Um ein optimales Betriebsverhalten dieser verfahrenstechnischen Maschine zu erreichen, ist es notwendig, die eingangs genannten Prozeßparameter zu bestimmen.

Der im Rahmen dieses Projekts vorgesehene Einsatz von überkritischem Wasser ohne die sonst übliche Zugabe von Sauerstoff zum Erreichen einer Oxidation der aufgegebenen Edukte führt zu Unterschieden im Vergleich zu der Prozeßführung mit sauerstoffangereichertem Wasser. Durch das Fehlen des Sauerstoffs finden keine Oxidationsreaktionen mehr statt sondern eine Umlagerung von Bruchstücken von

Kohlenwasserstoffverbindungen, die u.a. unter thermischen Einfluß erzeugt wurden. Dies hat zur Folge, daß Literaturangaben zu Prozeßparametern nicht übernommen werden können, sondern diese neu bestimmt werden müssen.

## 2 Beschreibung des Versuchsaufbaus

Aufbauend auf den in /1/ beschriebenen Ergebnissen wurde eine Anpassung des Versuchsaufbaus mit einem Batch-Reaktor für die Parameterbestimmung durchgeführt. Die wesentliche Veränderung zu dem in /1/ beschriebenen Versuchsaufbau ist dabei neben der Installation einer Temperatur- und Drucküberwachung die Versuchsdurchführung in einem ruhenden Batch-Reaktor. Die sehr guten Lösungseigenschaften und die Reaktivität von überkritischem Wasser machen eine zusätzliche Vermischung des Aufgabeguts durch eine von außen auf das System wirkende Kraft unnötig. Der Reaktor wird in einem Laborofen auf die gewünschte Prozeßtemperatur aufgeheizt, wobei das träge Ansprechverhalten des Reaktors auf Temperaturänderungen eine automatische Temperaturregelung überflüssig macht. Für alle Versuche zur Parameterbestimmung wurde ein definiertes Polymergranulatgemisch bestehend aus 58% PE (Polyethylen), 24% PP (Polypropylen) und 18% PS (Polystyrol) eingesetzt. Als Prozeßwasser wurde Leitungswasser verwendet.

## 3 Bestimmung der Prozeßparameter

### 3.1 Prozeßtemperatur

Um den Einfluß der Prozeßtemperatur bestimmen zu können, wurden zunächst für das Eduktverhältnis, den Prozeßdruck und die Verweilzeit feste Werte gewählt, für die in /1/ der Nachweis erbracht wurde, daß die gewünschte Abbaureaktion unter diesen Bedingungen zufriedenstellend abläuft.

Um den Nachweis zu erbringen, daß während der

Aufheizphase des Batch-Reaktors auf eine überkritische Innentemperatur ( $t_{\text{Aufheiz}} \approx 45 \text{ min}$ ) keine oder nur vernachlässigbare Abbaureaktionen stattfinden, wurden im Vorfeld der Versuche zur Ermittlung der geeigneten Prozeßtemperatur Abbauversuche bis zum Erreichen der kritischen Temperatur von Wasser bei überkritischem Druck durchgeführt. Diese Versuche haben gezeigt, daß die bis zu dieser Temperatur ablaufenden Abbaureaktionen vernachlässigbar sind. Die Auswertung der Versuche zeigte, daß das aufgegebene Kunststoffgranulat unter dem Druck- und Temperatureinfluß zu einem Block "gesintert" worden ist, wobei ein geringer Anteil einer leichtflüchtigen Gasphase entstand.

Aufbauend auf diesem Ergebnis wurde die Temperatur bei konstant gehaltener Verweilzeit und konstantem Eduktverhältnis bei den folgenden Versuchen in Schritten von ca. 20 - 25°C von der kritischen Temperatur von Wasser ( $T_{\text{krit.}} = 374^\circ\text{C}$ ) bis auf 500°C erhöht. Hierbei konnte gezeigt werden, daß unterhalb einer Prozeßtemperatur von  $T = 425^\circ\text{C}$  keine nennenswerten Abbauergebnisse erzielt werden.

Die Erhöhung der Prozeßtemperatur auf  $T = 450^\circ\text{C}$  führte zu sichtbaren Abbauerfolgen der aufgegebenen Kunststoffe, es wurde eine Gasphase und ölartige Substanz erzeugt. Analytische Untersuchungen mittels einer GC/MS der Ölphase verdeutlichten jedoch, daß die Degradation der Kunststoffe bei dieser Temperatur unvollständig abläuft (vergl. **Bild 2** unten).

Eine Erhöhung der Temperatur auf 475°C erbrachte sehr gute Abbauergebnisse. Auch bei diesem Ver-

such wurde eine Gasphase und ölartige Substanz erzeugt, wobei der Anteil der Gasphase im Vergleich zu dem vorangegangenen Versuch mit  $T = 450^\circ\text{C}$  angestiegen ist. Die Viskosität der Ölphase ist im Vergleich zum vorangegangenen Versuch deutlich gesunken. In **Bild 2**, Mitte ist das Chromatogramm einer untersuchten Probe die bei der genannten Temperatur abgebaut wurde, dargestellt. Neben den prägnanten Peaks für Xylol (X), Toluol (T) und Ethylbenzol (E) sind die äquidistanten Peaks der n-Alkane von n-C<sub>10</sub> bis n-C<sub>29</sub> deutlich zu erkennen.

Bei einer Prozeßtemperatur von  $T = 500^\circ\text{C}$  wurde ein nochmaliges Ansteigen des Anteils der Gasphase sowie eine noch erkennbare Viskositätserniedrigung der Ölphase im Vergleich zum vorangegangenen Versuch deutlich. Das in **Bild 2** oben dargestellte Chromatogramm zu diesem Versuch zeigt, daß der Anteil der n-Alkane weiter abgebaut wurde und nun weitestgehend ein Bestandteil der Gasphase ist. Durch das Fehlen der Peaks der n-Alkane in diesem Chromatogramm lassen sich die entstandenen Aromaten und Aromatengruppen deutlich identifizieren.

Um eine Analyse der bei diesen Versuchen entstandenen Gasphase zu erhalten, wurde bei einem bei einer Prozeßtemperatur von  $T = 470^\circ\text{C}$  durchgeführten Versuch vor dem Öffnen des Batch-Reaktors eine "Gasmaus" an denselben angeschlossen (vergl. **Bild 3**). Beim Lösen der Verschlußschrauben des Reaktors strömt das während des Abbauversuchs entstandene Gas über eine Schlauchleitung in den Behälter, aus dem wiederum eine Gasprobe zu Analyse-zwecken entnommen werden kann. Eine gaschromatografische Untersuchung der genommenen Gaspro-

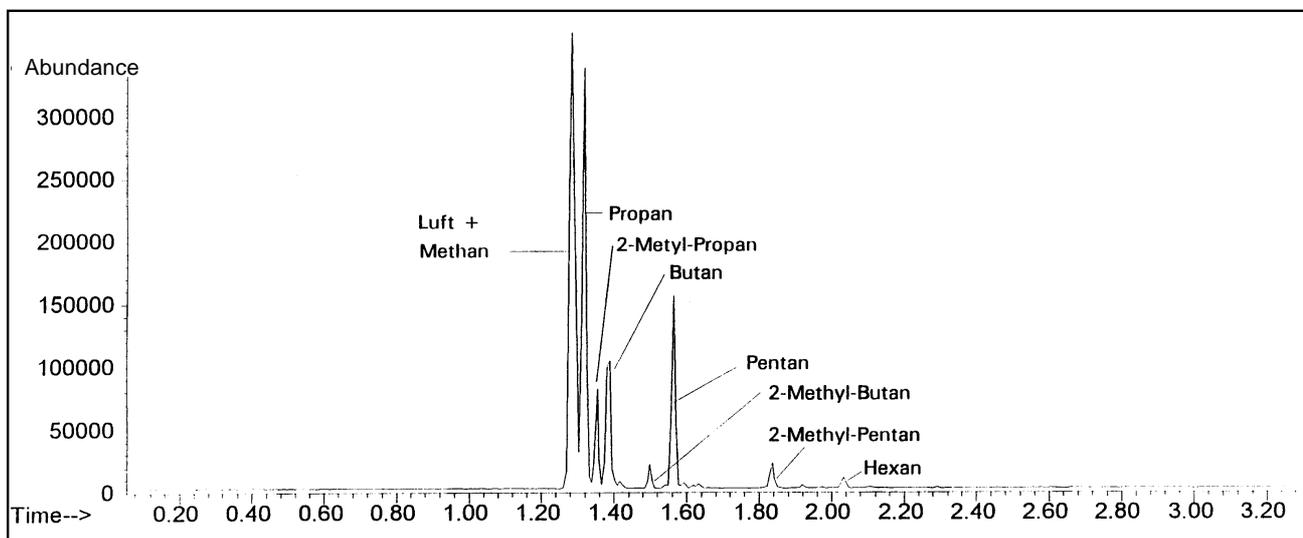


Bild 1: Chromatogramm der Gasprobe,  $T = 470^\circ\text{C}$  /3/

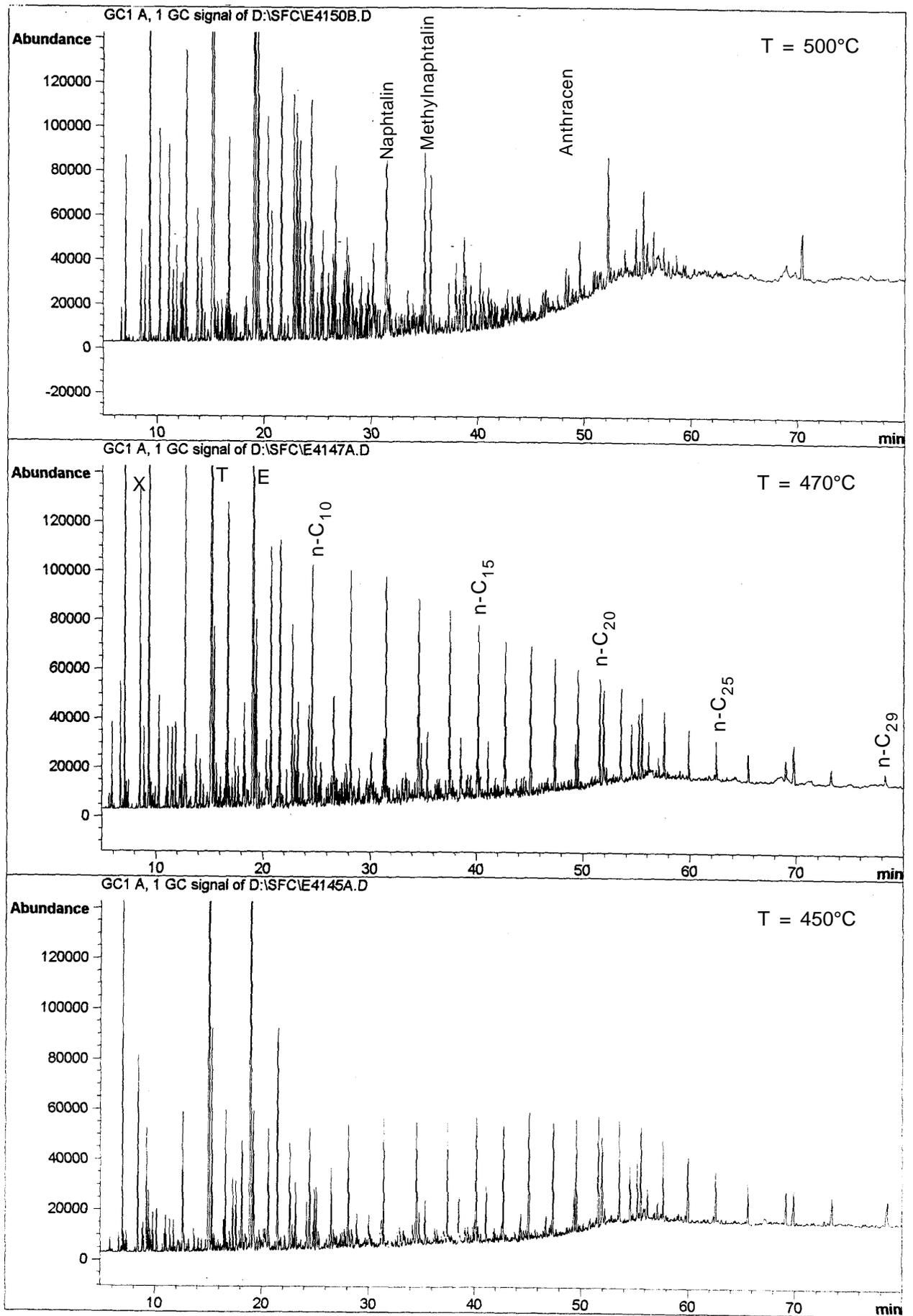


Bild 2: Darstellung des Einflusses der Prozeßtemperatur auf die Zusammensetzung der Ölphase dargestellt anhand von Chromatogrammen /2/

be bestätigt die Annahme, daß die entstandene Gasphase durch kurzketten Kohlenwasserstoffe gebildet wird. Der im Chromatogramm gezeigte Luft-Peak ist auf eine Undichtigkeit bei der Probennahme zurückzuführen. Die Peaks von Luft und Methan überlagern die in diesem Bereich ebenfalls vorhandenen Aromate (vergl. **Bild 1**).



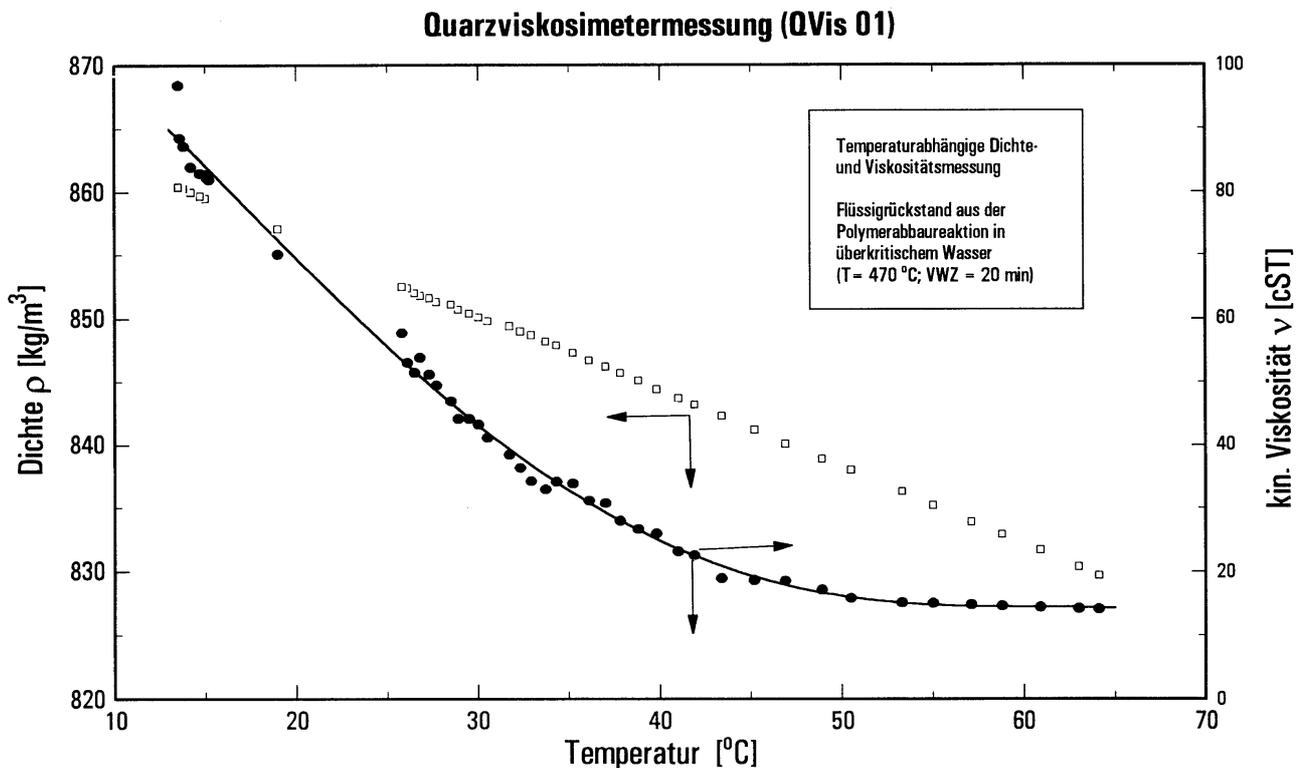
**Bild 3:** Entnahme einer Gasprobe

Um einen Richtwert für die Viskositäten der aus den aufgegebenen Kunststoffen durch den Einsatz von überkritischem Wasser erzeugten Ölphasen zu geben, ist in **Bild 4** die mittels einer Quarzviskositätsmessung bestimmte kinematische Viskosität der bei einer Prozeßtemperatur von  $T = 470^\circ\text{C}$  erzeugten Öl-

phase in Abhängigkeit von der Temperatur aufgetragen. Bei Raumtemperatur (ca.  $20^\circ\text{C}$ ) besitzt diese Ölphase, um einen anschaulichen Vergleich zu bringen, eine kinematische Viskosität, die um 20% geringer ist als die von Olivenöl.

### 3.2 Verweilzeitbestimmung

Die Untersuchungen zur Bestimmung der geeigneten Prozeßtemperatur haben gezeigt, daß diese je nach gewünschtem Gasvolumen zwischen  $470$  und  $500^\circ\text{C}$  liegen muß. Da die Zielsetzung der Untersuchung schwerpunktmäßig auf die Erzeugung einer Ölphase ausgerichtet sind, wurden die Untersuchungen zur Verweilzeit bei einer Prozeßtemperatur von  $T = 470^\circ\text{C}$  durchgeführt. Für die Bewertung des Einflusses der Verweilzeit  $t$  auf das Reaktionsprodukt wurden die Ölphasen aus Versuchen mit  $t = 10$  min,  $t = 15$  min und  $t = 30$  min untersucht. In **Bild 5** sind die Chromatogramme der Ölphasen aus den entsprechenden Versuchen zusammengefaßt. Bei allen drei Verweilzeiten ist deutlich das Peak von Toluol und Ethylbenzol zu erkennen. Während jedoch nach 10 min Verweilzeit noch wachsartige Bestandteile in der Ölphase zu finden sind, sind die Zusammensetzungen der Ölphase nach einer Verweilzeit von 15 min und einer



**Bild 4:** Kinematische Viskosität und Dichte der in einem Versuch bei einer Prozeßtemperatur von  $470^\circ\text{C}$  erzeugten Ölphase /3/

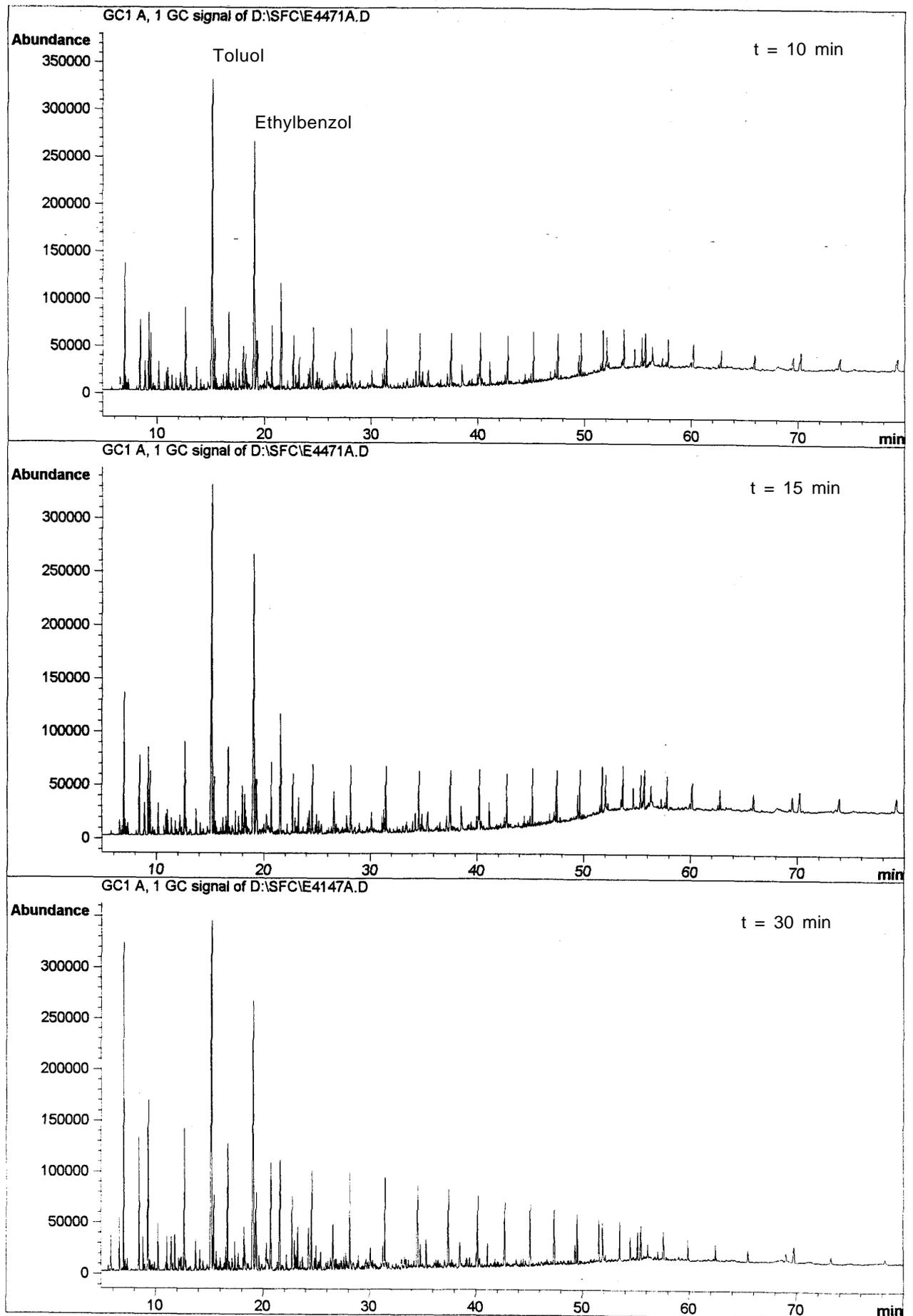


Bild 5: Darstellung des Einflusses der Verweilzeit auf die Zusammensetzung der Ölphase dargestellt anhand von Chromatogrammen /2/

Verweilzeit von 30 min vergleichbar.

### 3.3 Prozeßdruck

Die Untersuchungen zur Ermittlung des geeigneten Prozeßdrucks haben gezeigt, daß diese Größe wie auch die Prozeßtemperatur einen entscheidenden Einfluß auf die Prozeßführung hat.

In Versuchen konnte nachgewiesen werden, daß der Druckbereich zwischen dem kritischen Druck von Wasser und ca. 400 bar für eine Degradation von Kunststoffen zu einer Ölphase ungeeignet ist, während Versuche im Druckbereich über 400 bar zu sehr guten Abbauergebnissen geführt haben. Dies läßt die Vermutung zu, daß die mit dem Druck steigenden Lösungseigenschaften von überkritischem Wasser entscheidenden Einfluß auf den Reaktionsverlauf haben.



**Bild 6:** Die Untersuchungen zur Bestimmung des geeigneten Prozeßdrucks führten zu Ergebnissen, die durchaus mit einem Knalleffekt vergleichbar sind.

### 3.4 Eduktverhältnis

Bei der Durchführung der Versuche wurden Experimente mit unterschiedlichen Massenanteilen von Wasser und dem eingesetzten Kunststoffgranulatgemisch durchgeführt. Die Grenzen wurden dabei durch ein Verhältnis Wasser/Kunststoff von 4:1 bzw. 1:1 gekennzeichnet. Ein entscheidender Einfluß der Eduktanteile auf das/die Abbauprodukte konnte dabei nicht festgestellt werden.

### 4 Zusammenfassung der Ergebnisse

Anhand der durchgeführten Versuche konnten die für die am Institut für Maschinenwesen zu entwickelnde, kontinuierlich arbeitende verfahrenstechnische Maschine für den hydrothermalen Abbau von Kunststoffen und Kunststoffabfällen zu ölartigen und gasförmigen Kohlenwasserstoffen durch den Einsatz von überkritischem Wasser notwendigen Parameter bestimmt werden. Bei einer Temperatur  $470^{\circ}\text{C} < T < 500^{\circ}\text{C}$  und einer Verweilzeit von mindestens 15 min lassen sich bei Prozeßdrücken über 400 bar die gewünschten Produkte Ölphase und Gasphase aus Kunststoffen herstellen. Durch die Variation von Druck und Temperatur läßt sich dabei der Anteil der Gasphase in gewissen Grenzen einstellen.

### 5 Literatur

/1/ Dietz, P.; Neumann, U.: Institutsmitteilung Nr. 19, IMW Clausthal 1994

### 6 Durchführung der Analytik

/2/ Analyse durchgeführt durch das Institut für Erdöltechnik, Abteilung Analytik, Clausthal

/3/ Analyse durchgeführt durch das Institut für Chemische Verfahrenstechnik, TU Clausthal