

Ein Beitrag zum Thema Kunststoff-Recycling

Neumann, U.

In diesem Artikel soll zum ein Überblick über die unterschiedlichen Verfahren des Kunststoffrecyclings gegeben werden. Einleitend wird dazu auf die politischen Hintergründe des verstärkten Engagements im Bereich Kunststoffrecycling hingewiesen. Dem folgen einige Daten und Fakten über den Einsatz von Kunststoffen. Aufbauend auf diesen Aussagen wird abschließend dargestellt, wie sich das Institut für Maschinenwesen seinen Beitrag zum Kunststoffrecycling vorstellt.

0 Einleitung

Das Recycling von Kunststoffen ist nicht erst durch die am 20. Juni 1991 im Bundesanzeiger veröffentlichte und damit gültiges deutsches Gesetz gewordene, deutsche Verpackungs-Verordnung (VerpackVO) zum Mittelpunkt öffentlicher Diskussionen geworden.

Ziel dieser Verordnung ist es, der Wirtschaft die Aufgabe zu übertragen, zu verhindern, daß die von ihr hergestellten Produkte nach Gebrauch nicht mehr zu Abfall werden. Der Handel wurde dabei von der Rücknahme befreit, da daß DSD (Duale System Deutschland) zusicherte, die zunächst für 1993 geltenden Recyclingquoten von 42% bei Glas, 26% bei Weißblech, 18% bei Papier/Pappe/Karton und Aluminium, 9% bei Kunststoffen und 6% bei Verbundverpackungen einzuhalten.

Nach anfänglichen Erfolgen zeigte sich jedoch, daß im Bereich des Kunststoffs die Möglichkeiten des Recycling schnell erschöpft waren. Da auch noch

die deutschen Verbraucher sämtliche Prognosen bezüglich des Sammelaufkommens übertrafen, sind als Folge wachsende Halden nicht verwerteter Kunststoffverpackungen und illegale Müllschiebereien ins Ausland durch unseriöse Entsorgungspartner entstanden /1/.

Für 1995 schreibt die deutsche Verpackungs-Verordnung vor, daß der Anteil der wiederzuverwertenden Kunststoffverpackungen 64 Prozent betragen soll. Dies macht deutlich, wie nötig es ist, schnell zuverlässige Verfahren zu entwickeln und in Betrieb zu nehmen, mit deren Hilfe vermischte Kunststoffe wiederverwertet werden können.

1 Daten über den Einsatz von Kunststoffen

Wenn man sich vor Augen führt, daß der weltweite Verbrauch von Kunststoffen jährlich um 7% ansteigt und heute bei rund 120 Mio. t/a liegt, dann macht dies die Aktualität des Themas deutlich. 120 Mio. t/a entsprechen rund 24 kg pro Kopf der Weltbevölkerung, die westeuropäischen Industrienationen liegen jedoch deutlich über diesem Durchschnittswert /3/. Allein in Deutschland beträgt die jährliche Kunststoffproduktion 9,1 Mio. t, wobei über 5 Mio. t in der Bundesrepublik zu Kunststoffprodukten verarbeitet und ungefähr 4 Mio. t Kunststoffprodukte hier verbraucht werden. Das entspricht einem Pro-Kopf-Verbrauch an Kunststoffen in Deutschland von 61,3 kg. Diese 61,3 kg lassen sich in 18,6 kg Polyethylen niederer Dichte (PE-LD), 12,3 kg Polyethylen hoher Dichte (PE-HD), 13 kg Polypropylen (PP) und 17,4

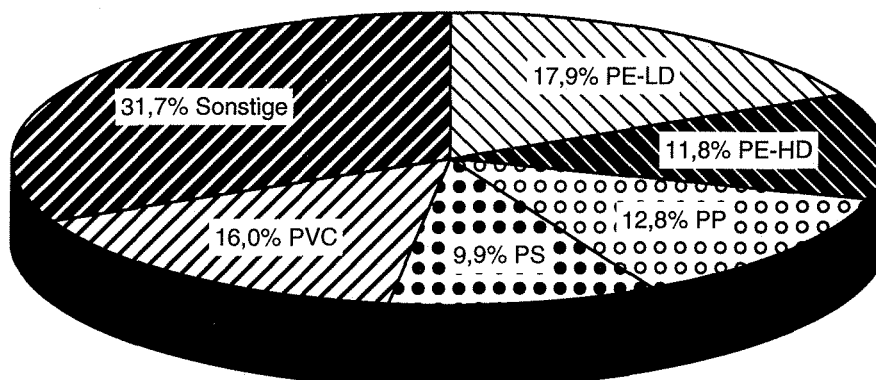


Bild 1.1 Prozentuale Verteilung der Kunststoffe in der westlichen Welt nach Typen /2/

kg Polyvinylchlorid (PVC) unterteilen. Bei dem größten Teil der erfaßten Kunststoffabfälle handelt es sich um die Massenkunststoffe Polyethylen, Polypropylen, Polyvinylchlorid und Polystyrol /4/.

1991 wurden allein in der westlichen Welt rund 95 Mio. t Kunststoffe produziert. PVC lag dabei mit 15,2 Mio. t an zweiter Stelle. An erster Stelle lag Polyethylen niedriger Dichte (PE-LD/LLD) mit 17,0 Mio. t. Die gesamte Herstellung von Polyethylen (PE-LD und PE-HD) betrug 28,2 Mio. t /2/.

In **Bild 1.1** ist die prozentuale Verteilung der Kunststoffproduktion in der westlichen Welt von 1991 dargestellt. Deutlich erkennbar ist der Anteil der vier Massenkunststoffe Polyethylen, Polypropylen, Polyvinylchlorid und Polystyrol mit einem Gesamtanteil von fast 70 Prozent.

2 Stand der Technik im Bereich verschiedener Verfahren des Recyclings

Unter der plakativen Überschrift des Kunststoffrecyclings werden die unterschiedlichsten Verfahren angeboten, über die nachfolgend ein kurzer Überblick gegeben werden soll, der keinen Anspruch auf Vollständigkeit erhebt. Ziel des Überblicks soll das Aufzeigen der unterschiedlichsten Möglichkeiten des Kunststoff-Recyclings und ihrer Anwendungsbereiche sein.

Dabei ist zu beachten, daß viele Verfahren zum Recycling von Kunststoffabfällen der Zielsetzung, d.h., der Idee eines Kreislaufs, die sich hinter diesen Worten verbirgt, nicht gerecht werden. Dies trifft hauptsächlich in den Fällen des sogenannten Downcyclings zu. Bei diesen Verfahren werden aus den anfallenden Kunststoffabfällen Sekundärrohstoffe gewonnen, die eine deutlich niedrigere Qualitätsstufe als das Ausgangsmaterial besitzen. Als einfaches Beispiel dafür sei die in diesem Bereich berüchtigte Parkbank genannt, die aus Sekundärrohstoffen (Granulat aus aufgeschmolzenen Kunststoffabfällen) geringerer Qualität hergestellt wird. Da der Markt für Parkbänke und ähnliche Produkte deutlich kleiner ist als die dafür eingesetzte Menge an Kunststoffabfällen, dient die Herstellung solcher Produkte zu einem gewissen Anteil als Zwischenspeicher oder versteckte Deponie für die beider Herstellung dieser Produkte eingesetzten Kunststoffmenge.

Mit diesem Beispiel soll auf die Komplexität des Pro-

blems Kunststoffrecycling hingewiesen werden, ohne dabei die Herstellung von Parkbänken aus Kunststoffabfällen zu verdammen. Mit dem Schritt der Zwischendeponierung besteht zumindest eine vorläufige Lösung des Problems des anfallenden Bergs von Kunststoffabfällen, die es ermöglicht, in der so gewonnenen Zeit verbesserte Verfahren des Recyclings zu entwickeln und in die Praxis umzusetzen.

Prinzipiell bieten sich für die Aufbereitung vermischter Kunststoffabfälle eine ganze Reihe von Verfahren an: So können vermischte Fraktionen durch einen einfachen Aufschmelzprozeß zu dickwandigen Produkten minderer Qualität verarbeitet werden. Oder aber die unterschiedlichen Kunststoffe werden separiert, gereinigt, und sortenrein zu Regranulaten verarbeitet. Weiter können sie chemisch rezykliert, also in Syntheseöle und -gase zurückgeführt werden. Großtechnisch ist die thermische Verwertung, also Verbrennung bei Nutzung der Wärmeenergie zum augenblicklichen Zeitpunkt noch umstritten. Die Deponierung gilt nicht nur aus politischer Sicht als die schlechteste aller Lösungen, wird das Material doch jeglicher Nutzung zunächst entzogen /1/. Grundsätzlich lassen sich damit die Recyclingverfahren entsprechend der obigen Auflistung in drei Bereiche unterteilen, das materielle oder werkstoffliche Recycling, das rohstoffliche Recycling und das energetische Recycling.

2.1 Materielles Recycling von Kunststoffen

Unter der Überschrift des materiellen Recyclings können die Verfahren der Reinigung, des Shreddens, des Trennen nach Sorten und die Trocknung der entstehenden Fraktionen betrachtet werden. Diese in Form von Granulaten anfallenden Fraktionen werden anschließend in konventionellen Verarbeitungsmaschinen der Kunststoffindustrie zu neuen Produkten verarbeitet. Dieses "Recyclingverfahren" ist sehr weit verbreitet, entspricht jedoch in den meisten Anwendungsfällen einem Downcycling. Entstehende Produkte aus diesem Prozeß reichen von Seiltrommeln, Blumenkübeln, Parkbänken bis zu Lärmschutzwänden. Da sich die Vorgehensweisen zum Aufbereiten der anfallenden Kunststoffabfälle bei diesen Anwendungsfällen immer sehr ähnlich sind, sollen sie exemplarisch am Beispiel einer

in Hamburg in Betrieb genommenen Anlage beschrieben werden.

Die verschmutzten und vermischten Kunststoffabfälle werden in die einzelnen Fraktionen Polyolefine, Polystyrol und Polyvinylchlorid getrennt und zu Regranulaten mit hohen Reinheitsgraden verwertet. Bei dem physikalischen Verfahren (materielles Recycling) werden die Abfälle zunächst zerkleinert, gewaschen und anschließend separiert und getrocknet. Die Zerkleinerung erfolgt durch einen langsam laufenden Vorzerkleinerer und einer Schneidmühle. Bei der Vorzerkleinerung wird das Abfallmaterial auf etwa handtellergröße Stücke und in der Schneidmühle anschließend auf ca. 10 mm große Stücke zerkleinert. Durch verschiedene Siebe kann die Größe der gewünschten Zerkleinerung individuell eingestellt werden. Um ein Einreiben von Verunreinigungen in die Schnittfläche der Kunststoffpartikel zu vermeiden und den Verschleiß der Messer möglichst gering zu halten, wird bereits bei dem Schneidvorgang Wasser zugeführt. Der Zerkleinerung der Kunststoffe folgt ein intensiver Waschvorgang in einem Trommelsieb. Die Schnitzel durchlaufen eine Waschstrecke und werden dabei permanent mit Brauchwasser besprüht. Durch diesen Reinigungsvorgang wird die Oberfläche der Partikel optimal mit Wasser benetzt. Dies ist für den späteren Trennvorgang von großer Bedeutung. Anschließend wird der Kunststoff durch eine Förderschnecke zur ersten Trennstufe transportiert. Hartnäckig anhaftende Schmutzpartikel werden durch die Scherkräfte innerhalb der Förderschnecke gelöst und durch die Zugabe von Brauchwasser beseitigt. In der ersten Trennstufe wird in einem Schwimm-Sink-Scheider die Polyolefin-Fraktion von der absinkenden Schwerfraktion separiert. Die Schwerfraktion besteht bei Hausmüll zum größten Teil aus Polystyrol, PVC und Verunreinigungen wie Aluminiumpartikeln, die mit einem Kunststoffteilchen verklebt sind und beim Waschvorgang nicht beseitigt worden sind. Die Benetzung der Kunststoffoberfläche mit dem Trennmedium sowie der Transport innerhalb des Beckens wird mit Hilfe von Paddeln bewerkstelligt. Als Austrag erhält man eine auf ca. 95 Prozent angereicherte Polyolefin-Fraktion. Die abgesunkene Schwerfraktion wird kontinuierlich am Boden des Beckens abgezogen und der nächsten Trennstufe

zur weiteren Aufbereitung zugeführt. Die PO-Fraktion wird in einem nachgeschalteten Hydrozyklon auf ca. 98 Prozent angereichert. Mit Hilfe eines Vibrationssiebes wird der Kunststoff vom Wasser getrennt und nach dem Durchlaufen einer Trocknungsstufe auf einen Restfeuchtegehalt von weniger als 1 Prozent reduziert und granuliert. Die Schwerfraktion des Schwimm-Sink-Scheiders wird in einer Nachtrennung mittels Hydrozyklon in eine Polystyrol-Fraktion mit mehr als 98 Prozent angereichert und ebenfalls getrocknet. Die Aufbereitung der PVC-Fraktion erfolgt nach dem gleichen Schema /5/. Die so anfallenden sortenreinen Fraktionen können dann durch Aufschmelzen zu den eingangs genannten Produkten weiterverarbeitet werden.

Ein Verfahren, das die Vorgehensweise bei der Verwertung von gemischt vorliegenden Kunststoffabfällen näher beschreibt, wurde von einer österreichischen Firma entwickelt. Mit Hilfe dieses mit dem Umweltschutzpreis 1989 des Landes Oberösterreich ausgezeichneten Verfahrens lassen sich die gemischten und vorzerkleinerten Kunststoffabfälle aus dem Hausmüll durch eine spezielle Masseaufbereitung in einem Doppelschneckenextruder wirtschaftlich verarbeiten. Es werden so Hohlraumprofile für den Hoch- und Tiefbau, die Landwirtschaft, den Wasserbau, das Straßenwesen sowie für den Garten- und Parkbereich hergestellt. Das Endprodukt dieser Technologie ist ein neuer Werkstoff, der zwar viele Eigenschaften von Kunststoffen aufweist, allerdings durch die Vermischung unterschiedlicher Kunststoffsorten und durch die enthaltenen Fremdstoffe, wie z.B. Etikettenreste, nicht mit Primärkunststoffen vergleichbar ist. Das nach diesem Verfahren erzeugte Material steht vorwiegend in Konkurrenz mit Beton, Stahl, Aluminium und Holz sowie mit einigen Kunststoffprodukten /6/.

Einen anderen, interessanten Weg zur Verwendung von anfallenden Sekundärrohstoffen in Form von Granulaten, der in seiner Qualität unter dem des Primärrohstoffs liegt, zeigt ein in Genf angesiedeltes Unternehmen auf.

Ausgehend von Polyethylen geringer Dichte (PE-LD), dem 1990 in Europa meistproduziertem Kunststoff, wird gezeigt, wie durch Einsatz dieses Kunststoffs den ausufernden Kosten bei Neubau und Sanierung von Fahrbahnen dadurch entgegengetre-

ten werden kann, indem man den Verschleiß der Verkehrswege mindert. Dies soll durch den Einsatz von PE-LD-Abfällen als Zuschlagstoff für den Straßenbau bewerkstelligt werden. Diese als Granulat vorliegenden Abfälle werden der Asphaltmischanlage noch vor der Zugabe von Bitumen dem auf 220°C aufgeheiztem Gestein zugegeben. Durch die so erfolgte Anreicherung des Straßenbelags durch PE-LD werden beachtliche Qualitätsverbesserungen der Fahrbahnbeläge erreicht, wie anhand mehrerer Teststrecken in Österreich, der Schweiz, Frankreich und den USA gezeigt wurde /3/. Da jedoch Fahrbahnbeläge je nach Belastungsgrad unterschiedliche, jedoch immer endliche Lebensdauern haben, stellt sich bei diesem Verfahren die Frage, ob die so angereicherten Straßenbeläge in der im Straßenbau etablierten Art und Weise oder mit Hilfe eines ähnlichen Verfahrens wiederverwertet werden können.

2.2 Rohstoffliches Recycling von Kunststoffen am Beispiel der Hydrolyse

2.2.1 Allgemeines

Beim katalytischen Cracken entstehen niedrigmolekulare Verbindungen, die mehr Wasserstoff enthalten, als die höhermolekularen, die schließlich bei weitgehender Verarmung an Wasserstoff Koks bilden. Um dieser Verarmung vorzubeugen, setzt man Wasserstoff hinzu; man spricht von Hydrolyse. Die Hydrolyse, auch Hydrocracken oder spaltendes Hydrieren genannt, stellt ebenfalls ein katalytisches Abbauverfahren dar. Das Hauptziel dieses Verfahrens ist die Umwandlung hochsiedender Fraktionen in hochwertige Öle, Mitteldestillate und Flüssiggas bei hohen Temperaturen und Wasserstoffpartialdrücken. Wie bei den bisher genannten Verfahren auch, führen zu hohe Temperaturen zu Koksablagerungen am Katalysator und damit zu dessen Deaktivierung. Abweichend von anderen Crackverfahren verläuft das Hydrocracken exotherm. Der Abbau prozeß wird durch die thermische Spaltung eingeleitet, anschließend liegt eine konkurrierende Abbaureaktion von hydrolytischer Spaltung und Isomerisierung (Isomer = chemische Verbindung gleicher Summenformel und verschiedenen Eigenschaften durch unterschiedliche Strukturformel) vor.

Die bei der Hydrolyse eingesetzten Katalysatoren werden als bifunktionelle Katalysatoren bezeichnet, d.h. sie besitzen eine hydrierende und eine crackende Funktion. Es sind Metalle, wie Vanadium, Molybdän, Wolfram, Nickel, Cobalt, Platin oder Palladium auf nichtmetallischem Trägermaterial (saure Aluminiumsilikate). Der metallischen Komponente kommt dabei die hydrierende, dem Träger die crackende Wirkung zu.

Die Prozeßbedingungen sind in besonderem Maße abhängig vom Ausgangsmaterial. Die Zusammensetzung des Feeds wiederum bestimmt die Wahl des Katalysators. So ist beispielsweise bei schwefelhaltigem Edukt ein Co/Mo- bzw. ein Ni/W-Katalysator zu verwenden, während Pt- und Ni-Katalysatoren vom Schwefel "vergiftet" würden. Stark saure Katalysatoren sind ihrerseits empfindlich gegenüber organischen Stickstoffverbindungen, da diese bei Hydrocrackbedingungen zu Ammoniak abgebaut werden, welches die Neutralisation der sauren Zentren bewirkt. Die Prozeßbedingungen werden allgemein mit 300-350°C und 150 bar, bzw. 70-150 bar angegeben. Die hohen Drücke sind zur Vermeidung einer schnellen Katalysator-Verkokung erforderlich.

Bei hochsiedenden Fraktionen ist ein ideales Hydrocracken, d.h. cracken bei hoher Aktivität der Redox- und Säurekomponente des Katalysators, nicht mehr möglich; die Redox- als auch die Säurekomponente werden in ihrer Aktivität durch Koksablagerungen (ggf. auch "Katalysator-Vergiftungen") stark herabgesetzt. Um solche Fraktionen/Rückstände dennoch abbauen zu können, bedarf es schärferer Prozeßbedingungen. Hier werden Drücke von 140-200 bar sowie Temperaturen größer 430°C benötigt. Bei diesen Temperaturen treten die Spaltreaktionen gegenüber der Isomerisierung immer mehr in den Vordergrund. Als Beispiel für ein Hydrocrackverfahren für Rückstände sei hier das "Isomax-Verfahren" genannt.

Hydrolyseverfahren werden häufig als mehrstufige Festbettreaktoren ausgelegt (s.a. "Isomax Verfahren"). Die erste Stufe dient dabei vornehmlich der Eliminierung auftretender Katalysatorgifte sowie von Heteroverbindungen, die die Produktqualität nachteilig beeinflussen können /7/.

2.2.2 Stand der Technik

In [7] werden zwei Verfahren zum hydrolytischen Abbau von Kunststoffen genannt. Zum einen hat die BAYER AG, Leverkusen, eine Möglichkeit zur Umwandlung von Polyurethan, Polyamid, Polycarbonaten sowie Polyester in niedermolekulare Bestandteile vorgestellt. Diese Bestandteile dienen erneut der Kunststoffproduktion als Ausgangsmaterial. Zum Verfahrensablauf sowie über die Prozeßbedingungen werden keine Angaben gemacht.

Das zweite Verfahren wurde von der RWE Gesellschaft für Forschung und Entwicklung mbH beschrieben. Hierbei werden die zu spaltenden Kunststoffabfälle zunächst zusammen mit Ölen zu einer Maische vorbereitet. Die anschließende Hydrolyse erfolgt dann bei Temperaturen bis zu 500°C sowie Drücken bis zu 400bar.

Im Reaktor findet ebenfalls die Absättigung von Chlor, Schwefel, Stickstoff und Sauerstoff durch Wasserstoff statt. Als Hauptprodukte werden Kohlenwasserstoffe im Siedebereich von Benzin bzw. Mittelöl erhalten. Die Produktausbeute schwankt dabei - in Abhängigkeit des Feeds (Edukt) - zwischen 60-80% der genannten Fraktionen.

Als Besonderheit dieses Verfahrens gegenüber der Pyrolyse besitzen hydrolytisch gespaltene Öle aliphatischen (aliphatische Verbindungen sind organische Verbindungen mit offenen Kohlenstoffketten), weniger aromatischen (aromatische Verbindungen sind organische Verbindungen mit ringförmigen (Benzol-)Molekülen) Charakter. Ebenso interessant ist die gleichzeitige Verwertung von Kunststoffen zusammen mit polychlorierten Biphenylen (PCB's) sowie mit Farb- und Lackresten. Gerade PCB's, die z.B. in großen Mengen in alten Transformatoren anfallen, wurden bis heute aufgrund ihrer außerordentlichen Toxizität hauptsächlich in unterirdischen Sondermülldeponien angenommen. Durch ihre Verwertung kann weiterer Deponieraum eingespart werden.

Seit 1992 wird bei der VEBA Oel regelmäßig Kunststoff rohstofflich verwertet. Basierend auf dem von BERGIUS/PIER entwickelten Prinzip der Hochdruckhydrierung im Sumpfpfasenreaktor entstand das Veba-Combi-Cracking- (VCC-)Verfahren.

Die Verwertung von Altkunststoffen (ca. 5% der Maische) geschieht hierbei zusammen mit einem

Vakuurrückstand der Erdölaufbereitung. Die Kohlenwasserstoffe werden thermisch aufgespalten und durch Wasserabsättigung in Benzin oder Diesel überführt. Die im Kunststoff enthaltenen Heteroverbindungen werden, wie bei den anderen Verfahren auch, in ihre Wasserstoff-Form überführt und abgespalten.

Der Sumpfpfasenreaktor - ein einbautenfreier Blasensäulenreaktor - wird bei Temperaturen zwischen 440-480°C und einem Druck von 150-250bar gefahren. Aufgrund der starken Exothermie des Prozesses erfolgt die Temperaturführung über ein Kaltgas-Quenchsystem.

Über die bei diesem Verfahren erzielbaren Produktausbeuten werden keine konkreten Angaben gemacht, die Flüssigproduktausbeute soll allerdings sehr hoch sein.

2.3 Energie-Rückgewinnung aus Kunststoffen

Ökologische und ökonomische Betrachtungen zu der Entsorgung von Kunststoffen werden die Verbrennung unter Ausnutzung der gespeicherten Energie immer mit einschließen. Da der Einsatz von gebrauchten Kunststoffen als Brennstoff jedoch in der Vergangenheit weder bei der Planung von Verbrennungsanlagen noch bei der Markteinführung der Kunststoffe berücksichtigt wurde, bedarf es deshalb der Prüfung unterschiedlicher Fragen. Die brennstofftechnischen Fragen beziehen sich dabei auf das Brennverhalten, die Emissionen, den Ausbrand, etc. von Kunststoffabfällen in bestehenden Anlagen (Müllverbrennungsanlagen). Eine weitere Art der Fragestellung zielt auf die Möglichkeiten der Modifikation der Kunststoffe bereits bei der Kompoundierung, um so eine schadstoffärmere thermische Entsorgung zu ermöglichen.

Mögliche Technologien zur Kunststoffverbrennung bieten die Themenkreise

- Mono-Verbrennung in Wirbelschichten
- Co-Verbrennung mit fossilen Brennstoffen in Wärme-/Kraftanlagen und in
- Hausmüllverbrennungsanlagen (MVA)

Die Mono-Verbrennung von Kunststoffen ist technologisches Neuland. Für die Untersuchung der Mono-Verbrennung wurde deshalb die Wirbelschichtverbrennung als Verbrennungstechnologie gewählt. Sie bietet die Verfügbarkeit in großen

kommerziellen Einheiten > 100 MW, große effiziente Wärmeaustauschflächen und die Möglichkeit der in-situ Neutralisation durch Kalk-Addition. Pilotversuche zu diesem Verfahren starten z.B. im Januar 1994 in Japan.

Die Versuche zur Co-Verbrennung von ICI England und NESTE Finnland haben gezeigt, daß bei richtiger Feuerungsführung keine Emissionsüberschreitungen zu erwarten sind.

Die Verbrennung des Kunststoffes als Teil des Hausmülls in den existierenden Hausmüllverbrennungsanlagen (MVA) ist die einzige in diesem Augenblick vorhandene großtechnische und wohl auch kostengünstigste Entsorgungsschiene. Der Energiebeitrag des gebrauchten Kunststoffes zur Verbrennung in MVA ist, wie Verbrennungsrechnungen zeigen, wünschenswert. Experimentelle Untersuchungen dazu wurden in der Pilotanlage TAMARA des Kernforschungszentrums Karlsruhe durchgeführt. Es wurde gezeigt, daß bei geregelter Verbrennungsführung und mit den heutzutage zur Verfügung stehenden Rauchgasreinigungsanlagen die thermische Entsorgung von Kunststoffen sinnvoll durchzuführen ist /8/.

3 Geplante Vorgehensweise am Institut

Im Institut für Maschinenwesen soll die Hydrolyse als Verfahren zum Erreichen von rohölähnlichen Substanzen als Produkte des Recycling-Verfahrens in der zweistufigen Ausführung weiterverfolgt werden.

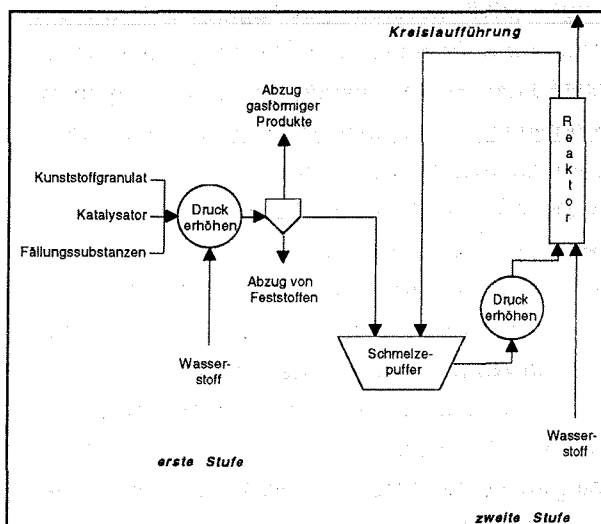


Bild 3.1 Schematische Darstellung des Aufbaus des geplanten Reaktionsverdichters

Die Zielvorgabe einer rohölähnlichen Substanz als

Produkt des Recycling-Prozesses resultiert aus dem Wunsch, einen geschlossenen Produktkreislauf entstehen zu lassen. Dies läßt sich aber nur verwirklichen, wenn der durch das Recycling entstandene Sekundärrohstoff dem Primärrohstoff der Kunststoffe, also Rohöl, ähnelt.

Eine schematische Darstellung der zu entwickelnden verfahrenstechnischen Maschine, mit der dieses Verfahren umgesetzt werden soll (nachfolgend Reaktionsverdichter genannt), ist in **Bild 3.1** dargestellt.

Die erste Stufe, das Hydrotreating, auch raffinierende Hydrierung genannt, dient dabei in erster Linie der Entfernung von Verunreinigungen. Als Verunreinigungen können hier Schwefel-, Stickstoff-, Sauerstoff- und Chlorverbindungen verstanden werden, die durch Überführung in ihre Wasserstoffverbindung meist gasförmig aus dem Prozeß geschleust werden können. Die chemische Umsetzung in die Wasserstoff-Form geschieht durch ein mildes Hydrieren an Katalysatoren /7/. In zweiter Linie dient das Hydrotreating dem Abbau von Polymeren als Vorstufe zum eigentlichen Hydrocracking.

Diese erste Stufe beinhaltet die kontinuierliche Zuführung des Kunststoffgranulats, die Zudosierung des für die Prozeßstufe des Hydrotreatings notwendigen Katalysators und die Zuführung der je nach aufgegebenem Kunststoffgranulat notwendigen Fällungssubstanzen sowie im Bereich der Druckzone die Zuführung von Wasserstoff. Um beispielsweise die durch den zugegebenen Prozeßwasserstoff entstandenen Verbindungen wie Chlorwasserstoff oder Ammoniak vom Kreislaufwasserstoff zu trennen, erscheint die Möglichkeit der Fällung (Neutralisation) mit Alkali-/Erdalkalimetallen (z.B. Natrium) am günstigsten /7/. Die kontinuierliche Zuführung von Kunststoffgranulat, Katalysatorpellets und gegebenenfalls auch Fällungssubstanzen in ein System, welches bei Temperaturen von bis zu 400°C und einer Wasserstoffatmosphäre unter Druck steht, führt zu erheblichen sicherheitstechnischen Anforderungen. In der konstruktiven Ausführung ist deshalb darauf zu achten, daß es zu keinerlei unkontrolliertem Austritt von Prozeßwasserstoff kommt.

Das Kunststoffgranulat wird unter Zuführung eines

definierten Wärmestroms auf Temperaturen zwischen 350°C und 400°C erhitzt, dadurch geschmolzen und mit den anderen Stoffen vermischt, dabei erfolgt eine gleichzeitige Druckerhöhung auf den erwünschten Reaktionsdruck, der bei 25 - 60 bar liegt. Parallel zur Druckerhöhung werden mehrere Prozessschritte gleichzeitig durchgeführt. Zwei dieser Prozessschritte sind der thermische und der mechanische Abbau der Polymere. Ein weiterer, gleichzeitig ablaufender Schritt ist die Zugabe von Wasserstoff. Der zugegebene Wasserstoff bewirkt in Verbindung mit dem Katalysator einen chemischen Abbauprozess des aufgegebenen Kunststoffes. Alle aufgegebenen Substanzen werden im Bereich der Druckzone miteinander für die Dauer der einstellbaren Verweilzeit vermischt. Die Verweilzeit resultiert aus der durch den Chemismus vorgegebenen Raumgeschwindigkeit, deren Betrag in der Größenordnung von $2 - 20 \text{ h}^{-1}$ liegt.

Als Abschluß der ersten Stufe folgt eine Einheit, die dem Ausschleusen der festen Substanzen wie der Katalysatorpellets, der Fällungssubstanzen und der evtl. anfallenden Verunreinigungen (z.B. Folienreste) dient. Der an dieser Vorrichtung kontinuierlich anstehende Massenstrom des Zwischenproduktes, welches durch den Prozeß des Hydrotreatings entstanden ist, wird dabei von seinen festen Bestandteilen gereinigt. Vereinfachend auf diesen Vorgang wirkt sich dabei die bereits in der ersten Stufe des Reaktionsverdichters erreichte Viskositätserniedrigung durch die Depolymerisation aus. Die Feststoffe werden an dieser Stelle entweder kontinuierlich oder chargenweise dem anfallenden Volumenstrom des Zwischenprodukts entzogen. Der so entstehende Feststoffstrom kann dabei in seine drei Komponenten (Katalysator, Fällungssubstanzen, Verunreinigungen) fraktioniert werden. Die Fraktionen Katalysator und Fällungssubstanzen können dadurch, gegebenenfalls nach Durchlaufen einer notwendigen Aufbereitungsstufe, wieder dem Prozeß zugeführt werden, die anfallenden Verunreinigungen müssen entsorgt werden.

Ebenfalls anfallende gasförmige Zwischenprodukte werden abgezogen und einer Weiterverarbeitung oder Entsorgung zugeführt. In einer Ausbaustufe kann der dabei anfallende überstöchiometri-

sche Wasserstoff von den restlichen Gasen getrennt werden, um dem Prozeß nach einer Aufbereitungsstufe wieder zugeführt werden zu können. Der so gereinigte Produktstrom der ersten Stufe wird abschließend in einen Schmelzepuffer geleitet. Sowohl die Filtervorrichtung als auch der Schmelzepuffer werden aus sicherheitstechnischen Gründen gasdicht und druckfest ausgeführt und mit einer Heizung versehen, um zu verhindern, daß durch eine undefinierte Temperierung des zu transportierenden Mediums die Kontinuität des Prozesses negativ beeinträchtigt wird.

Der Schmelzepuffer dient als Basis für den unabhängigen Betrieb der beiden Stufen des Reaktionsverdichters voneinander. Es besteht so die Möglichkeit, nur die erste Stufe zu betreiben, und die dabei entstehenden Zwischenprodukte in dem Schmelzepuffer zu speichern, oder aber den Betrieb der zweiten Stufe durch die vorhandene Kapazität des Schmelzepuffers aufrecht zu erhalten. Als dritte Möglichkeit steht der konventionelle Betrieb der zweistufigen Hydrierung offen. Diese drei unterschiedlichen Betriebsweisen des Reaktionsverdichters sollen ideale Betriebszustände für den Laborbetrieb ermöglichen.

In der zweiten Stufe des in Bild 3.1 dargestellten Schemas des Reaktionsverdichters läuft die eigentliche Hydrocrack-Reaktion bei einer Prozeßtemperatur von 250 - 280°C und einem Druck von 150 - 250 bar ab [7]. Diese zweite Stufe ist als Kreislauf konzipiert, um eine flexible Einstellung des Verweilzeitverhaltens bei geringer Baugröße dieser Stufe zu erreichen.

Nach dem Austritt aus dem Schmelzepuffer wird die zu depolymerisierende Kunststoffschmelze über eine Fördervorrichtung auf ein den Reaktionsbedingungen entsprechendes Druckniveau von 150 bar bis maximal 250 bar gebracht. Die Kunststoffschmelze tritt mit diesem Druck in den Reaktionsraum ein. Der notwendige Prozeßwasserstoff wird ebenfalls auf das notwendige Druckniveau gebracht und in den Reaktionsraum eingespeist.

Der Hydrocrack-Prozeß ist wie der Hydrotreating-Prozeß ein katalytisch ablaufender Prozeß, allerdings verbietet das vergleichsweise hohe zu erreichende Druckniveau die gleiche Vorgehensweise wie in der ersten Stufe. Das heißt, daß Aufgeben

des notwendigen Katalysators in Form von Pellets vor der Druckerhöhung und damit das Durchlaufen der Pellets durch diese Druckstufe ist in diesem Fall durch die durch die Pellets entstehende hohe mechanische Belastung innerhalb der Druckstufe nicht vorgesehen. Eine Anordnung des Katalysators als Bett innerhalb des Reaktionsraums ist für diesen Fall ideal. Basierend auf reaktionstechnischen Anforderungen wird dabei durch eine entsprechende Gestaltung des Katalysatorbettes gewährleistet werden, das sich der Wasserstoff mit der Kunststoffschmelze annähernd ideal vermischt und gleichzeitig mit einer möglichst großen katalytischen Oberfläche in Kontakt kommt.

Nach Austritt aus dem Reaktor wird ein durch die erwünschte Verweilzeit und somit durch das eingestellte Kreislaufverhältnis definierter Volumenstrom flüssigen Produkts abgezogen. Gleichzeitig werden anfallende gasförmige Produkte abgezogen. Auch hier besteht, wie in der ersten Stufe, die Möglichkeit, in einer Ausbaustufe den dabei anfallenden überstöchiometrischen Wasserstoff von den restlichen Gasen zu trennen, um ihn dem Prozeß nach einer Aufbereitungsstufe wieder zuzuführen. Der nicht abgezogene Volumenstrom flüssigen Produkts wird wieder in den Schmelzepuffer geleitet. Damit wird der Kreislauf der zweiten Stufe geschlossen.

4 Zusammenfassung

Spätestens seit dem Inkrafttreten der deutschen Verpackungs-Verordnung im Juni 1991 ist das Recycling von Kunststoffen in aller Munde. Der auf die jährlich anfallende Menge von ca. 120 Mio. t gestiegene, weltweite Verbrauch von Kunststoffen führt allein in Deutschland zu einer Pro-Kopf-Menge von 61,3 kg Kunststoff. Um diesen Mengen gewachsen zu sein, sind ausreichende Recyclingkapazitäten vonnöten, die in einer entsprechend progressiven Technologie verwurzelt sind. An Technologien stehen derzeit drei prinzipiell verschiedene zur Auswahl, das energetische Recycling von Kunststoffen, das materielle Recycling von Kunststoffen und das rohstoffliche Recycling von Kunststoffen.

Das Institut für Maschinenwesen beschäftigt sich im Rahmen des Sonderforschungsbereichs 180 mit dem rohstofflichen Recycling von Kunststoffen,

mit dem Ziel, als Produkt des Recyclingvorgangs eine rohölähnliche Substanz zu erhalten, die in konventionellen petrochemischen Anlagen eingesetzt werden kann. Deshalb wird im Rahmen eines Teilprojektes eine verfahrenstechnische Maschine für die zweistufig auszuführende Hydrolyse von Kunststoffabfällen entwickelt.

5 Literatur

- /1/ VDI-Nach. Nr.37 17. Sept. 1993
- /2/ Klaus Kanoffsky; BASF Presseinformation "PVC und seine wirtschaftliche Bedeutung" 3. Dez. 1992
- /3/ Ulrich Winkler; Umwelt Bd.23 (1993) Nr. 6 Juni
- /4/ W. Michaeli, M. Bittner; Chem. -Ing.-Tech. 64 (1992) Nr.5 S.422-429
- /5/ Thyssen Henschel; Verfahrenstechnik 27 (1993) Nr. 1-2
- /6/ R. Köbrunner; Kunststoffe 81 (1991); Heft 4
- /7/ J. Schünemann, Diplomarbeit 1993, Institut für Maschinenwesen, "Untersuchung und Bewertung verschiedener Verfahren des chemischen Recyclings von Kunststoffen"
- /8/ Dr. Frank Mark, Vortrag über Energie-Rückgewinnung aus Kunststoffen, GVC Jahrestreffen der Verfahreningenieure in Nürnberg, 05.10.1993