



**Universität für Bodenkultur Wien**  
University of Natural Resources  
and Applied Life Sciences, Vienna

# Evaluierung von geeigneten Reaktorsystemen zur Herstellung von Treibstoffen aus Kunststoffabfall im Meer

Masterarbeit

**David Klement**

Studienkennzahl: 427

Matrikelnummer: 00817017

Institut für Verfahrens- und Energietechnik

Universität für Bodenkultur Wien

2018

## **Danksagung**

Mein Dank gilt meinem Betreuer Dipl.-Ing. Dr. Gregor Tondl, der mir dieses Thema zur Verfügung gestellt hat und es mir ermöglicht hat, durchgehend motiviert zu schreiben. Ebenfalls für die große Hilfsbereitschaft und für wertvolle Kritik und Kommentare möchte ich mich bei Univ.Prof. Dipl.-Ing. Dr.techn. Christoph Pfeifer bedanken.

Bei meinen Büro-Nachbarn Dennis und David möchte ich mich für die Verschnauftpausen bedanken, die meinen Schreib-Marathon kurzweilig gestaltet haben.

Ein besonderer Dank möchte ich meinen Eltern aussprechen, mit deren jahrelangen Unterstützung dieser Abschluss erst möglich gemacht wurde. Sie gaben mir Rückhalt und zeitweise den nötigen Druck, um mich an diesen Punkt zu bringen.

Abschließend möchte ich mich auch bei meinen Freunden für fachliche, musikalische und sportliche Anstöße bedanken, die in der Studienzeit für kreative Abwechslung gesorgt haben.

## Abstract

Kunststoff findet in jedem Lebensbereich Verwendung – sei es als Verpackungsmaterial oder in der Luftfahrttechnik. Die Nachfrage nach dem Material steigt jedes Jahr und dadurch steigt das Abfallaufkommen. Durch inadäquate Entsorgung werden Kunststoffabfälle ins Meer transportiert und bilden großflächige Plastikinseln.

Bei der Verbrennung von Kunststoffen werden gesundheitsschädliche Schadstoffe freigesetzt, weshalb die Pyrolyse eine gute Alternative zum Recycling der Kunststoffe darstellt. Der Hintergedanke dieser Arbeit ist, per Schiff die Kunststoffabfälle aus dem Meer einzusammeln und On-Board mit einem geeigneten Reaktortyp zu pyrolysieren. Die gewonnenen Erträge können anschließend direkt als Treibstoff für das Schiff verwendet werden.

In dieser Arbeit werden verschiedene Reaktorsysteme anhand Fallbeispielen näher beschrieben und mit Hilfe der Nutzwertanalyse wird der Wirbelschichtreaktor als am geeignetsten befunden, Kunststoffabfälle zu Treibstoff umzuwandeln. Es werden dabei die Kriterien Produktqualität, Umwandlungsrate, Prozessflexibilität, Wärmetausch/-transfer und Instandhaltung bei der Bewertung berücksichtigt.

*Plastics are used in a variety of products – as packaging material as well as in aviation. The demand for plastics rises continuously and with it the amount of plastic waste generated increases too. Because of inadequate disposal of plastics, the waste gets into the ocean resulting in big garbage patches.*

*The idea behind this thesis is the collection of marine litter by ship and the on-board recycling of plastic waste via pyrolysis. The products can be directly used as fuel for the ship. This paper describes various reactor types and a multi criteria analysis is carried out to determine the most suitable reactor system for a plastic to fuel conversion. The quality of the products, the conversion rate, flexibility, heat transfer and handling characteristics were among the criteria and as by conclusion the fluid bed reactor is most suited for this undertaking.*

# Inhaltsverzeichnis:

1. Einleitung .....	9
1.1 Problematik von Kunststoff im Meer .....	9
1.2 Pyrolyse von Kunststoff .....	9
1.3 Ziel und Zweck der Arbeit .....	10
2. Theorie .....	11
2.1 Kunststoffgruppen und Kunststoffsorten .....	11
2.2 Kunststoffzusammensetzung und -mengen im Meer .....	16
2.3 Pyrolyse von Kunststoffen .....	22
2.3.1 Problematik Chlor .....	23
2.3.2 Katalysatoren .....	23
2.4 Verwendete Messtechniken in den Fallbeispielen .....	25
2.5 Fallbeispiele .....	27
2.5.1 Kontinuierlicher, rotierender Batchreaktor nach ALSTON et al. (2011) .....	27
2.5.2 Pyrex-Batchreaktor nach BELTRAME et al. (1989) .....	34
2.5.3 Konischer Strahlschichtreaktor nach ELORDI et al. (2008) .....	39
2.5.4 Wirbelschichtreaktor nach LIN et al. (2013) .....	46
2.5.5 Horizontaler, kontinuierlicher Röhrenreaktor nach MISKOLCZI et al. (2009) .....	51
2.5.6 Wirbelschichtreaktor nach SCOTT et al. (1990) .....	54
2.5.7 2-Liter-Batchreaktor (Be-h desktop to oil system) nach SHARMA et al. (2014) .....	58
2.5.8 Festbett-Fließreaktor nach UEMICHI et al. (1999) .....	61
2.5.9 Gerührter Druckreaktor nach WILLIAMS et al. (2007) .....	64
2.6 Vergleich der flüssigen Erträge aus der Pyrolyse mit standardisiertem Schiffstreibstoff und Biodiesel .....	67
3. Methode .....	69
3.1 Nutzwertanalyse .....	69

3.1.1	Kriterien und deren Priorität .....	69
4.	Ergebnisse und Diskussion.....	71
4.1	Bewertung nach dem Kriterium der Produktqualität von Prozessen unabhängig vom Einsatz von Katalysatoren: .....	71
4.2	Bewertung nach dem Kriterium der Umwandlungsrate .....	73
4.3	Bewertung nach dem Kriterium der Prozessflexibilität gegenüber der Inputmenge .....	74
4.4	Bewertung nach dem Kriterium des Wärmeaustauschs und -transfers .....	76
4.5	Bewertung nach dem Kriterium der Instandhaltung.....	77
4.6	Nutzenwerte der Reaktoren.....	78
5.	Conclusio und Ausblick.....	81
6.	Literatur.....	82
	Anhang .....	88

## Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1:	Einteilung von Kunststoffen (verändert nach LEHNER et al., 2014) ....	12
Abbildung 2:	Monomer Ethen (DOMININGHAUS et al., 2008) .....	13
Abbildung 3:	Schematische Darstellung der unterschiedlichen Strukturen und Verzweigungen bei PE (DOMININGHAUS et al., 2008) .....	14
Abbildung 4:	Monomer Propen (DOMININGHAUS et al., 2008) .....	14
Abbildung 5:	Monomer Vinylchlorid (DOMININGHAUS et al., 2008) .....	15
Abbildung 6:	Monomer Styrol (DOMININGHAUS et al., 2008) .....	15
Abbildung 7:	Herstellung von PET durch Polykondensation (DOMININGHAUS et al., 2008) .....	16
Abbildung 8:	Geschwindigkeit der Degradation von Kunststoffen in Abhängigkeit der Verteilung (GESAMP, 2015 in UNEP, 2016) .....	21
Abbildung 9:	Menge an Kunststoff, die ins Meer gelangt (Ocean Conservancy, 2017) .....	21
Abbildung 10:	Prozessschema nach ALSTON et al., (2011) .....	27
Abbildung 11:	Ausgangsmaterial in Batch 1 (ALSTON et al., 2011).....	28

Abbildung 12: Ausgangsmaterial von Batch 2 (ALSTON et al., 2011).....	29
Abbildung 13: EDX-Ergebnisse von Batch 1 und Batch 2 im Vergleich (ALSTON et al., 2011) .....	31
Abbildung 14: Prozessschema nach BELTRAME et al. (1989).....	34
Abbildung 15: Umwandlung von PE (+Katalysator) über Zeit und bei unterschiedlichen Temperaturen (BELTRAME et al., 1989).....	36
Abbildung 16: Produktverteilung im Destillat der PE-Pyrolyse ohne (a) und mit (b) ZREY-Katalysator (BELTRAME et al., 1989).....	37
Abbildung 17: TGA der Degradation von PE (+Katalysator) (BELTRAME et al., 1989) .....	38
Abbildung 18: Prozessschema nach ELORDI et al. (2008) .....	39
Abbildung 19: Prozessschema nach LIN et al. (2013).....	46
Abbildung 20: Zusammensetzung des Polymerinputs (LIN et al., 2013) .....	48
Abbildung 21: Prozessschema nach MISKOLCZI et al. (2009) .....	51
Abbildung 22: Prozessschema nach SCOTT et al. (1990) .....	54
Abbildung 23: Prozessschema nach SHARMA et al. (2014) .....	58
Abbildung 24: Aufteilung der Fraktionen des Plastikrohls (SHARMA et al., 2014)	60
Abbildung 25: Prozessschema nach UEMICHI et al. (1999) .....	61
Abbildung 26: Prozessschema nach WILLIAMS et al. (2007) .....	64
Abbildung 27: Ausgangsmaterial nach WILLIAMS et al. (2007) .....	65

## Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Struktur und Gleichung von Polyreaktionen (verändert nach LEHNER et al. 2014) .....	12
Tabelle 2: Dichte und Prozentsatz von Kunststoffabfällen in verschiedenen Regionen (GALGANI et al., 2015).....	18
Tabelle 3: Tiefe, Dichte, und prozentuelles Aufkommen von Kunststoffabfällen am Meeresboden in verschiedenen Regionen (GALGANI et al., 2015) .....	18
Tabelle 4: Dichte und prozentuelles Aufkommen von Kunststoffabfall in verschiedenen Meeresregionen (GALGANI et al., 2015).....	19
Tabelle 5: Dichte, C- und H- Fraktion von ausgewählten Kunststoffsorten (HIDALGO-RUZ et al., 2012 und MORÉ-T-FERGUSON et al, 2010) .....	20

Tabelle 6: prozentuelle Verteilung der Pyrolyseprodukte (verändert nach: ALSTON et al., 2011).....	32
Tabelle 7: Katalysatoren für Pyrolyse von PE (BELTRAME et al., 1989) .....	34
Tabelle 8: prozentuelle Verteilung der Erträge der Pyrolyse von PE mit Katalysatoren (BELTRAME et al., 1989) .....	35
Tabelle 9: Eigenschaften der verwendeten Katalysatoren (ELORDI et al., 2008) ....	40
Tabelle 10: Ertragsaufschlüsselung der Pyrolyse mit HZSM-5 (nach ELORDI et al., 2008) .....	42
Tabelle 11: Ertragsaufschlüsselung der Pyrolyse mit Hß (nach ELORDI et al., 2008) .....	43
Tabelle 12: Ertragsaufschlüsselung der Pyrolyse mit HY (nach ELORDI et al., 2008) .....	43
Tabelle 13: Durchschnittswerte der Produktaufschlüsselung der Pyrolyse mit verschiedenen Katalysatoren (eigene Darstellung) .....	44
Tabelle 14: verwendete Katalysatoren nach LIN et al. (2013) .....	49
Tabelle 15: Anteile der verschiedenen Katalysatormischungen (LIN et al., 2013)....	49
Tabelle 16: prozentuelle Aufteilung der Produkte der Pyrolyse nach LIN et al. (2013) .....	50
Tabelle 17: Ergebnisse der Pyrolyse von HDPE (MISKOLCZI et al., 2009) .....	52
Tabelle 18: Gaszusammensetzung der Pyrolyse nach MISKOLCZI et al. (2009) ....	53
Tabelle 19: Ergebnisse der schnellen Pyrolyse von PVC (SCOTT et al., 1990).....	55
Tabelle 20: Ergebnisse der schnellen Pyrolyse von PS (SCOTT et al., 1990) .....	56
Tabelle 21: Ergebnisse der schnellen Pyrolyse von PE im fluidisiertem Sandbett (SCOTT et al., 1990) .....	57
Tabelle 22: Ergebnisse der schnellen Pyrolyse von PE mit Aktivkohlekatalysator (P24 Aktivkohle von Kokosnussschalen) (SCOTT et al., 1990) .....	57
Tabelle 23: Ergebnisse der schnellen Pyrolyse von Abfällen von Kabelisolierungen (SCOTT et al., 1990) .....	58
Tabelle 24: Ergebnisse der Pyrolyse von HDPE-Plastiksäcken (SHARMA et al., 2014) .....	60
Tabelle 25: Simulierte Kunststoffabfallzusammensetzung (WILLIAMS et al., 2007) 65	
Tabelle 26: Ergebnisse [m%] der Pyrolyse und Verflüssigung verschiedener Polymere (WILLIAMS et al., 2007) .....	67

Tabelle 27: Ergebnisse [m%] der Pyrolyse und Verflüssigung des Simulierten Kunststoffabfalls (WILLIAMS et al., 2007) .....	67
Tabelle 28: Vergleich von Schiffsdiesel mit Biodiesel und Öl aus der Pyrolyse (KALLIGEROS et al., 2002 und SHARMA et al., 2014).....	68
Tabelle 29: Bewertung der Reaktoren nach Produktqualität.....	71
Tabelle 30: Bewertung der Reaktoren nach der Umwandlungsrate .....	73
Tabelle 31: Bewertung der Reaktoren nach Prozessflexibilität.....	74
Tabelle 32: Bewertung der Reaktoren nach Wärmeaustausch und -transfer .....	76
Tabelle 33: Bewertung der Reaktoren nach der Instandhaltung.....	77
Tabelle 34: Gesamtergebnis der Nutzwertanalyse .....	78

## Abkürzungsverzeichnis

<b>ABS</b>	Acrylnitril-Butadien-Styrol
<b>SAN</b>	Styrol-Acrylnitril
<b>HIPS</b>	High Impact Polystyrol
<b>PVC</b>	Polyvinylchlorid
<b>PP</b>	Polypropylen
<b>PE</b>	Polyethylen
<b>HDPE</b>	High Density Polyethylen
<b>LDPE</b>	Low Density Polyethylen
<b>PS</b>	Polystyrol
<b>ZHY</b>	Siedestein (Zeolith)
<b>ZREY</b>	Seltene Erden Zeolith
<b>SAHA</b>	Alumosilikat ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ 24·2%)
<b>SALA</b>	Alumosilikat ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ 13·2%)

# 1. Einleitung

## 1.1 Problematik von Kunststoff im Meer

2015 wurden weltweit 322 Millionen Tonnen an Kunststoffen produziert. Aufgrund des geringen Gewichts, der langen Haltbarkeit und sterilen Eigenschaft wird das Material als Verpackungsmaterial, in der Bauindustrie, in der Fahrzeug- und Luftfahrttechnik, in Elektronikgeräten, in der Landwirtschaft sowie in Sportausrüstungen und im medizinischem Bereich eingesetzt (PLASTICSEUROPE, 2016).

Die Nachfrage nach Kunststoff steigt jedes Jahr um fünf Prozent, was mit erhöhtem Kunststoffabfall einhergeht. Vor allem die Entsorgung von Kunststoffabfall aus Siedlungsabfällen stellt viele Länder vor Herausforderungen, weltweit werden noch rund 60% aller Kunststoffabfälle deponiert und weniger als 10% werden recycelt. Durch die lange Haltbarkeit stellt Kunststoff nicht nur bei der Deponierung ein Problem dar, sondern es hat auch negative Folgen für Tiere und Umwelt (KUNWAR et al., 2015).

Mariner Litter – Abfall im Meer – hat seine Quellen entweder direkt im Meer, kann aber auch über weite Strecken von Küstenregionen und vom Landesinneren vom Wind ins Meer transportiert werden. Der Kunststoffanteil an marinem Litter reicht von 80-90% und dieser ist von der Arktis bis zur Antarktis global verteilt (UNEP, 2016). Durch Strömungen und Wirbel in den Ozeanen bilden sich große Plastikinseln, die bekannteste davon ist der „Pacific Garbage Patch“ (KUNWAR et al., 2015). Durch Verwitterungsprozesse werden die Kunststoffe zu Mikroplastik zerkleinert, werden von Tieren aufgenommen und können so in die Nahrungskette gelangen. Es gibt zwar wenige Beweise, dass keine Risiken für die menschliche Gesundheit entstehen, eine große Unsicherheit gegenüber den genauen Folgen bleibt jedoch bestehen (UNEP, 2016).

## 1.2 Pyrolyse von Kunststoff

Weltweit werden Kunststoffabfälle zum Großteil durch Verbrennung oder Deponierung entsorgt. Auch die Mitverbrennung bei Siedlungsabfällen wird zunehmend praktiziert, da Kunststoff einen hohen Heizwert liefert und die Verbrennung effizienter wird.

Nachteil der Verbrennung von Kunststoffen ist die Freisetzung von gesundheitsschädlichen Schadstoffen, da in vielen Kunststoffen Additive zur Verbesserung deren Eigenschaften eingesetzt werden (BUEKENS et al., 1998).

Die Pyrolyse von Kunststoffabfällen stellt eine gute Alternative dar, Kohlenwasserstoffketten im Bereich der Benzin- und Dieselfraktion zurückzugewinnen. Dabei werden die Polymere bei hoher Temperatur, ohne Sauerstoff in niedermolekulare Bestandteile zerlegt und es entstehen dabei Öl, Gas und Rückstände, welche je nach Prozessbedingungen in ihrem Verhältnis variieren (BUEKENS et al., 1998).

Die daraus entstehenden Treibstoffe übertreffen die vorherrschenden Emissionsstandards und werden in der Abfallindustrie eingesetzt. Die Kunststoffe, die als Material für die Pyrolyse verwendet werden, stehen am Schluss der Kaskadennutzung und würden ansonsten deponiert werden (SCHEIRS, s.a.).

### **1.3 Ziel und Zweck der Arbeit**

Die Idee hinter dieser Arbeit ist, dass der Kunststoffabfall aus dem Meer gefischt wird und auf einem Schiff pyrolysiert wird. Der gewonnene Treibstoff soll anschließend als Schiffsdiesel verwendet werden. Dabei kann der Weg zum Hafen gespart werden und das Vorhaben ist zeit- und treibstoffeffizient. Zusätzlich können Plastikinseln abgetragen werden, bevor der Kunststoff an den Strand gespült wird oder auf den Meeresgrund sinkt.

Ziel dieser Arbeit soll es sein, einen Reaktortyp als Empfehlung abzugeben, welcher für eine direkte On-Board-Verwertung auf einem Schiff am geeignetsten ist. Dabei soll genauer auf die Eigenschaften von Kunststoffen eingegangen werden und deren Verteilung im Meeresabfall. Verschiedene Reaktoren werden anhand von Beispielstudien vorgestellt und es wird versucht, durch Beleuchtung der Vor- und Nachteile sowie durch eine Nutzwertanalyse nachvollziehbar zu einem Ergebnis zu kommen.

## 2. Theorie

### 2.1 Kunststoffgruppen und Kunststoffsorten

Kunststoffe setzen sich aus Makromoleküle zusammen, die aus kleineren, sich wiederholenden und in großer Anzahl vorkommenden Monomere bestehen. Diese niedermolekularen Monomere werden durch kovalente, ionische oder Wasserstoffbrückenbindungen festgehalten und bilden Ketten. Besteht eine Kette aus mehreren Monomere, wird sie als Polymer bezeichnet (LEHNER et al., 2014). In der Literatur werden Polymere und Kunststoffe oft als Synonyme verwendet (MARTENS et al., 2016), wie in dieser Arbeit auch.

Makromoleküle können organisch und anorganisch sein, wobei die Kunststoffe in die Kategorie der organischen, synthetischen Polymere fallen. Insbesondere hat sich die Elektronenkonfiguration des Kohlenstoffs als bedeutungsvoll erwiesen, wodurch Kohlenstoff komplexere Verbindungen eingehen kann und für die synthetische Herstellung von Polymeren vorteilhaft ist (LEHNER et al., 2014).

Polymere bestehen neben Kohlenstoff hauptsächlich aus den Elementen Wasserstoff und Sauerstoff, sowie aus den Nichtmetallen Stickstoff, Chlor, Fluor und Schwefel oder aus dem Halbmetall Silizium (MARTENS et al., 2016).

Als Ausgangsstoff für Polymere dienen fossile Energieträger, es wird aber auch Biomasse als Inputmaterial verwendet. Sobald synthetisiert, macht es in Hinblick auf die Materialeigenschaften des Polymer keinen Unterschied, welcher Rohstoff verwendet wurde (UNEP, 2016).

Die synthetische Herstellung von Polymeren erfolgt über aufeinanderfolgende chemische Reaktionen von Monomeren. Es resultieren dabei lineare, verzweigte oder vernetzte Makromoleküle. Die Synthese kann in Polymerisation, Polykondensation und Polyaddition unterteilt werden (LEHNER et al., 2014):

Tabelle 1: Struktur und Gleichung von Polyreaktionen (verändert nach LEHNER et al. 2014)

Struktur	Polyreaktion	Gleichung
Mehrfachbindung (Polyethylen)	Polymerisation	$\text{CH}_2=\text{CH}_2 \longrightarrow \text{[-CH}_2\text{-CH}_2\text{-]}$
Ring (Polyamid)	Polymerisation	$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CO} \\   \qquad \qquad \qquad \diagup \text{NH} \\ \text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2 \end{array} \longrightarrow \text{[-NH-(CH}_2\text{)}_5\text{-CO-]}$
Funktionelle Gruppe	Polykondensation	$\text{H}_2\text{N-} \langle \text{Benzolring} \rangle \text{-COOH} \longrightarrow \text{[-HN-} \langle \text{Benzolring} \rangle \text{-CO-]} + \text{H}_2\text{O}$
Funktionelle Gruppe (Nylon)	Polyaddition	$\text{OCN-(CH}_2\text{)}_6\text{-NCO} + \text{HO-(CH}_2\text{)}_4\text{-OH} \longrightarrow \text{[-CO-NH-(CH}_2\text{)}_6\text{-NH-CO-O-(CH}_2\text{)}_4\text{-O-]}$

Wie in Tabelle 1 ersichtlich, reagieren bei der Polymerisation Mehrfachbindungen bzw. Ringe zu Makromolekülen. Bei der Polykondensation werden durch die Verbindung zu Makromolekülen niedermolekulare Verbindungen abgespalten. Im Beispiel in der Tabelle ist es Wasser. Die Polyaddition verläuft ähnlich wie die Polykondensation, nur mit dem Unterschied, dass keine Verbindung abgespalten wird (LEHNER et al., 2014).

Da sich die Molekülbeweglichkeit bei Raumtemperatur unterschiedlich gestaltet und die thermischen und mechanischen Eigenschaften variieren, werden Kunststoffe – wie in Abbildung 1 ersichtlich – in folgende drei Gruppen eingeteilt (LEHNER et al., 2014):

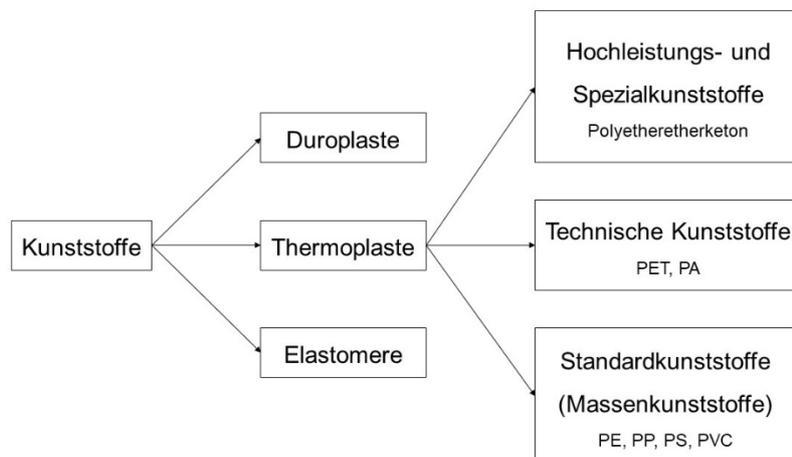


Abbildung 1: Einteilung von Kunststoffen (verändert nach LEHNER et al., 2014)

- **Thermoplaste** bestehen aus linearen oder verzweigten Kettenmolekülen und sind nicht vernetzt. Sie können durch Temperatur und Belastungen verformt werden, da sich die Ketten gegeneinander verschieben, sie sind schmelzbar und der Vorgang des Erweichens und Schmelzens kann nach Belieben wiederholt werden. Der Schmelzpunkt liegt bei 130 bis 260°C. Thermoplaste quellen und lösen sich in organischen Lösungsmitteln (MARTENS et al., 2016)
- **Elastomere** sind leicht vernetzte Polymere, die in einem weiten Temperaturspektrum dehnbar sind. Nach der Vernetzung können Elastomere nicht weiter verformt werden. Sie sind nicht schmelzbar, und in Lösungsmittel können sie nicht gelöst werden, sondern quellen nur (MARTENS et al., 2016)
- **Duroplaste** sind engmaschig vernetzte Polymere, die Temperaturen bis 180°C standhalten. Sie können nicht geschmolzen werden, sind in Lösungsmittel unlöslich und quellen nicht (MARTENS et al., 2016).

Thermoplaste stellen über 2/3 der weltweit hergestellten Polymere dar. In weiterer Folge machen innerhalb der Thermoplaste die technischen und Standardkunststoffe über 70% des Kunststoffaufkommens aus (LEHNER et al., 2014). Zu den am meisten produzierten und verbrauchten Kunststoffsorten zählen Polyethylen (PE), Polypropylen (PP), Polyvinylchlorid (PVC), Polystyrol (PS) und Polyethylenterephthalat (PET) (HIDALGO-RUZ et al., 2012).

### **Polyethylen (PE):**

Wie in Abbildung 2 ersichtlich, besteht Polyethylen aus dem Monomer Ethen ( $\text{CH}_2=\text{CH}_2$ ) und wird durch die Polymerisierung zu PE synthetisiert (DOMININGHAUS et al., 2008).

Ethen (Ethylen)

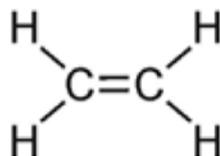


Abbildung 2: Monomer Ethen (DOMININGHAUS et al., 2008)

Dabei kann PE-LD (Low Density), welches aus verzweigten PE-Molekülen besteht und eine Dichte von 0,915-0,935 g/cm<sup>3</sup> besitzt, produziert werden. Daneben kann auch PE-HD (High Density) hergestellt werden, welches aus einer wenig verzweigten PE-

molekülkette besteht und eine höhere Dichte von 0,94-0,97 g/cm<sup>3</sup> aufweist (Abbildung 3) (DOMINIGHAUS et al., 2008).

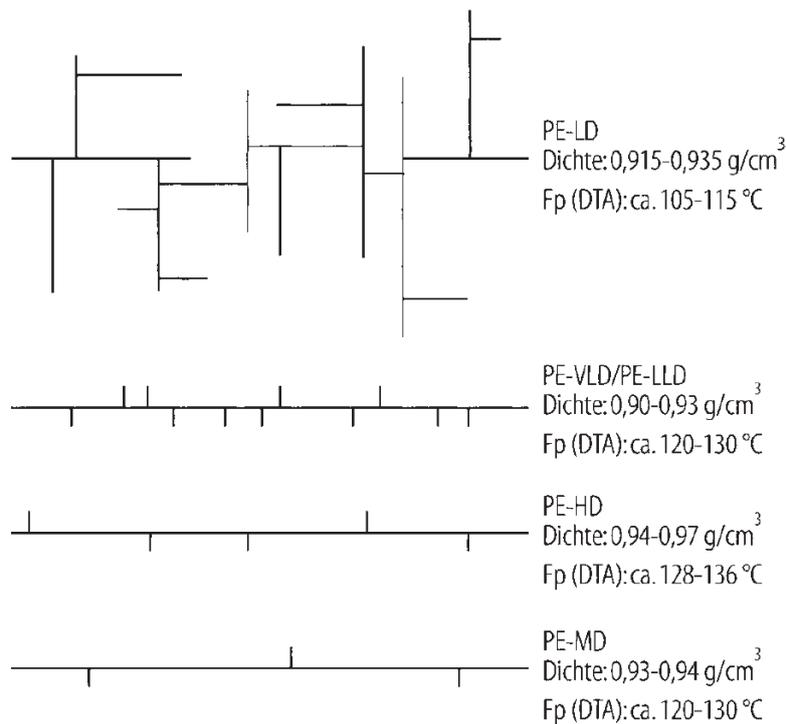


Abbildung 3: Schematische Darstellung der unterschiedlichen Strukturen und Verzweigungen bei PE (DOMINIGHAUS et al., 2008)

PE findet hauptsächlich für Verpackungsfolien, Behälter, Kanister und Maschinenteile Verwendung (MARTENS et al., 20016).

### Polypropylen (PP):

Wie Polyethylen wird Polypropylen auch durch Polymerisierung hergestellt. Als Ausgangsstoff dient Propen (Abbildung 4).

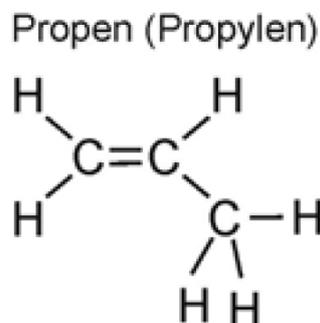


Abbildung 4: Monomer Propen (DOMINIGHAUS et al., 2008)

Polypropylen besitzt eine Dichte von 0,84-0,90 g/cm<sup>3</sup> und wird hauptsächlich für Folien, Haushaltsgeräte und PKW-Teile verwendet (MARTENS et al., 2016).

### **Polyvinylchlorid (PVC):**

Auch diese Kunststoffsorte wird über Polymerisation gewonnen und besteht aus dem Monomer Vinylchlorid (Abbildung 5).

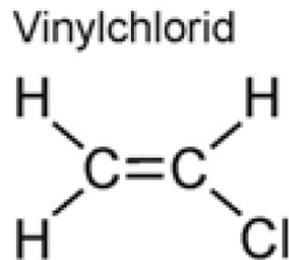


Abbildung 5: Monomer Vinylchlorid (DOMININGHAUS et al., 2008)

PVC besitzt eine Dichte von 1,3 -1,4 g/cm<sup>3</sup> und wird als Hart-PVC (PVC-U) für Rohre, Tafeln und Profile und als Weich-PVC (PVC-P) als Bahnen, Blasfolien, Kabelisolationen und Schläuche verwendet (MARTENS et al., 2016).

### **Polystyrol (PS):**

Als Monomer für Polystyrol dient Styrol (Abbildung 6) und wird ebenfalls via Polymerisation hergestellt.

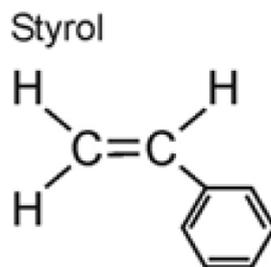


Abbildung 6: Monomer Styrol (DOMININGHAUS et al., 2008)

Polystyrol hat eine Dichte von 1,0-1,2 g/cm<sup>3</sup> und kann als Spritzgussteile, Gehäuse und als Dämm- und Isoliermaterial verwendet werden (MARTENS et al., 2016).

### **Polyethylenterephthalat (PET):**

PET wird durch Polykondensation von Dimethylterephthalat und Ethylenglycol gewonnen, wobei Methanol als Kondensat abgespalten wird (Abbildung 7).

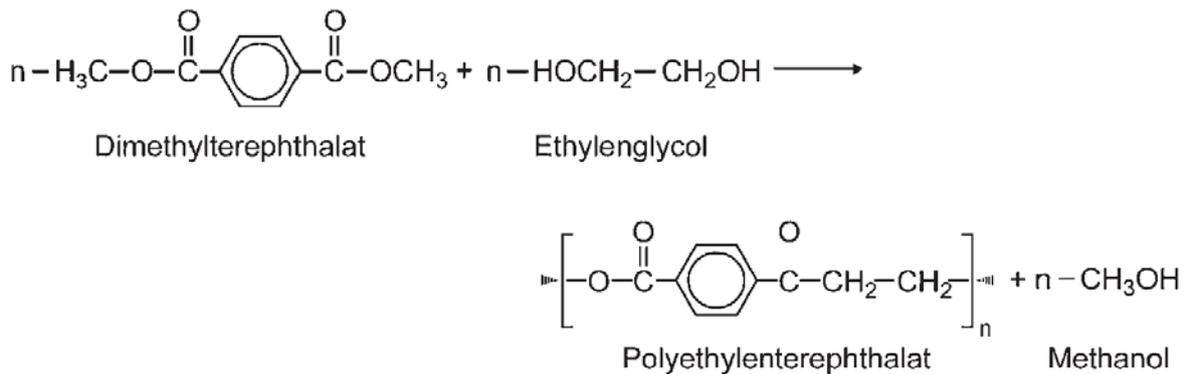


Abbildung 7: Herstellung von PET durch Polykondensation (DOMININGHAUS et al., 2008)

PET besitzt eine Dichte von 1,35-1,4 g/cm<sup>3</sup> und wird hauptsächlich für Getränkeflaschen, Fasern, Folien und technische Kleinteile verwendet (MARTENS et al., 2016).

## 2.2 Kunststoffzusammensetzung und -mengen im Meer

Die EUROPÄISCHE KOMMISSION (2010) definiert Marine Litter folgendermaßen:

*„Marine litter consists of items that have been deliberately discarded, unintentionally lost, or transported by winds and rivers, into the sea and on beaches. It mainly consists of plastics, wood, metals, glass, rubber, clothing and paper. Land-based sources account for up to 80% of marine litter – these include tourism, sewage and illegal or poorly managed landfills. The main sea-based sources are shipping and fishing.“*

Wie aus der Definition ersichtlich, stammen 80% des ganzen Abfalls im Meer vom Land. Dieser Land-basierte Abfall wird über verschiedene Wege ins Meer transportiert (GALGANI et al., 2015):

- Erholungsnutzung von Küstengebieten
- Verstreuung von Abfall in der Öffentlichkeit
- Durch industrielle Tätigkeiten (Verlust bei Transport, inadäquate Beseitigung)
- Häfen
- Ungesicherte Deponien und Dumps in der Nähe von Küstengebieten
- Überschwemmungen von Abwasserkanäle

Wenn der Abfall nicht über direkten Weg in den Ozean gelangt, dann wird er indirekt über Flüsse, durch den Wind oder über die Atmosphäre eingetragen (UNEP, 2016).

Die restlichen 20% des marinen Abfalls sind Meeres-basiert und gelangen über folgende Wege in die Ozeane (GALGANI et al., 2015):

- Handelsschifffahrt
- Fähren und Kreuzfahrtschiffe
- Fischkutter (Kommerz und Freizeit)
- Militär- und Forschungsflotten
- Ausflugsboote
- Bohrinseln und Aquakulturen

Weiters, wie auch in der Definition angegeben, besteht mariner Abfall hauptsächlich aus Kunststoff, Holz, Metall, Glas, Gummi, Textilien und Papier (UNEP, 2016). Kunststoffe machen zwischen 68 und 91% aus, wie GALGANI et al. (2015) in ihrer Studie belegen (Tabelle 2).

Es muss angemerkt werden, dass es signifikante regionale Unterschiede gibt, was die Sammlung und das Management von Abwasser oder Feststoffabfall in bestimmten Gebieten angeht. Es kann daher nicht genau bestimmt werden, wie viele Mengen Abfall sich im Meer befinden (UNEP, 2016).

Hinzu kommt, dass Kunststoff, durch die Schwebbeeigenschaft und gute Beständigkeit, global im Meer verteilt ist und weite Strecken zurücklegen kann, bevor er strandet oder versinkt. Damit man einen Überblick über die Verteilung und Zusammensetzung gewinnen kann, sind Schätzungen notwendig. Da es aber keine standardisierten Methoden zur Abschätzung der Mengen und Zusammensetzung gibt, fallen die jeweiligen Studien unterschiedlich aus (GALGANI et al., 2015).

GALGANI et al. (2015) unterscheiden bei der Verteilung von Abfall im Meer zwischen dem Aufkommen am Strand, am Meeresboden und schwimmender Abfall.

### **Strand:**

Strände liegen im Fokus der meisten Studien, weil gestrandeter Abfall entlang allen Küstenstreifen zu finden ist (GALGANI et al., 2015). Strände bieten aufgrund der ästhetischen Wirkung einen Grund und einen leichten Zugang zur Datenerhebung (MCGANAHAN et al., 2007).

In Tabelle 2 ist ein Auszug von Küstenregionen angegeben, in denen Studien das Abfallaufkommen und den Kunststoffanteil darin untersucht haben. Die hohe Dichte

der Bootless Bay ist dadurch zu erklären, da sich die Küste in einem Einzugsgebiet von Taifunen und Überschwemmungen befindet.

Tabelle 2: Dichte und Prozentsatz von Kunststoffabfällen in verschiedenen Regionen (GALGANI et al., 2015)

Region	Dichte [Stk./m <sup>2</sup> ]	Kunststoff [%]
Schwarzes Meer	0,88	91
Costa do Dende, Brasilien	n.d.	75
Monterey, USA	1±2,1	68
Bootless Bay, Papua-Neuguinea	15,3	89
Kaosiung, Taiwan	0,9	77
Midwayinseln, Nordpazifik	n.d.	91

### Meeresboden:

Untersuchungen und Proben von Abfällen am Meeresboden werden durch Unzugänglichkeit und/oder hohe Kosten erschwert und jene Studien, die sich auf Meeresbodenabfall konzentrieren, fokussieren Festlandssockel, weil diese leichter und billiger zu erreichen sind (GALGANI et al., 2015). ENGLER (2012 in GALGANI et al., 2015) unterstreicht aber die Wichtigkeit von Tiefsee-Untersuchungen, da über 50% des Kunststoffes im Meer auf den Grund sinkt. BONELL (2017) hebt hervor, dass nicht nur der beschränkte Zugang zum Abfall am Meeresboden ein Hindernis darstellt, sondern dass auch dessen Sammlung ein Problem sein kann. Ansätze reichen hier von klassischen Schleppnetzen (GALGANI et al., 2015) bis hin zu ferngesteuerten Fahrzeugen mit nachgezogenen Kameras (PHAM et al., 2014).

Tabelle 3 zeigt die Dichte und das prozentuelle Aufkommen von Kunststoffabfällen in unterschiedlichen Tiefenlagen.

Tabelle 3: Tiefe, Dichte, und prozentuelles Aufkommen von Kunststoffabfällen am Meeresboden in verschiedenen Regionen (GALGANI et al., 2015)

Region	Tiefe [m]	Dichte [Stk./km <sup>2</sup> ]	Kunststoff [%]
Southern China	0 - 10	693	47
Malta	50 - 700	102	47
Turkey	200 - 800	290	81.1
California	25 – 3.971	632	33

## Schwimmender Meeresabfall:

Als schwimmender Meeresabfall zählt jene Fraktion, die von Wind und Strömung auf der Wasseroberfläche transportiert wird (GALGANI et al., 2015). Dass Abfall anthropogenen Ursprungs auf dem Meer schwimmt, ist bereits Jahrzehnte bekannt (VENRICK et al 1972 in GALGANI et al., 2015), aber die großflächigen Ansammlungen in den sogenannten „garbage patches“, in Buchten und Seen, deren Küsten dicht besiedelt sind, sind erst seit kurzem bekannt (GALGANI et al. 2015).

Schwimmender Abfall besteht meistens aus den Sorten PE oder PP, welche eine geringerer Dichte ( $0,8-0,935 \text{ g/cm}^3$ ) als das Meerwasser ( $1,03 \text{ g/cm}^3$ ) besitzen (UNEP 2016). Daher treibt der Abfall so lange an der Oberfläche, bis er ans Ufer gespült wird oder bis sich die Dichte durch Fäule und Degradation und der damit verbundenen Auswaschung von Additiven verändert und auf den Grund sinkt (GALGANI et al. 2015).

Aus Tabelle 4 ist ersichtlich, dass in den meisten Regionen der Kunststoffanteil des gesamten Abfalls über 90% liegt. Diese Arbeit nimmt die Fraktion des schwimmenden Kunststoffes in den Fokus, da sie die Quelle für den Abfall auf dem Meeresgrund und an den Stränden darstellt.

*Tabelle 4: Dichte und prozentuelles Aufkommen von Kunststoffabfall in verschiedenen Meeresregionen (GALGANI et al., 2015)*

<b>Region</b>	<b>Dichte [Stk./km<sup>2</sup>]</b>	<b>Kunststoff [%]</b>
Nordsee	25-38	70
Mittelmeer	10.9	95.6
Belgische Küste	0.7	95
British Columbia	1.48	92
Südchinesisches Meer	4.9	68
Nordpazifik	459	95
Straße von Malakka	579	98.8
Bengalische Bucht	8.8	95.5

## Zusammensetzung des schwimmenden Kunststoffs

HIDALGO-RUZ (2012) gibt an, dass die Sorten von Kunststoff, die im Meer schwimmen, sich mit denen decken, die am meisten produziert werden. Tabelle 5 fasst

die am häufigsten im Meer schwimmenden Kunststoffsorten zusammen und führt deren Dichte, Kohlenstoff- und Wasserstofffraktion an.

*Tabelle 5: Dichte, C- und H- Fraktion von ausgewählten Kunststoffsorten (HIDALGO-RUZ et al., 2012 und MORÉTFERGUSON et al, 2010)*

<b>Kunststoffsorte</b>	<b>Dichte [g/cm<sup>3</sup>]</b>	<b>C-Fraktion [%]</b>	<b>H-Fraktion [%]</b>
Polyethylen (PE)	0.917 – 0.965	85.7	14. 28
Polypropylen (PP)	0.9 – 0.91	85.7	14. 28
Polystyrol (PS)	1.04 – 1.1	92.3	7.7
Polyvinylchlorid (PVC)	1.16 – 1.58	38.46	4.81
Polyethylenterephthalat (PET)	1.37 – 1.45	62.5	4.17

### **Größe:**

Es gibt keinen Konsens über die genaue Einteilung der Größe der Kunststofffraktion. GESAMP (2016) schlägt daher folgende Klassifikation nach Durchmesser vor:

- <5mm Mikroplastik
- <2,5mm Mesoplastik
- <1m Makroplastik
- >1m Megaplastik

Beim Mikroplastik wird unterschieden, ob es von primären oder sekundären Quellen stammt. Primäres Mikroplastik wird in mikroskopischer Größe hergestellt, zum Beispiel für die Kosmetikindustrie (UNEP, 2016). Das sekundäre Mikroplastik entsteht, da der Kunststoff biologischen und chemischen Verwitterungsprozessen sowie der UV-Strahlung ausgesetzt ist (GALGANI et al., 2015). Dabei gehen die ursprünglichen Eigenschaften, wie mechanische Festigkeit, mit unterschiedlicher Geschwindigkeit (Abbildung 8) verloren und durch Versprödung und weiterer Degradation werden die Kunststoffteile zu sekundärem Mikroplastik (UNEP, 2016).

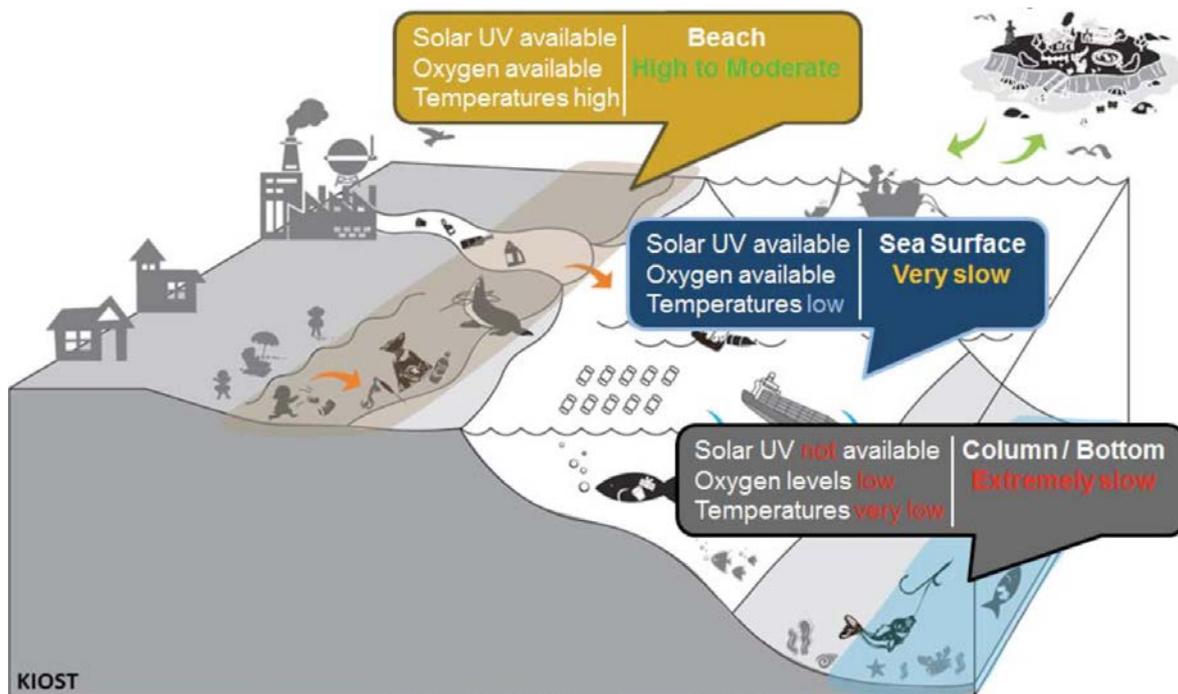


Abbildung 8: Geschwindigkeit der Degradation von Kunststoffen in Abhängigkeit der Verteilung (GESAMP, 2015 in UNEP, 2016)

### Menge:

Die genaue Menge an Kunststoff im Meer ist nicht bekannt. JAMBECK et al (2015) schätzen jedoch, dass im Jahr 2010 100 Mio. Tonnen Kunststoffabfall in Küstenregionen anfiel. Zwischen 1,7 und 4,6% davon sollen ins Meer gelangt sein, weshalb 2010 in etwa 8 Mio. Tonnen Kunststoffabfall ins Meer eingetragen wurde (Abbildung 9). Prognosen nach soll die Menge bis 2025 auf 100-250 Mio. Tonnen ansteigen, falls nichts dagegen unternommen wird (JAMBECK et al., 2015).



Abbildung 9: Menge an Kunststoff, die ins Meer gelangt (Ocean Conservancy, 2017)

## 2.3 Pyrolyse von Kunststoffen

Seit Jahrtausenden wird durch Pyrolyse Kohle hergestellt, in den letzten 30 Jahren dient der Prozess auch zur Herstellung von Treibstoffen aus Biomasse. (BRIDGEWATER, 2011). Auch wird die Verwertung von Siedlungsabfällen für die Pyrolyse interessanter. In 1982 wurde in Burgau eine Müllpyrolyseanlage mit Kapazität von 26000 t/a errichtet, das daraus gewonnene Pyrolysegas wurde zur Energiegewinnung eingesetzt (MEIER et al., s.a.). 2015 musste die Anlage geschlossen werden, da die Betriebskosten im Vergleich zu den Entsorgungskosten bei nahegelegenen Verbrennungsanlagen zu hoch waren (AUGSBURGER ALLGEMEINE, 2014). Mittlerweile wird die Pyrolyseanlage aber von einer privaten Firma wieder genutzt, um Grillkohle herzustellen (AUGSBURGER ALLGEMEINE, 2017).

Pyrolyse von Kunststoffabfällen fällt unter chemisches Recycling. Dabei werden Polymere in Abwesenheit von Sauerstoff und bei Temperaturen zwischen 400 und 900°C zu ihren chemischen Ausgangsstoffen umgewandelt (LIN et al., 2013). Meistens findet der Prozess bei atmosphärischem Druck statt und kann thermisch und/oder katalytisch von statten gehen. Bei der thermischen Umwandlung werden Gase, Destillate und Rückstände gebildet. Durch die Zugabe von Katalysatoren (siehe Kapitel 2.3.2) können die Outputs zugunsten der Gase oder Destillate gesteuert werden (BUEKENS, 2006).

Bei der Pyrolyse gibt es drei verschiedene Arten: Langsame, Schnelle und Flash. Die Schnelle und Blitz maximieren die Ölproduktion und die Langsame fördert die Entstehung von Kohle (SHARMA et al., 2014).

Vorteile der Pyrolyse sind, dass Kunststoffabfälle, die alternativen Recyclingsarten nicht zugeführt werden können, verwertet werden können. Es ist zusätzlich möglich, verschmutzte und ungewaschene Polymere zu verwerten (landwirtschaftliche Kunststoffabfälle, Mulch-, Silage-, Treibhausfolien, Irrigationsschläuche). Auch erleichtert es das Recycling von Materialien, die mit unterschiedlichen Schichten (Aluminiumschicht) aufgebaut sind (SCHEIRS, 2006).

### 2.3.1 Problematik Chlor

Kunststoff stellt eine dennoch eine Herausforderung dar, da es nicht nur aus Kohlenwasserstoffe besteht, sondern auch mit chlorhaltigen und anderen modifizierten Materialien versehen ist. Die Bildung von Salzsäure (HCl) ist eines der großen Probleme, da es zu Korrosion des Equipments und Bildung von Chlorkohlenwasserstoffe führt (LIN et al., 2013).

Neben dem Chlorgehalt von Additiven, kann auch das Meersalz den Pyrolyseprozess beeinträchtigen. Der Kunststoff wird aus dem Meer gesammelt und zusammen mit Natriumchlorid (NaCl) in den Reaktor eingebracht. RAHMIN et al (2014) führten eine Studie zur Pyrolyse von mit Salz belasteter Cellulose durch und kamen zu dem Schluss, dass bei Temperaturen bis 300°C Chlor hauptsächlich als HCl frei wird. Bei höheren Temperaturen bleibt es in den Rückständen.

### 2.3.2 Katalysatoren

Katalysatoren können in die Gruppe der homogenen und der heterogenen eingeteilt werden. Zu den homogenen zählt  $AlCl_3$  und metallische Tetrachloraluminat-Schmelzen. Zu den heterogenen Katalysatoren zählen konventionelle saure Feststoffe wie Zeolithe (kristalline Alumosilikate), Aluminate, frische und ausgebrannte Fluid Catalytic Cracking-Katalysatoren. Heterogene Katalysatoren werden aufgrund der leichteren Trennung und Regenerierung bevorzugt (AGUADO et al., 2006).

Zeolithe sind die Katalysatoren, die am meisten untersucht wurden. Es gibt über 100 zeolithische Strukturen, wobei nur wenige aus Kostengründen und wegen den Schwierigkeiten seitens der Präparation praktische Anwendung finden. Dazu zählen auch, wie in den obigen Beispielen zum Teil auch verwendet, ZSM-5 (bzw. HZSM-5) Katalysatoren.

LIN et al. (2013) beschreiben die Funktionsweise der Katalysatoren in drei Schritten:

1. Flüssige Phase von Plastik. Plastik wird in den Reaktor gegeben, schmilzt sofort und löst sich um den Katalysator auf und bildet einen Polymer/Katalysator-Komplex, auf dessen Oberfläche Reaktionen beginnen. (Schmelz- und Verteilzeit sind vernachlässigbar)
2. Bildung von Vorprodukten. Spaltungsreaktionen bilden Vorprodukte, welche langkettige Olefine und Vorläufer von Carbeniumionen (positiv geladene Kohlenstoffatome) beinhalten. Die Carbeniumionen erreichen schnell eine Gleichgewichtskonzentration. Durch Wasserstofftransfer können sich Alkane

bilden, welche anfangs hauptsächlich langkettige Produkte sind. Generell limitiert die Anzahl von aktiven Zentren die Zahl der Vorgänger der Carbeniumionen.

3. Bildung von Produkten. Sobald die Vorprodukte entstehen, können durch weitere Reaktionen kurzkettige Olefine in Gleichgewicht mit Oberflächen-Carbeniumionen, Alkane, Benzol, Toluol, Xylol und Koks entstehen. Diese Gleichgewichtsmischung reagiert schlussendlich zu den finalen Produkten.

Die Vorteile der katalytischen Pyrolyse sind (AGUADO et al., 2006):

- Die Reaktionstemperatur ist niedriger, wodurch weniger Energie für die Umwandlungsprozesse nötig ist.
- Das Cracken findet schneller statt, was kürzere Verweilzeiten mit sich bringt und es sind kleinere Reaktorvolumina möglich.
- Der Prozess kann einfacher in die Richtung der gewünschten Endprodukte optimiert werden.

Die meisten Untersuchungen mit Katalysatoren wurden mit reinen Kunststoffsorten durchgeführt. In Kunststoffabfällen hingegen befinden sich zusätzliche Störstoffe, wie Chlor (von PVC), Schwefel (von Ölen), Gummi und andere Additive. Chlor und Schwefel beeinträchtigen die Leistung der Katalysatoren und sollten in einer Vorstufe oder während des Prozesses entfernt werden. Zusätzlich stellt die Deaktivierung der Katalysatoren durch die Anlagerung von Koks einen Nachteil dar (AGUADO et al., 2006).

WALENDZIEWSKY (2006) schreibt, dass sich Verwendung von teuren, regenerativen Katalysatoren nur für Inputmaterial anbietet, das frei von Verunreinigungen und aus reinen Kunststoffen besteht. Für das katalytische Cracken von Kunststoffabfällen sollten nur billige und Ein-Weg-Katalysatoren verwendet werden, da die Verunreinigungen die Katalysatoren sehr schnell deaktivieren.

WHITE (2006) betont, dass Prozessbedingungen in der Art erwünscht sind, dass hauptsächlich kleine Paraffine, also Kohlenstoffketten in einer Länge von C5-C10 Molekülen, da diese Paraffine in der Industrie als Ausgangsstoffe verwendet werden. Weil verschiedene Reaktordesigns und Prozesskonditionen bei den Studien zur katalytischen Pyrolyse Anwendung finden, ist es schwer, die jeweiligen Katalysatoren miteinander zu vergleichen. Damit es gelingen kann, die Vergleiche und die

Interaktionen zwischen Katalysator und Polymer aufzuzeigen, müssen die Prozesse so konstant wie möglich gestaltet werden. Durch niedriges Polymer-Katalysator-Verhältnis, niedrige Temperaturen und Gestaltung der Experimente in der Art, dass die effiziente Entfernung flüchtiger Produkte von der Katalysator-Oberfläche möglich ist, sind Vergleiche möglich (WHITE, 2006).

## **2.4 Verwendete Messtechniken in den Fallbeispielen**

In diesem Kapitel werden die Messtechniken näher beschrieben, die in den Fallbeispielen angewendet wurden. Analysiert wurde sowohl das Inputmaterial als auch die Produkte der Pyrolyse.

### FTIR - Fourier-Transform-Infrarotspektrometer

Durch die Zufuhr von Energie mit Hilfe der Infrarotstrahlung können Moleküle in Schwingung gebracht werden. Je nachdem wie viel der Strahlung absorbiert wurde, schwingen die Moleküle unterschiedlich stark und weisen Spektren mit unterschiedlicher Wellenlänge auf. Mit Hilfe von Spektrenbibliotheken kann die Probe dann analysiert und verglichen werden (MOSTBAUER, 2016).

### EDX – Energiedispersive Röntgenspektroskopie

Die Atome einer Probe werden mit einem Elektronenstrahl (Energie) bestrahlt. Dabei wird Energie in Form von Röntgenstrahlung frei, welche für jedes verschiedene Element unterschiedlich ist und zur Elementanalyse herangezogen wird (BIERMANN et al., 2015).

### Gaschromatographie (GC)

Bei der Gaschromatographie wird das Adsorptionsverhalten von der Gasprobe genutzt. Dabei wird die Gasprobe über eine stationäre Phase (Feststoff oder Flüssigkeit) geführt und je nach Siedepunkt und Sorptionsverhalten fällt die Retentionszeit unterschiedlich aus. Daraus kann auf verschiedene Substanzen rückgeschlossen werden (MOSTBAUER, 2016).

Bei der GC gibt es verschiedene Detektoren, die angewendet werden können:

- Flammenionisationsdetektor (FID)

Der FID dient zur Detektion von organischen Verbindungen. Dabei werden Atome der zu analysierenden Substanz mit Hilfe einer Flamme ionisiert (Entfernung der Ladung). Die Elektronen, die frei werden, werden anschließend aufgezeichnet (CHEMGAROO, 2016).

- Massenspektrometer (MS)

Dabei werden Ionen aus neutralen Atomen erzeugt, die dann mit Hilfe von Magnetfelder nach Masse-Ladungs-Verhältnis getrennt werden (MOSTBAUER, 2016).

- Wärmeleitfähigkeitsdetektor (TCD)

Dieser Detektor misst die Wärmeleitfähigkeit einer Substanz und wandelt diese in ein elektrisches Signal um (CHEMGAROO, 2016).

### Thermogravimetrische Analyse (TGA)

Bei der TGA wird eine Probe auf einer Waage bei konstanter Temperaturerhöhung aufgeheizt. Dabei wird der Masseverlust, die Temperatur und die Wärmeabstrahlung kontinuierlich gemessen (MOSTBAUER, 2016).

### Gel-Permeations-Chromatographie (GPC/SEC)

Bei der SEC werden gelöste Moleküle durch Säulen gepumpt, die mit mikroporösem Material ausgestattet sind, und so nach ihrer Größe getrennt (MALVERN, 2017).

## 2.5 Fallbeispiele

In diesem Teil der Arbeit werden Studien vorgestellt, die sich mit der Pyrolyse von Kunststoff beschäftigt haben. Es sollen unterschiedliche Reaktortypen dargestellt werden. Zusätzlich wird ein Überblick gegeben, welche Messtechniken und -geräte zur Bestimmung des Input- bzw. des Outputmaterials verwendet wurden. Der Detaillierungsgrad der Zusammenfassungen hängt davon ab, wie genau die Methoden und Ergebnisse in den einzelnen Studien angegeben wurden.

### 2.5.1 Kontinuierlicher, rotierender Batchreaktor nach ALSTON et al. (2011)

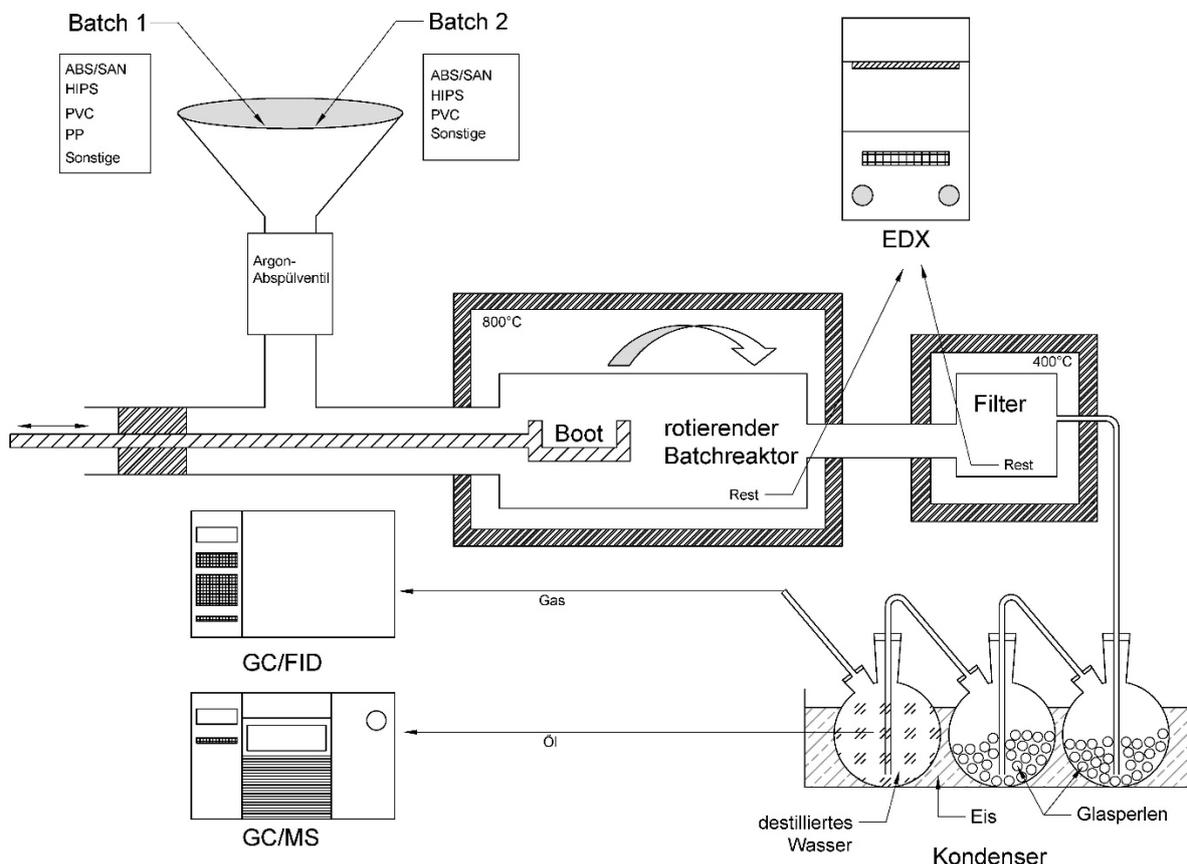


Abbildung 10: Prozessschema nach ALSTON et al., (2011)

ALSTON et al. (2011) beschreiben im Zuge einer Lebenszyklusanalyse von Elektroaltgeräten, wie der Energiegehalt deren Kunststoffe durch Pyrolyse rückgewonnen werden kann.

Elektroaltgeräte bestehen aus 20-25% Kunststoff. Der Großteil kann durch den mittlerweile verbesserten Stand der Technik, wie die Dichtesortierung von

Leichtpolymer (PP, PE) und mittleren Polymeren auf Styrolbasis (ABS, HIPS) recycelt werden. Die schwerere Fraktion der Polymere bleibt zurück, mit hoher Dichte und mit hohem Anteil an bromierten Flammhemmern und Schadstoffen. Aufgrund der komplexen Zusammensetzung und feinen Verteilung unterschiedlicher Polymerarten wird diese Fraktion nicht recycelt. Anstelle der Deponierung, bietet sich die Pyrolyse als Verwertung an (ALSTON et al., 2011).

#### 2.5.1.1 *Batchreaktoren*

In vielen Studien werden vielfach Batchreaktoren verwendet, weil sie einfach im Design und in ihrer Bedienung sind (AGUADO et al., 2006). Allerdings können auch Probleme mechanischer Natur auftreten, welche im Zusammenhang mit der Entfernung der Rückstände aus dem Reaktor stehen.

#### 2.5.1.2 *Prozess*

Für das Experiment wurde das Ausgangsmaterial nach der Zerkleinerung und Dichtesortierung mit Korngrößen zwischen 1 und 10 mm in zwei Batches (Abbildung 11 und Abbildung 12) bereitgestellt (ALSTON et al., 2011).

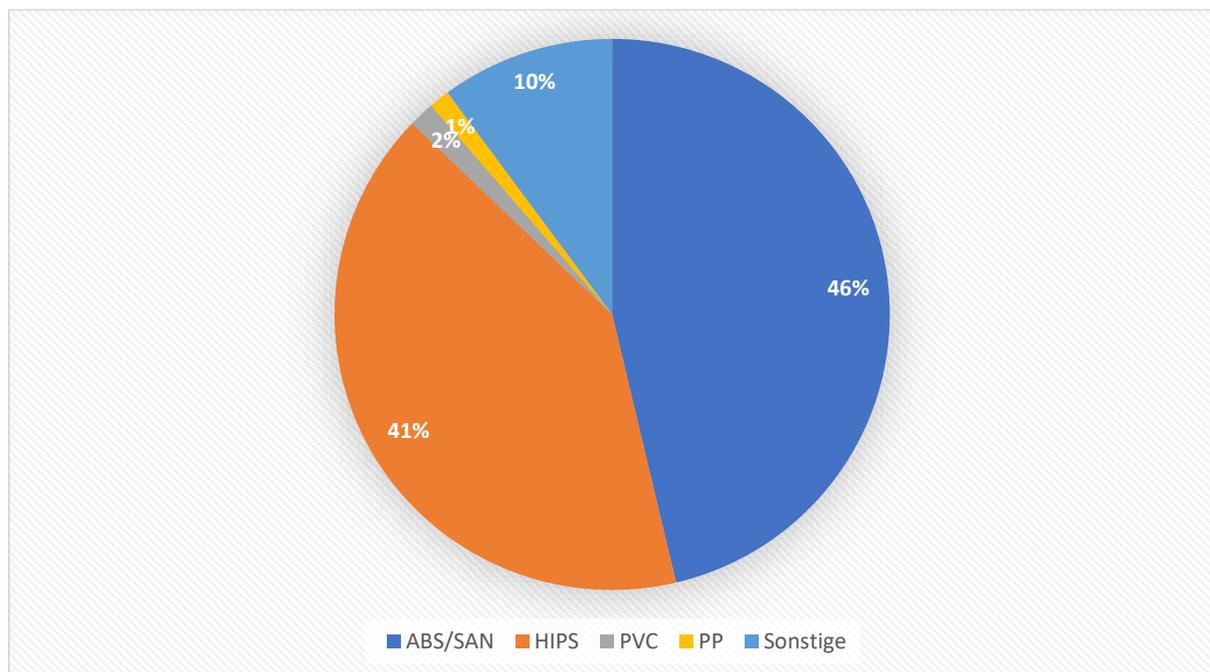


Abbildung 11: Ausgangsmaterial in Batch 1 (ALSTON et al., 2011)

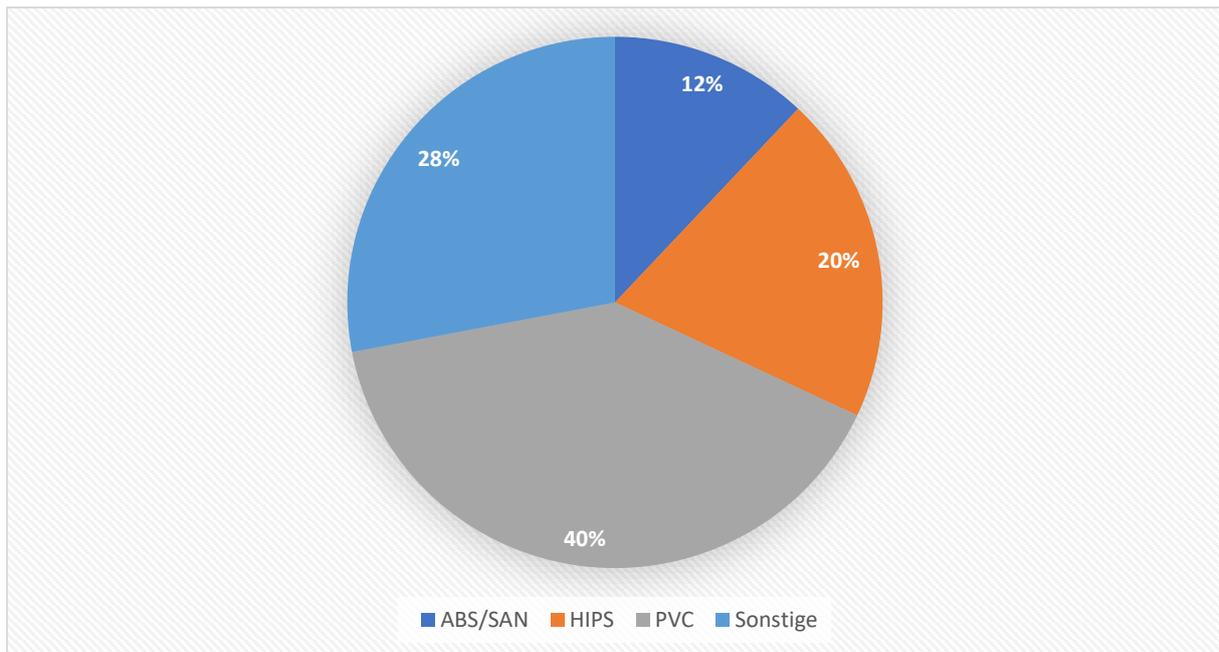


Abbildung 12: Ausgangsmaterial von Batch 2 (ALSTON et al., 2011)

Das Material wurde in einer Mühle auf <4 mm zerkleinert und durch ein Argon-Abspülventil über das Boot in den Pyrolysezylinder eingebracht (Abbildung 10). Der Zylinder drehte sich kontinuierlich, damit das Material so schnell wie möglich auf die gewünschte Temperatur von 800°C gebracht werden konnte. Anschließend gelangte das Pyrolysematerial in den Filter bei 400°C, um Staub und Ruß abzuscheiden. Die flüchtigen Bestandteile wurden in 2 eisgekühlte Flaschen mit Glaskügelchen kondensiert und das nachgelagerte destillierte Wasser löste lösliche Gase, wie HCl, Bromwasserstoff, Blausäure oder Ammoniak. Gasproben wurden nach der Wasserflasche entnommen. Die Ladung in den Pyrolysezylinder wurde mehrfach wiederholt, bis ein stetiger Gasstrom erreicht wurde. Die Verweilzeit des Materials betrug ca. 6 Minuten (ALSTON et al., 2011).

Um Unterschiede zwischen den beiden Batches herauszufinden, wurde ein zufälliges Sample von beiden in eine Salzlösung mit spezifischer Dichte von 1,1 gegeben. Die Dichte wurde so gewählt, dass Polyolefine, ABS und HIPS (ohne Zusätze) schwimmen und die mit bromierten Flammschutzmittel und PVC sinken. 16% von Batch 1 und 60% von Batch 2 sanken. Der Unterschied lässt darauf schließen, dass zwischen den Batches das Recyclingverfahren verfeinert wurde, damit mehr leichte, qualitativ höhere Materialien rückgewonnen werden können (ALSTON et al., 2011).

Die Polymertyp-Analyse wurde mit FTIR durchgeführt und die Elementzusammensetzung des Plastiks mit EDX bestimmt (Abbildung 13).

Die Ergebnisse der Pyrolyse basieren auf vier Versuchen – ein Versuch mit Batch 1 und drei weitere mit Batch 2.

Das Gas wurde in einer Sammelflasche gesammelt. ALSTON et al. (2011) erwarteten sich ein breites Spektrum an Verbindungen, leichte KW-gase, Dämpfe von schwereren KW und Sauerstoff-/Stickstoffhaltige Gase. Um alle Verbindungen abzudecken, wurden mehrere Methoden gewählt: C1-C5 Verbindungen mit Chromatograph mit Flammenionisierungsdetektor (GC/FID) und mit Hilfe der Massenspektrometrie wurde die Menge an Kohlenmonoxid und Vorkommen von Ammoniak geprüft.

Beide Methoden wurden auch für die Überprüfung des Öls verwendet. Der Inhalt der Wasserflasche wurde mittels FTIR zur Ermittlung von  $C\equiv N$  Dreifachbindungen, sowie mit Hilfe der Lösung der Samples in Methanol und Massenspektrometrie untersucht.

#### 2.5.1.3 *Analyse*

Die Analysen von jeweils Gas und Öl hingen stark voneinander ab, da sowohl das permanente als auch das gesammelte Gas Dämpfe vom Öl enthielten. Das Verhältnis der Gas- und Ölzusammensetzung hing zusätzlich von den flüchtigen Bestandteilen im Öl und von der Effektivität der Kondensationsflaschen ab. Durch die Addierung der Menge flüchtiger Bestandteile aus der Gasanalyse mit den Ergebnissen aus der Ölanalyse, konnte die Zusammensetzung der Öle herausgefunden werden.

Die GC/FID Gas-Analyse zeigte auf, dass das Gas zu 99,5 mol% aus Methan, Ethan, Ethen, Propen, Benzol, Toluol und Styrol besteht. Die TD/GC/MS Analyse ergab eine Zusammensetzung von Benzol und Toluol zu 93 mol%. Der Rest setzte sich in beiden Batches aus linearen, zyklischen und aromatischen KW, Alkohole, Säuren, Aldehyde und Nitrile zusammen.

Beide Messungen deuteten darauf hin, dass auch Kohlendioxid und Schwefeldioxid vorkommt, sowie in kleineren Mengen Chlor- und Dichlorbenzol als Halogene. Mit der GC/MS-Analyse konnten ungefähr gleiche molare Mengen an Sauerstoff und Kohlendioxid gemessen werden, jedoch keine Stickoxide. Die hochauflösende Massenspektrometrie zeigte, dass Kohlenmonoxid 70% und Methan 30% der molaren Menge ausmacht; Ammoniak kam nicht vor.

Das kondensierte Öl aus dem Pyrolyseprozess war gelblich-braun mit niedriger Viskosität und klebrigem Teer. Die Ergebnisse der GC/FID und TD/GC/MS der Gasanalyse zeigten, dass Benzol und Toluol vorkommt. Für die GC/MS Analyse

brauchte man daher ein Lösungsmittel, um Benzol und Toluol zu identifizieren. Verwendet wurde Ethanol und unter Einbeziehung, dass bestimmte Bestandteile in Ethanol schwerer löslich sind, wurde eine ungefähre Quantifizierung vorgenommen. Zusätzlich wurden Samples auch in Toluol gelöst, um Informationen über die Bestandteile mit höherem molekularem Gewicht zu erhalten.

Die Bandbreite der Bestandteile war bei beiden Batches gleich – fast alle waren aromatische oder polyaromatische Kohlenwasserstoffe, manche mit angehängten funktionellen Gruppen.

Mit der hochauflösenden MS wurden die stickstoffhaltigen funktionellen Gruppen als Nitril-Gruppen identifiziert, was auf den acrylonitrilen Bestandteil der Ausgangsmaterialien zurückzuführen ist. Nitroverbindungen wurden keine gefunden und die Zusammensetzung des Öls ist ähnlich der von Kohleteer oder Heizöl.

Nach jedem der vier Versuche wurden auch die Reste aus der Pyrolyse und Filter mit EDX untersucht und in Abbildung 13 dargestellt.

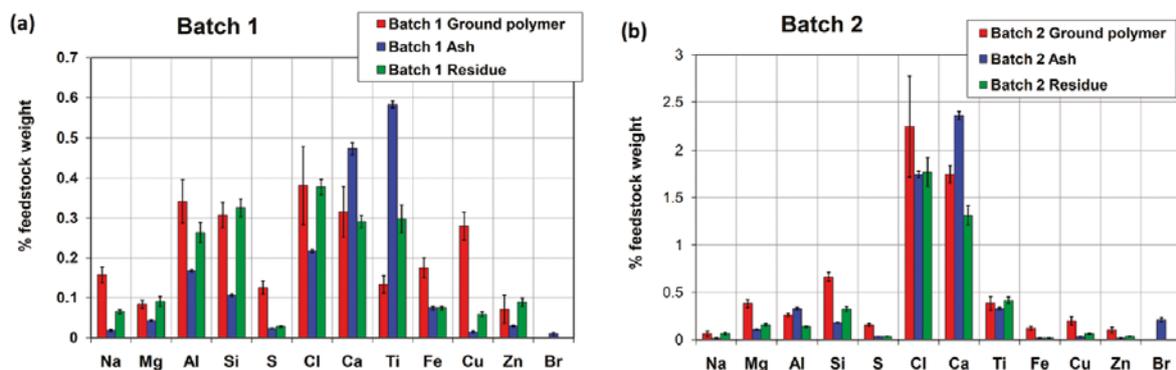


Abbildung 13: EDX-Ergebnisse von Batch 1 und Batch 2 im Vergleich (ALSTON et al., 2011)

In Tabelle 6 sind die gewichteten prozentuellen Werte der Pyrolyseprodukte aufgeschlüsselt. Der gesamte potentielle Treibstoff setzt sich aus den Ölen, Teeren und permanenten Gasen (außer O<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, NO<sub>2</sub> und Nitrile) zusammen. Die Reste wurden nicht mit einbezogen, da sie Metalle und Halogene beinhalten und weiterer Behandlung zugeführt werden müssten.

Batch 2 produzierte deutlich mehr Gas, was auf die Unterschiede der Plastikarten in den Ausgangsmaterialien zurückzuführen ist. Die Struktur von Styrol-Kunststoffen besteht aus aromatischen Ringen, daher ist es unwahrscheinlich, dass diese Materialien unter gegebenen Temperaturen zu Gas cracken, und so zur Ölproduktion beitragen. Die linearen Verbindungen in den Kunststoffen, und ähnlicher Weise auch

das lineare Rückgrat von PVC formen entweder aromatische Ringe oder zerbrechen zu Gas, abhängig von den jeweiligen Prozessbedingungen. Da in Batch 2 mehr PVC vorkommt, besteht eine höhere Wahrscheinlichkeit, dass Gas entsteht.

Tabelle 6: prozentuelle Verteilung der Pyrolyseprodukte (verändert nach: ALSTON et al., 2011)

	<b>Batch 1</b>	<b>Batch 2</b>
<b>Permanente Gase</b>	30,4%	45,5%
Methan	9,6%	17,1%
Kohlenmonoxid	11,7%	21,0%
Ethen	4,6%	4,6%
Kohlendioxid	1,4%	0,7%
Ethan	1,2%	1,2%
<b>Öl und Teer</b>	46,1%	27,8%
Benzol	23,7%	13,3%
Toluol	5,3%	2,6%
3-ringige Aromate	5,2%	2,1%
Naphtalin	3,8%	4,9%
<b>Rückstände</b>	23,5%	26,7%
<b>Potentieller Treibstoff</b>	73,4%	72,0%

Bei dieser Versuchsreihe wurde mehr Gas produziert, als es bei bisherigen anderen Versuchen mit ähnliche Plastikzusammensetzungen der Fall war. Grund dafür ist sehr wahrscheinlich die hohe Pyrolysetemperatur und die kurze Verweilzeit in der Pyrolysekammer.

Durch die Vielfalt der Kunststoffe aus Elektroaltgeräte und die Unterschiede im Pyrolyseprozess war es zu erwarten, dass auch die Öle im Vergleich zu anderen Arbeiten Unterschiede aufweisen. Diese Untersuchungen mit ähnlichen Plastik-Mischungen haben in ihren Analysen hauptsächlich Aromate gefunden, manche mit ersetzten Nitril- und Halogengruppen, meistens mit einem Ring, manche auch mit höheren Phenolen. Bei diesen Versuchen traten polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAH) auf, die, zwei- oder mehr-ringig waren und 30-40 % des Öls ausmachten. Da diese Verbindungen im Ausgangsplastik nicht vorkommen, sind sie

wohl durch die Verweilzeit und Temperatur in der Pyrolysekammer entstanden; aus diesen Gründen wird auch das Fehlen von Phenolen und die signifikante Menge an CO erklärt.

Eines der zentralen Probleme von thermischer Behandlung von Kunststoffen, die Chlor oder Brom enthalten, ist die Korrosion im System, ausgelöst durch Chlorwasserstoff oder Bromwasserstoff. Bei diesen Versuchen blieb das Chlor (aus PVC und in Flammenschutzmittel) größtenteils im Pyrolyserest und hauptsächlich als Kalziumchlorid – das Kalzium dient als Zusatz für PVC und gelangt so in den Prozess. Anteile des Chlors blieben auch im Stahl des Filtergehäuses hängen oder wurden auch in kleinen Teilen im Gas gefunden. Im Wasser wurden nur geringe Mengen Chlor und kein Brom gefunden, die daher als HCl und HBr nicht mit Elementen oder Verbindungen in Pyrolyse und Filter reagierten. Der Weg von Brom konnte nicht richtig verfolgt werden, da es in den Pyrolyseprodukten nicht entdeckt wurde.

Die Kontrolle von Halogenen in der Pyrolyse von Kunststoffen aus Elektroaltgeräten ist von hoher Bedeutung, bei der kommerziellen Nutzung ist daher eine Methode verlangt, die Halogene aus Öl und Rest zu entfernen. Eine Maßnahme könnte zum Beispiel sein, dass Kalk (Kalziumüberschuss) ins Ausgangsmaterial gemischt wird.

## 2.5.2 Pyrex-Batchreaktor nach BELTRAME et al. (1989)

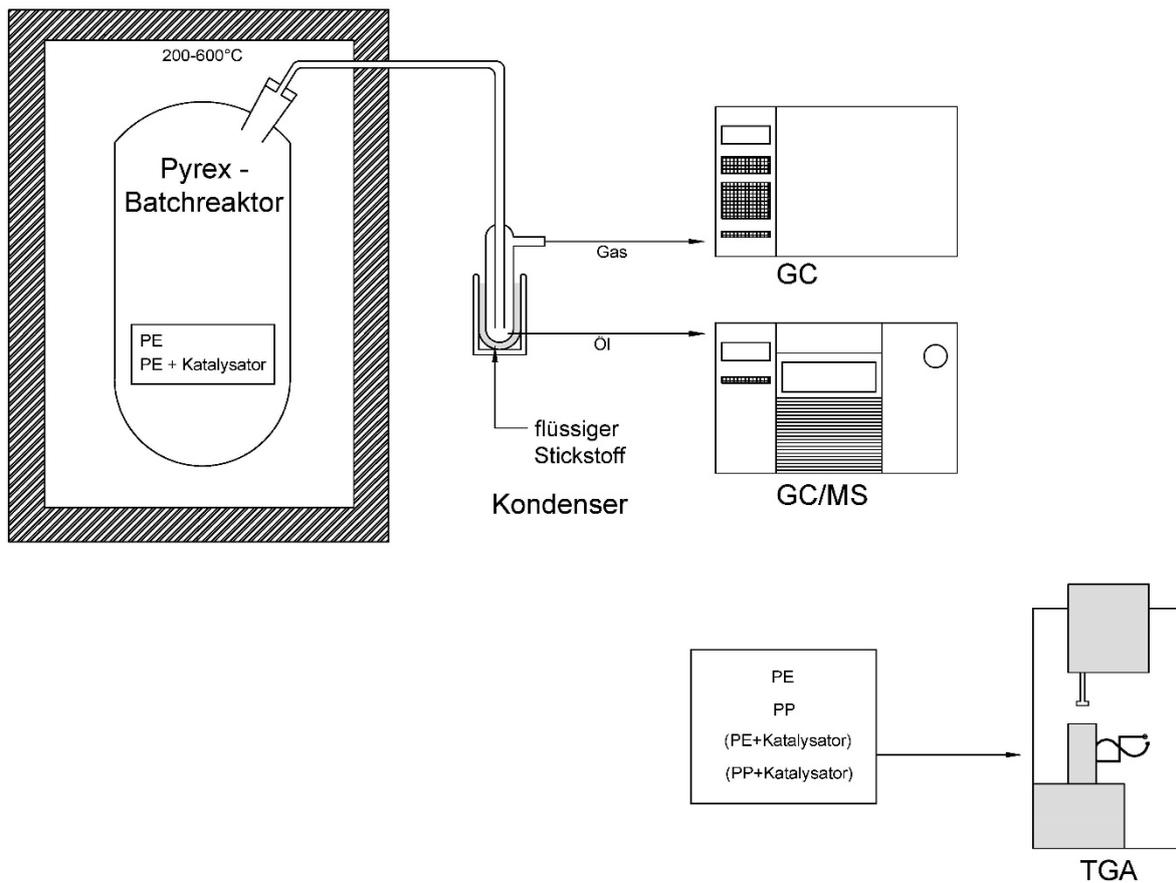


Abbildung 14: Prozessschema nach BELTRAME et al. (1989)

### 2.5.2.1 Prozess

BELTRAME et al. (1989) pyrolysierten in ihrem Versuch PE in Pulverform. In Tabelle 7 sind die verwendeten Katalysatoren ersichtlich, die zum Pulver hinzugemischt wurden.

Tabelle 7: Katalysatoren für Pyrolyse von PE (BELTRAME et al., 1989)

Katalysator	Handelsbezeichnung	Typ
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		Aluminiumoxid für Chromatographie
SiO <sub>2</sub>	SiO <sub>2</sub> F4	Silikagel
ZHY	LZ-Y82	H-Y Siedestein (Zeolith)
ZREY	SK500	Seltene Erden-Y Zeolith
SAHA		Alumosilikat (Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 24·2%)
SALA		Alumosilikat (Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 13·2%)

Die Katalysatoren wurden bei 500°C 24h aktiviert und wieder regeneriert. Die Zerkleinerung von Polymer und Katalysator erfolgte in einer Kugelmühle, die Katalysatorkonzentration im Gemisch betrug 1-15%. Das Material wurde anschließend in den Reaktor gegeben und bei einer Temperatur zwischen 200 und 600°C über einen Zeitraum von 60-150 Minuten pyrolysiert. Das Destillat wurde in einer Falle mit flüssigem Stickstoff gesammelt und entweder mit Gaschromatographie alleine oder mit kombinierter Massenspektrometrie analysiert und die Ergebnisse in Tabelle 8 dargestellt.

Tabelle 8: prozentuelle Verteilung der Erträge der Pyrolyse von PE mit Katalysatoren (BELTRAME et al., 1989)

Katalysator	Gas [%]			Öl [%]			Rückstände [%]		
	200°C	400°C	600°C	200°C	400°C	600°C	200°C	400°C	600°C
<b>Ohne</b>	14	10	6	-	-	29	86	90	65
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>			8			76			16
<b>SiO<sub>2</sub></b>			12			75			13
<b>ZHY</b>	2	9	12	24	91	87	74	-	1
<b>ZREY</b>	3	9	12	14	90	87	83	1	1
<b>SAHA</b>	2	7	9	4	93	91	94	-	-
<b>SALA</b>	2	8	9	6	92	91	91	-	-

#### 2.5.2.2 Analyse

Die Pyrolyse mit den Katalysatoren Aluminiumoxid und Silikagel wurde erst bei 400°C gestartet, daher fehlen die Werte für 200 bzw. 400°C in Tabelle 8.

Auffallend sind auch die hohen Rückstände bei der thermischen und katalytischen Pyrolyse mit Aluminiumoxid und Silikagel, auch bei 600°C – dennoch sind die Erträge mit Katalysator bei dieser Temperatur um einiges höher (84-87%) als beim thermischen Vorgang (35%) (BELTRAME et al., 1989).

Eine Erhöhung der Temperatur von 400 auf 600°C erzielte keine Verbesserung der Öl-Erträge. Es gab dafür eine Verschiebung zu höheren Gas-Erträgen. Es ist auch interessant, dass bei einer Temperatur von 200°C die Zeolith-Katalysatoren einen höheren Ertrag ergeben, als die Alumosilikate.

In dieser Studie konnte auch gezeigt werden, dass die Katalysatoren (Zeolith) leicht zu regenerieren sind, und die Erträge sich dabei nicht ändern.

BELTRAME et al (1989) untersuchten auch, welchen Einfluss der Katalysator und Temperatur auf die Reaktion haben. Kinetische Experimente mit PE bei 600°C und mit PE+Katalysator (ZREY) bei 400 und 600°C wurden durchgeführt (Abbildung 15). Durch die Zugabe vom Katalysator kann die Pyrolyse bei 600°C stark verbessert werden und führt innerhalb von 5 Minuten zu einer 95 prozentigen Umwandlung von PE zu Gas und Öl im Vergleich zu einer 10 prozentigen Umwandlung ohne Katalysator.

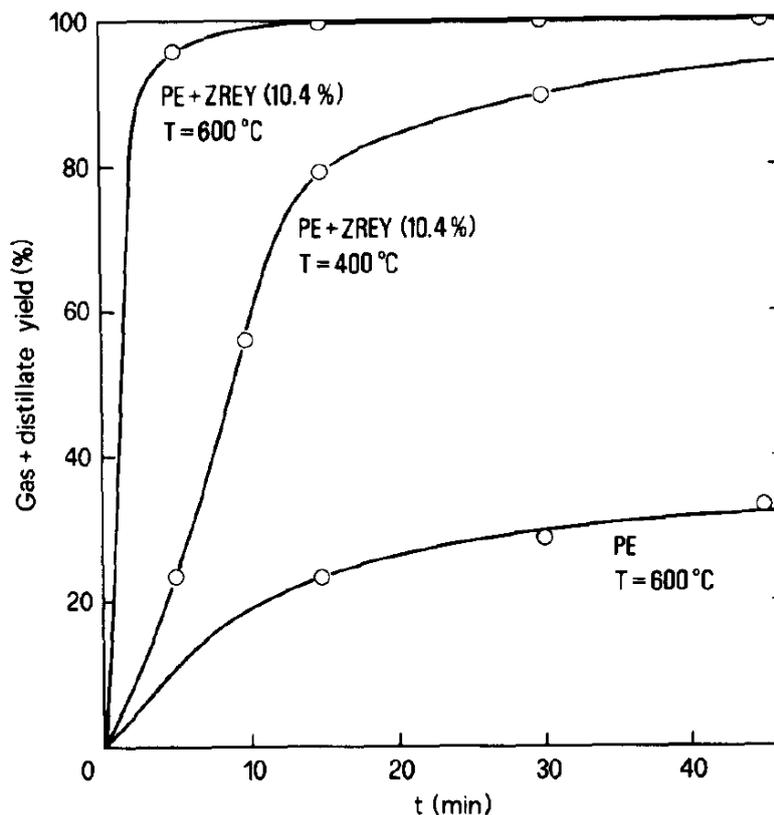


Abbildung 15: Umwandlung von PE (+Katalysator) über Zeit und bei unterschiedlichen Temperaturen (BELTRAME et al., 1989)

Durch die Gaschromatographie konnte festgestellt werden, dass die thermische Degradation eine breite Palette an Produkten mit C-Atomnummern (C<sub>5</sub>-C<sub>26</sub>) hervorbrachte. Die Signale können in Alkane, Alkene, und Diene unterteilt werden, wobei Alkene den größten Anteil ausmachen. Die katalytische Degradation führte zu Produkten von mehr als 50% der C<sub>5</sub>-C<sub>9</sub> Fraktion (Abbildung 16).

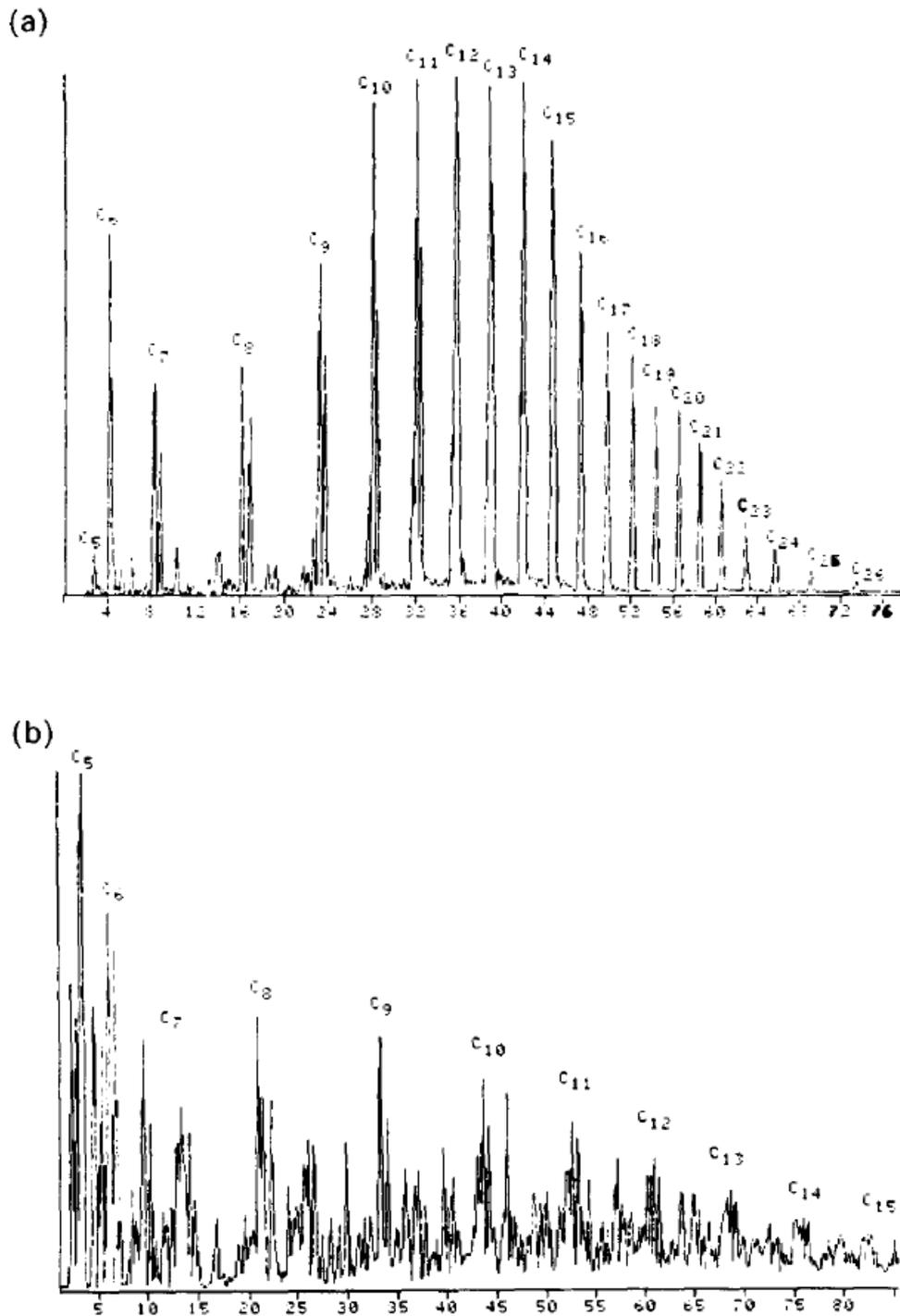


Abbildung 16: Produktverteilung im Destillat der PE-Pyrolyse ohne (a) und mit (b) ZREY-Katalysator (BELTRAME et al., 1989)

Mit einer TGA wurde auch untersucht, welchen Einfluss Katalysatoren auf die Degradation von PE haben. Auch wenn die Ergebnisse der TGA aufgrund der unterschiedlichen Gewichte der Proben nicht identisch mit denen des praktischen Prozesses vergleichbar sind, ergibt der Vergleich doch brauchbare Ergebnisse

(BELTRAME et al., 1989). Es wurde der Gewichtsverlust von PE mit und ohne Katalysator in Abhängigkeit der Temperatur (bis 600°C) gemessen.

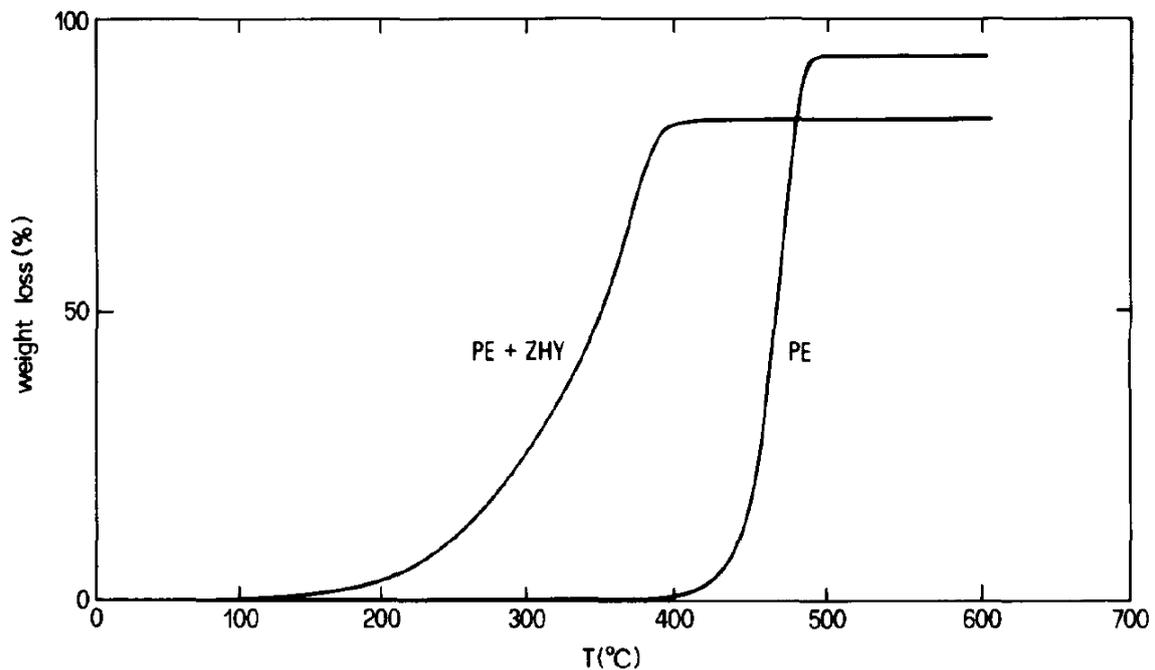


Abbildung 17: TGA der Degradation von PE (+Katalysator) (BELTRAME et al., 1989)

Wie in Abbildung 17 ersichtlich, tritt der Zeitpunkt der maximalen Gewichtsverlustrate bei PE+ZHY bereits bei 380°C ein, auch beginnt der Prozess viel früher. BELTRAME et al (1989) kommen daher zum Schluss, dass Katalysatoren den Pyrolyseprozess von PE eindeutig verbessern.

### 2.5.3 Konischer Strahlschichtreaktor nach ELORDI et al. (2008)

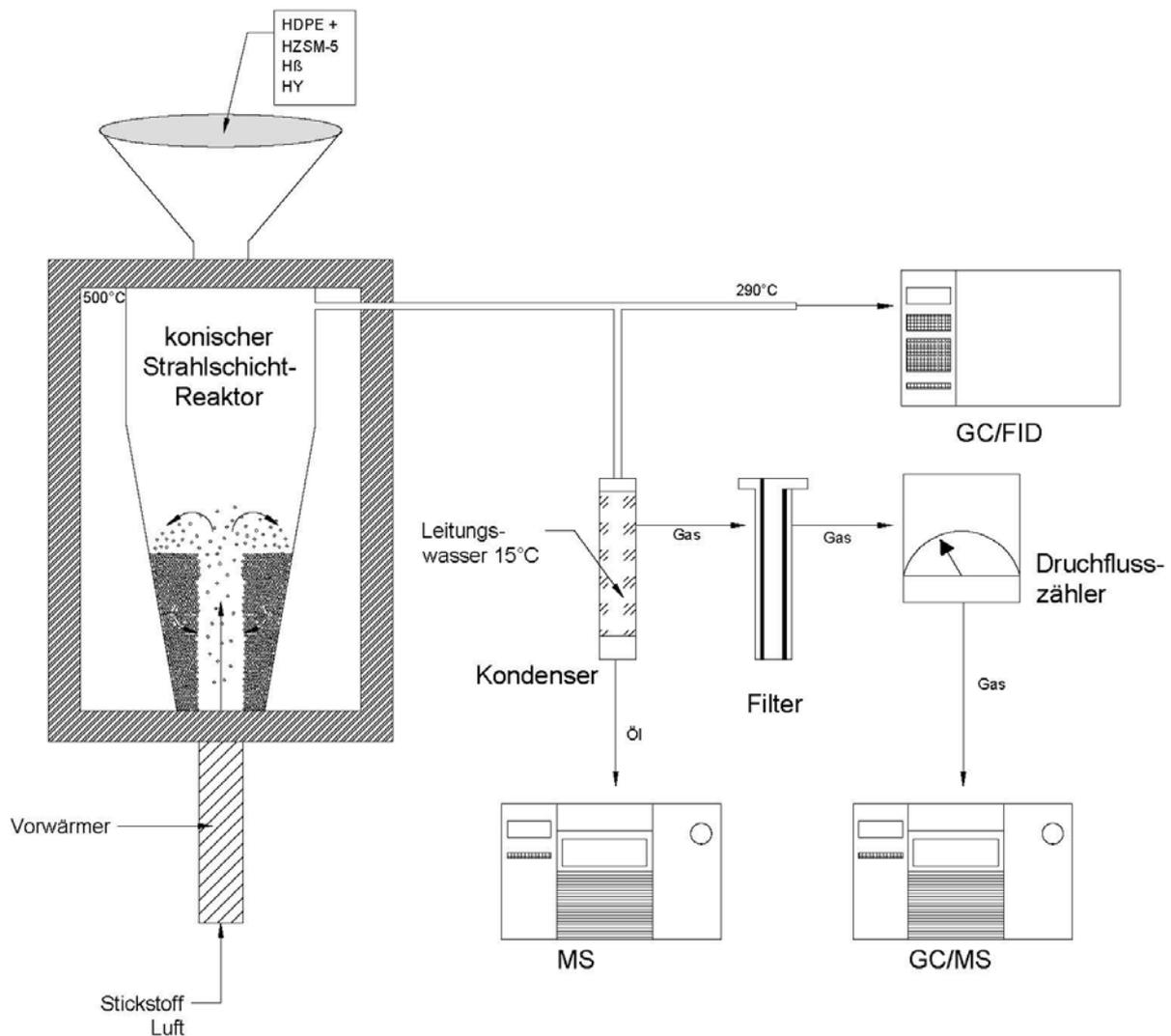


Abbildung 18: Prozessschema nach ELORDI et al. (2008)

#### 2.5.3.1 Konischer Strahlschichtreaktor

ELORDI et al (2008) sehen die Pyrolyse als Upgrading-Tool für Plastikabfall. Durch den Einsatz von Katalysatoren (Tabelle 9) kann das Output-Verhältnis verändert und die Selektivität für den volatilen Anteil erhöht werden. Letzteres ist von großer Bedeutung, wenn Diesel, Benzin oder C<sub>2</sub>- bis C<sub>4</sub>-Olefine als Ziel festliegen. Zusätzlich verringern Katalysatoren die nötige Temperatur für die Pyrolyse – der hohe Energieinput ist ein Grund dafür, dass dieses Verfahren wenig kommerzielle Anwendung findet.

Tabelle 9: Eigenschaften der verwendeten Katalysatoren (ELORDI et al., 2008)

Katalysator	Handelsbezeichnung	SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Spezifische Oberfläche [m <sup>2</sup> /g]
HZSM-5	CBV3024E	30	182
Hß	CP811E-75	75	231
HY	CBV600	5,2	221

Für einen kontinuierlichen Pyrolyseprozess ergeben sich mit Wirbelschichtreaktoren die meisten Möglichkeiten, Plastikabfall aufzuwerten. Speziell der konische Strahlschichtreaktor (conical spouted bed reactor CSBR) ist vor allem durch die niedrigere Bettabgrenzung und Reibung interessant. In vorherigen Studien wurde bewiesen, dass sich der CSBR für die Wachsherstellung, Spirit-ähnlichen KWs und Monomere gut eignet. Das liegt am soliden Strömungsverlauf, am hohen Wärmetransfer zwischen den Phasen und an den geringeren Problemen der Defluidisierung, wenn klebrige Feststoffe verwendet werden. Defluidisierung findet statt, da sich feste Partikel (z.B. Sand) anhäufen und vom geschmolzenen Plastik ummantelt werden und daher ein Problem in Nassbettreaktoren darstellt. Im CSBR schmelzen die Polyolefine im Reaktor und ummanteln durch ihre kreisförmigen Bewegungen die Sand- und Katalysatorpartikel gleichmäßig. Die starke Strömung und der Strahl sorgen dafür, dass keine Agglomerate entstehen. Auch kann die Verweilzeit von Gas flexibel gestalten werden – bis auf 20 ms reduziert – somit wird die Entstehung von Polyaromaten minimiert. Auch die geringere Reibung der Katalysatorpartikel sind ein weiterer Vorteil des CSBR, da keine Verteilerplatte vorhanden ist. Auch das einfache Design und der größere Durchsatz (weil weniger Feststoffe (Sand) für die Verbesserung der Fluidisierung gebraucht wird) des Reaktors im Vergleich zum Nassbettreaktor ist hervorzuheben.

#### 2.5.3.2 Prozess

Die Gesamthöhe des Reaktors beträgt 340 mm, davon macht der konische Teil 205mm aus. Der maximale Durchsatz kann bis zu einem Kilogramm pro Stunde betragen.

Die kontinuierliche Feststoffbeschickung besteht aus dem Trichter, einem Hohlkugelventil, einem Einlassschlauch, der mit Leitungswasser gekühlt wird und einer Stütze. Das System wird pneumatisch betrieben. Unter dem Reaktor befindet sich eine

Kartusche, die einen Heizelement enthält. Der erhitzt den Stickstoff auf Reaktionstemperatur, welche mit einem Thermoelement gemessen wird. Ein zusätzlicher Widerstand befindet sich in den Wänden des konischen Reaktors. Der Reaktor als Ganzes ist isoliert, um Energieverlust vorzubeugen.

Im ersten Schritt füllt das Polymer (HDPE) das Hohlkugelventil, dieses wird rotiert und durch einen stetigen Stickstofffluss in den Reaktor eingebracht. Das Bett besteht aus 30g Katalysator und 1 g/min HDPE. Das Material wurde bei 500°C pyrolysiert. Die Kondensation wurde anschließend mit Leitungswasser mit 15°C durchgeführt (Abbildung 18).

### 2.5.3.3 Analyse

Die Analyse der Produkte wurde zum einen mit Gaschromatographie mit Flammenionisationsdetektor und zum anderen – für nicht kondensierbare Gase – mit einem GC/MS durchgeführt. Die kondensierten Produkte wurden mit einem Massenspektrometer analysiert.

Die Produktströme setzen sich aus folgenden Gruppen zusammen:

- Leichte Olefine: C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> (im Gas)
- Leichte Alkane: <C<sub>4</sub> (im Gas)
- Nicht aromatische C<sub>5</sub>-C<sub>11</sub> Bestandteile (in flüssiger Fraktion)
- Einfach-Ring-Aromate und C<sub>11+</sub> KWs (in flüssiger Fraktion)
- Wachs
- Koks

Unter gegebenen Konditionen wurde das gesamte HDPE umgewandelt. Diese gesamtheitliche Umwandlung setzt sich aus thermischem und katalytischem Cracking zusammen, welche sich ergänzen und folgende Schritte beinhalten:

- i. Thermisches Cracken der HDPE-Zufuhr, welches die Katalysatorpartikel ummantelt und in den Makro- und Mesoporen zu kleineren Ketten zerbricht. Diese Ketten sind die Wachse, welche das vorherrschende Produkt bei thermischem Cracken auf Sand-Basis darstellen.
- ii. Katalytisches Cracken, um hauptsächlich Olefine und Paraffine aus den Wachsen zu erhalten.
- iii. Sekundärreaktionen von Isomerisierung, Wasserstofftransfer, Oligomerisierung und Aromatisierung.

Die Kombination aus thermalen und katalytischen Cracken ist dem Cracken von Polyolefinen, die mit Katalysatoren in einer Wirbelschicht in Vakuumgas gelöst werden, ähnlich. Monomolekulares Cracken findet hauptsächlich in den HZSM-5 Zeolith-Kanälen statt, Bimolekulares Cracken und Wasserstofftransfer dagegen in den HY Zeolithen, aufgrund deren größeren Mikroporen. Durch HZSM-5 Katalysatoren entstehen gasförmige Olefine und der Prozess stört die Bildung von Vorläuferreaktionen von Koks. Die HY Katalysatoren bilden mehr Paraffine und die Koksbildung wird begünstigt. H $\beta$ -Zeolithe besitzen eine mittlere Säurestärke und Porengröße, reihen sich demnach zwischen die anderen zwei Katalysatoren.

Unter den verschiedenen Katalysatoren ergaben sich folgende Produktaufschlüsselungen:

Tabelle 10: Ertragsaufschlüsselung der Pyrolyse mit HZSM-5 (nach ELORDI et al., 2008)

HZSM-5				Aggregatzustand
Leichte Olefine	58%	Propylen	28%	Gas
		Buten	20%	Gas
		Ethylen	10%	Gas
Leichte Alkane Einfach-Ring- Aromate	8-20%	Methan	Unter der Nachweisgrenze	Gas
		Ethan	Unter der Nachweisgrenze	Gas
		Propan	7%	Gas
		Butan	7%	Gas
		Toluol	4,5%	Flüssig
		Xylol	4,5%	Flüssig
		Benzol	1%	Flüssig
		Aromate C <sub>9+</sub>	1%	Flüssig
Aromate C <sub>10+11</sub>	0,3%	Flüssig		
Aromat-freie Verbindungen C <sub>5-11</sub>	15- 20%			Flüssig
C <sub>11+</sub> -Verbindungen und Wachs	<2%			Flüssig/Fest

Koks	<1,9%			Fest
------	-------	--	--	------

Tabelle 11: Ertragsaufschlüsselung der Pyrolyse mit Hß (nach ELORDI et al., 2008)

Hß				Aggregatzustand
Leichte Olefine	25%	Propylen	7%	Gas
		Buten	17-25%	Gas
		Ethylen	2%	Gas
Leichte Alkane	4%	Methan	Unter der Nachweisgrenze	Gas
		Ethan	Unter der Nachweisgrenze	Gas
		Propan	1%	Gas
		Butan	2%	Gas
Einfach-Ring-Aromate	5%			Flüssig
Aromat-freie Verbindungen C <sub>5-11</sub>	40%			Flüssig
C <sub>11+</sub> -Verbindungen	3%			Flüssig
Wachs	4,5-23%			Fest
Koks	5%			Fest

Tabelle 12: Ertragsaufschlüsselung der Pyrolyse mit HY (nach ELORDI et al., 2008)

HY				Aggregatzustand
Leichte Olefine	27-19%	Propylen	8%	Gas
		Buten	16%	Gas
		Ethylen	2%	Gas
Leichte Alkane	9-13%	Methan	Unter der Nachweisgrenze	Gas
		Ethan	0,2%	Gas
		Propan	1%	Gas
		Butan	6-1,5%	Gas

Einfach-Ring-Aromate	4,5-9	Toluol	1,5%	Flüssig
		Xylol	1,8%	Flüssig
		Benzol	0,4%	Flüssig
		Aromate C <sub>9+</sub>	5%	Flüssig
		Aromate C <sub>10+11</sub>	1,9%	Flüssig
Aromat-freie Verbindungen C <sub>5-11</sub>	47-40%			Flüssig
C <sub>11+</sub> -Verbindungen und Wachs	1-23%			Flüssig/Fest
Koks	4,7%			Fest

Tabelle 13 zeigt die Erträge, welche nach Aggregatzustand und Katalysator geordnet sind. Die Werte wurden durch Berechnung des Durchschnittswertes aus den Ergebnissen der obigen Tabellen ermittelt.

*Tabelle 13: Durchschnittswerte der Produktaufschlüsselung der Pyrolyse mit verschiedenen Katalysatoren (eigene Darstellung)*

	HZSM-5	Hß	HY
Gas	72	29	34
Öl	25	48	55,7
Rückstände	3	23	10,3

Die Ergebnisse der Versuche mit HZSM-5 und HY sind passend zu vorherigen Papers, in denen kinetischen Studien im Batch-Verfahren durchgeführt wurden. Diese Versuche verwendeten allerdings 100g Katalysatoren im Reaktor und eine höhere Stickstoff-Flussrate (29,3 NL/min) bei Raumtemperatur. Der Hauptunterschied ist, dass der Anteil an aromatischen Bestandteilen bei HY-Katalysatoren in Batchreaktoren höher ist (24,1% vs. 14,0%).

ELORDI et al. (2008) konkludieren, dass Katalysatoren einen großen Einfluss auf die Produktaufschlüsselung haben und dass ein direkter Vergleich mit einem

Nassbettreaktor herzustellen schwer ist. Sie konnten die Vorteile des konischen Strahlschichtreaktors bestätigen: Vermeidung der Bett-Defluidisierung, höheres Durchsatzvermögen der Reaktor-Volumeneinheit und weniger Output von sekundären Reaktionsprodukten. Diese Vorteile wirken sich positiv auf die Produktzusammensetzung aus.

Was die Unterschiede der Katalysatoren betrifft, werden diese stark von der Säurestärke und Porengröße bestimmt. Zusammenhang besteht zwischen Porengröße und Ertrag an leichten Olefinen: Je kleiner die Porengröße (HZSM-5), desto mehr Ertrag und je größer die Porengröße, desto schwerer die Fraktion.

Beeinflusst wird aber auch die Produktverteilung: Durch den Einsatz von einem Katalysator auf Zeolith-Basis und größeren Poren, erhält man mehr Buten- und C<sub>11+</sub>-Ertrag, Propylen und Ethylen als bei Katalysatoren mit kleineren Poren. HY und H $\beta$  zeigen einen ähnlichen Trend zur Deaktivierung auf – Indikator ist hier wieder die Porengröße und die gleiche Größenordnung der Koks- und Wachswerte. Wobei bei HZSM-5 die Koks-Ablagerung viel niedriger und das Wachsaufkommen insignifikant ist.

Leichte Alkane und Einfach-Ring-Aromate haben ähnliche Trends für einen bestimmten Katalysator. Daher kann festgestellt werden, dass zusätzlich zur Porengröße auch die Säurestärke und Gesamtsäuregehalt den Ertrag beeinflussen. Der Ertrag an Einfach-Ring-Aromaten steigt mit steigender Säurestärke – HZSM-5>HY>H $\beta$ . Der Ertrag an leichten Alkanen bei HY und H $\beta$  ist in etwa gleich, bei HZSM-5 höher.

## 2.5.4 Wirbelschichtreaktor nach LIN et al. (2013)

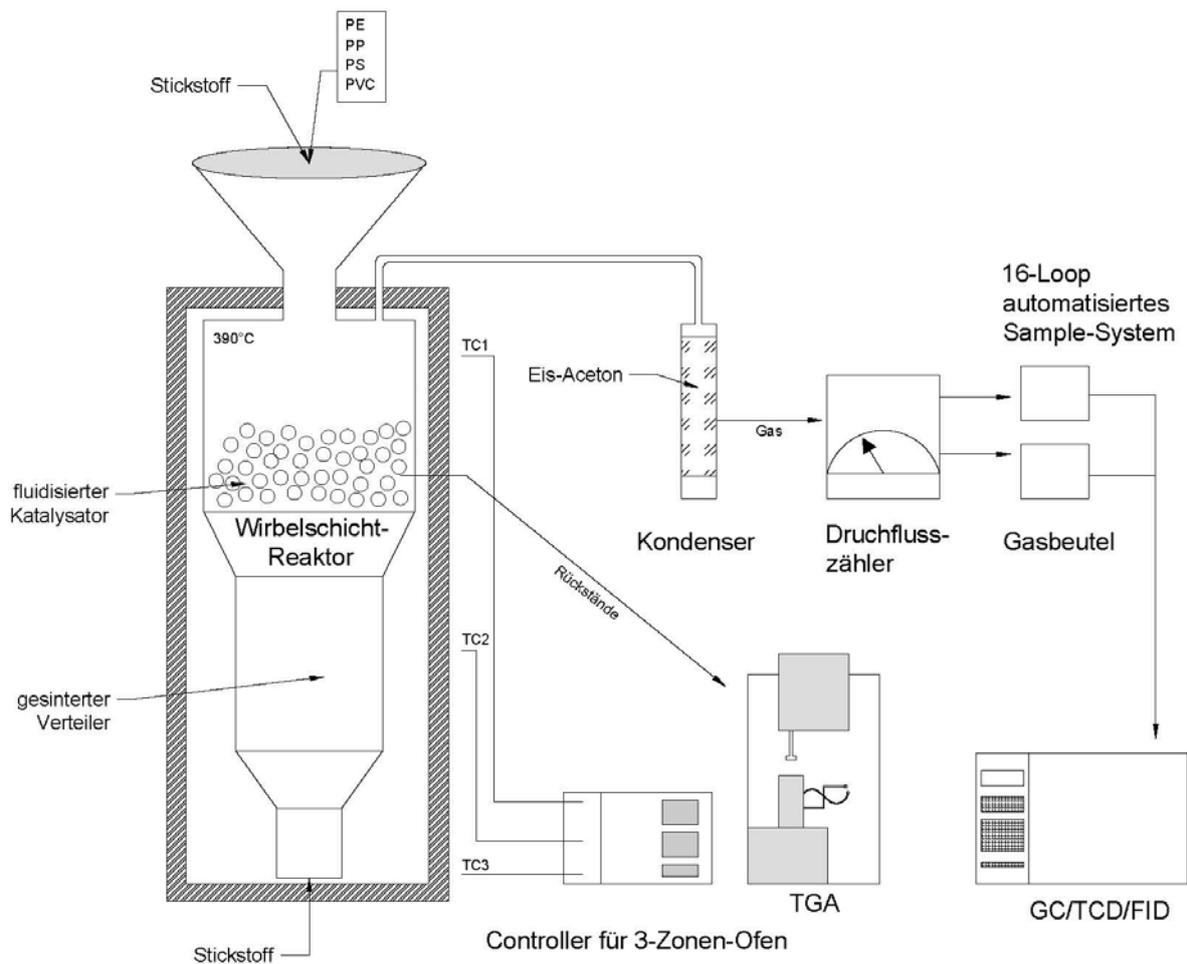


Abbildung 19: Prozessschema nach LIN et al. (2013)

### 2.5.4.1 Reaktor

Neben den Batchreaktoren sind Wirbelschichtreaktoren die am zweithäufigsten verwendeten Reaktoren zur Pyrolyse von Kunststoffen (BUEKENS, 2006). Bei einer Wirbelschicht handelt es sich um einen Vorgang, bei dem festes Bettmaterial, Sand oder Katalysatorpartikel, durch einen Gasfluss in einen flüssigähnlichen Zustand durch Suspension gebracht wird (ARENA et al., 2006). Dabei werden die Polymere auf die Oberflächen von Sand- oder Katalysatorpartikel verteilt, was den Stoff- und Wärmetransfer um vielfaches erleichtert (BUEKENS, 2006) und die Reaktoren für die schnelle Pyrolyse geeignet macht (JUNG et al., 2006).

Beim Reaktordesign und Betrieb spielt die Fluidodynamik eine wichtige Rolle, da physikalische und chemische Prozesse die Qualität der Fluidisierung beeinflussen: Der Stoff- und Wärmetransfer, die Mischung von Gasen und Feststoffen, radiale und

axiale Temperaturprofile sowie die ideale Verweilzeit der Gase und Feststoffe (ARENA et al., 2006).

Hoher Wärmeübergang, kurze Verweilzeiten im Reaktor und schnelle Abkühlung der Pyrolyseprodukte werden in der Literatur als gute Bedingungen für die Erzeugung von Ölen und Wachsen angesehen, welche in Wirbelschichtreaktoren gut umsetzbar sind. Durch eine schnelle Kondensation der Pyrolyseprodukte werden die Polymere hauptsächlich in Öle umgewandelt, bevor weitere Reaktionen die Öle und Wachse thermisch cracken und Kohle und Gase entstehen lassen (WILLIAMS, 2006).

Vorteile:

- Schnelles und gutes Durchmischen der Feststoffe, was zu konstanten Temperaturbedingungen im Reaktorbett führt und den Prozess einfach kontrollieren lässt (ARENA et al., 2006).
- Der Temperaturbereich ist generell niedriger als bei anderen Gas-Feststoff-Reaktoren (ARENA et al., 2006).
- Hoher Wärme- und Stofftransfer zwischen Partikel und Gas (ARENA et al., 2006).
- Durch die hohe Prozessflexibilität können Fluidisierungsmittel, Temperaturen, Verweilzeiten und die Verwendung von Katalysatoren variiert werden (ARENA et al., 2006).
- Es besteht die Möglichkeit der kontinuierlichen Dosierung des Katalysators und die ständige Beseitigung der Kohle (SCHEIRS, 2006).
- Niedrige Erhaltungskosten und -zeiten, da sich keine beweglichen Teile im heißen Reaktor befinden und durch die dort herrschenden niedrigeren Temperaturen. Dadurch lässt sich die Größenordnung des Reaktors flexibel gestalten. (ARENA et al., 2006)

Nachteile:

- Brüchige Feststoffe (Sand, Katalysatoren) werden pulverisiert und mit dem Gas transportiert (ARENA et al., 2006).
- Bei thermischer Pyrolyse stellt die Klebrigkeit der Sandpartikel, welche mit geschmolzenem Plastik ummantelt werden, ein Problem dar (Defluidisierung) (SCHEIRS, 2006).

- Die schnelle Durchmischung der Feststoffe führt zu unterschiedlich langen Verweilzeiten der einzelnen Partikel, was sich negativ auf die Performance bei kontinuierlichen Prozessen auswirkt, da die vollständig umgewandelten Partikel unausweichlich mit unvollständig umgewandelten entfernt werden (ARENA et al., 2006)
- Abnutzung der Röhren und Schläuche durch Abrieb des Sandes (ARENA et al., 2006)
- Koks, Metallteile und anorganische Materialien bleiben im Sandbett zurück, welches ausgetauscht und aufbereitet werden muss (MARTENS und GOLDMANN, 2016).

#### 2.5.4.2 Prozess

Die Kunststoffmischung, die als Input verwendet wurde, stammt aus dem Abfallstrom von Südtaiwan. Die Zusammensetzung ist in Abbildung 20 ersichtlich. Die Polymere wurden auf eine Korngröße von 0,075 bis 0,25mm gemahlen.

Damit die Temperatur der Pyrolyse gesenkt werden kann und die Degradation schneller abläuft, wurden Katalysatoren (Tabelle 14) beigefügt. Sie wurden gemahlen und gesiebt, damit eine Korngröße von 0,075 – 0,180mm erreicht wurde. Beim Katalysator FCC-R1 handelt es sich um einen recycelten Katalysator, der für katalytisches Spalten (FCC) geeignet ist und beim FCC-S1 um einen verbrauchten Katalysator, der nicht regeneriert wurde.

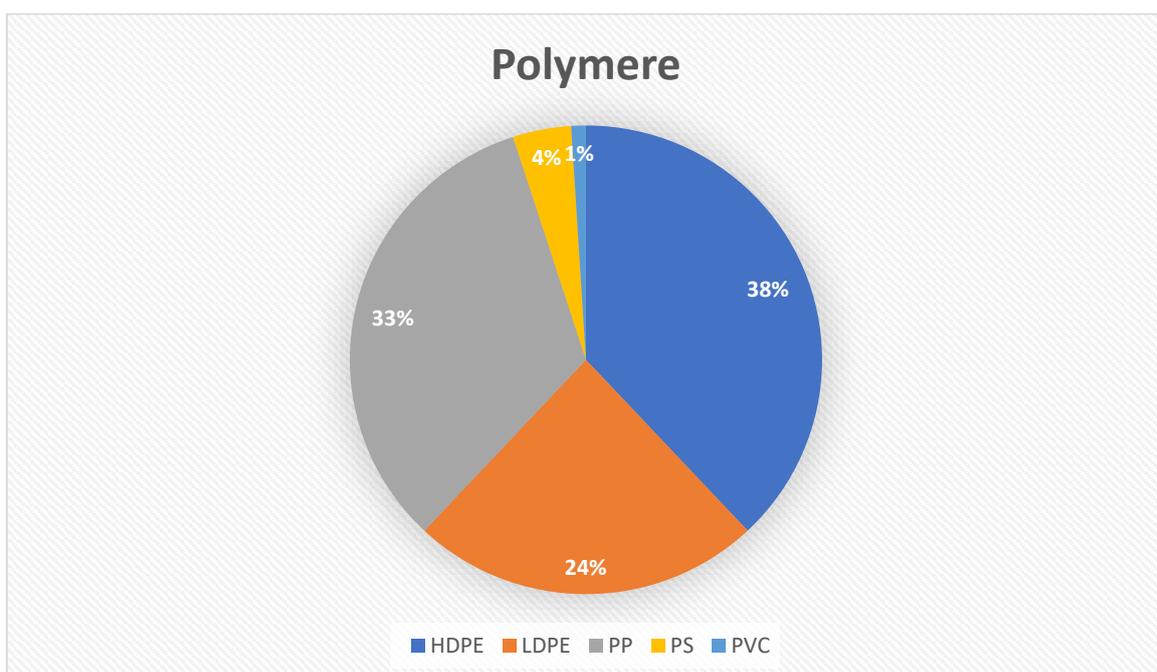


Abbildung 20: Zusammensetzung des Polymerinputs (LIN et al., 2013)

Tabelle 14: verwendete Katalysatoren nach LIN et al. (2013)

Katalysator	Spezifische Oberfläche [m <sup>2</sup> ]	Typ
FCC-R1/FCC-S1	147	Equilibrium Katalysatoren
HUSY	472	Ultrastabilisierter Y-Zeolith
ZSM-5	375	ZSM-5 Zeolith
SAHA	268	Amorphes Alumosilikat

Diese Katalysatoren wurden dann zu CAT-C1, CAT-C2 und CAT-C3 mit jeweils einem 10%igem Anteil an Binde- und Verdünnungsmittel vermischt (Tabelle 15).

Tabelle 15: Anteile der verschiedenen Katalysatormischungen (LIN et al., 2013)

Katalysator	CAT-C1	CAT-C2	CAT-C3
FCC-R1	45%	45%	45%
HUSY		45%	
ZSM-5	45%		
SAHA			45%

Um den Reaktor auf 390°C zu heizen, verwendeten LIN et al. (2013) einen drei-Zonen-Wärmeofen mit digitalem Controller, mit dem die obere, mittlere und untere Zone mit Thermoelementen (TC1-3) gemessen wurden (Abbildung 19). Somit konnte die Temperatur des vorgeheizten Stickstoffs unter dem Verteiler, sowie die Katalysatorpartikel in der Reaktoreinheit in einem Bereich von  $\pm 1^\circ\text{C}$  genau geregelt werden. Das Zufuhrsystem wurde so konzipiert, dass es weder zu Verstopfung durch geschmolzenem Polymer noch zu einem Lufteintrag kommen kann. Die Polymerpartikel wurden am Kopf des Reaktors mit Stickstoff gespült und in das Sandbett fallen gelassen.

Die flüchtigen Bestandteile wurden durch einen Glasfaserfilter geleitet, damit die Katalysatorfeinteile aufgefangen werden konnten, folgend von einem Eis-Aceton-Kondensator. Anschließend wurde das Gas über ein drei-Wege-Ventil in einen Gasprobenbeutel und in ein automatisiertes Prüfventilsystem mit 16 Schleifen geschickt.

### 2.5.4.3 Analyse

Das Gas wurde durch Gaschromatographie analysiert. Die festen Rückstände, die auf den Katalysatoren zurückblieben, beinhalteten nichtflüchtige Bestandteile und Koks, welche mit einer Thermogravimetrischen Analyse untersucht wurden.

Tabelle 16: prozentuelle Aufteilung der Produkte der Pyrolyse nach LIN et al. (2013)

	<b>CAT-R1</b>	<b>CAT-S1</b>	<b>CAT-C1</b>	<b>CAT-C2</b>	<b>CAT-C3</b>
<b>Gas</b>	82,7	15,4	87,1	85,5	84,2
<b>Öl</b>	5,3	1,6	4,9	3,5	5,8
<b>Rückstände</b>	11,5	82,5	7,8	10,6	10,4
<b>HCl</b>	0,5	0,5	0,2	0,4	0,3
<b>C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub></b>	23,8	7,8	51,4	32,2	27,5
<b>C<sub>5</sub>-C<sub>9</sub></b>	53,9	5,7	30,7	49,3	52,0

Wie in der Tabelle 16 ersichtlich, ist der Großteil der Erträge aus der Pyrolyse gasförmig. Die höchsten Werte wurden durch den Katalysator auf Zeolith-Basis (CAT-C1/C2) erzielt. Am meisten Rückstände (82,5%) blieben bei der Verwendung des verbrauchten Katalysators CAT-S1. Auch fiel die Umwandlung zu Gas mit 15,4% relativ gering aus, wenn man sie mit der 82,7%igen Umwandlungsrate des regenerierten CAT-R1 vergleicht.

Die Unterschiede der Katalysatoren zeichnen sich auch durch die Produktion der gasförmigen C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> Kohlenwasserstoffe aus. Während CAT-C1 mit 51,4% die mit Abstand höchsten Erträge erzielt, CAT-R1 und CAT-C3 ähnliche Werte aufweisen, liegt auch hier CAT-S1 weit zurück.

Durch den Anteil an PVC im Ausgangsmaterial, konnte bei allen Durchgängen ein Salzsäureanteil von 0,2-0,5% nachgewiesen werden.

## 2.5.5 Horizontaler, kontinuierlicher Röhrenreaktor nach MISKOLCZI et al. (2009)

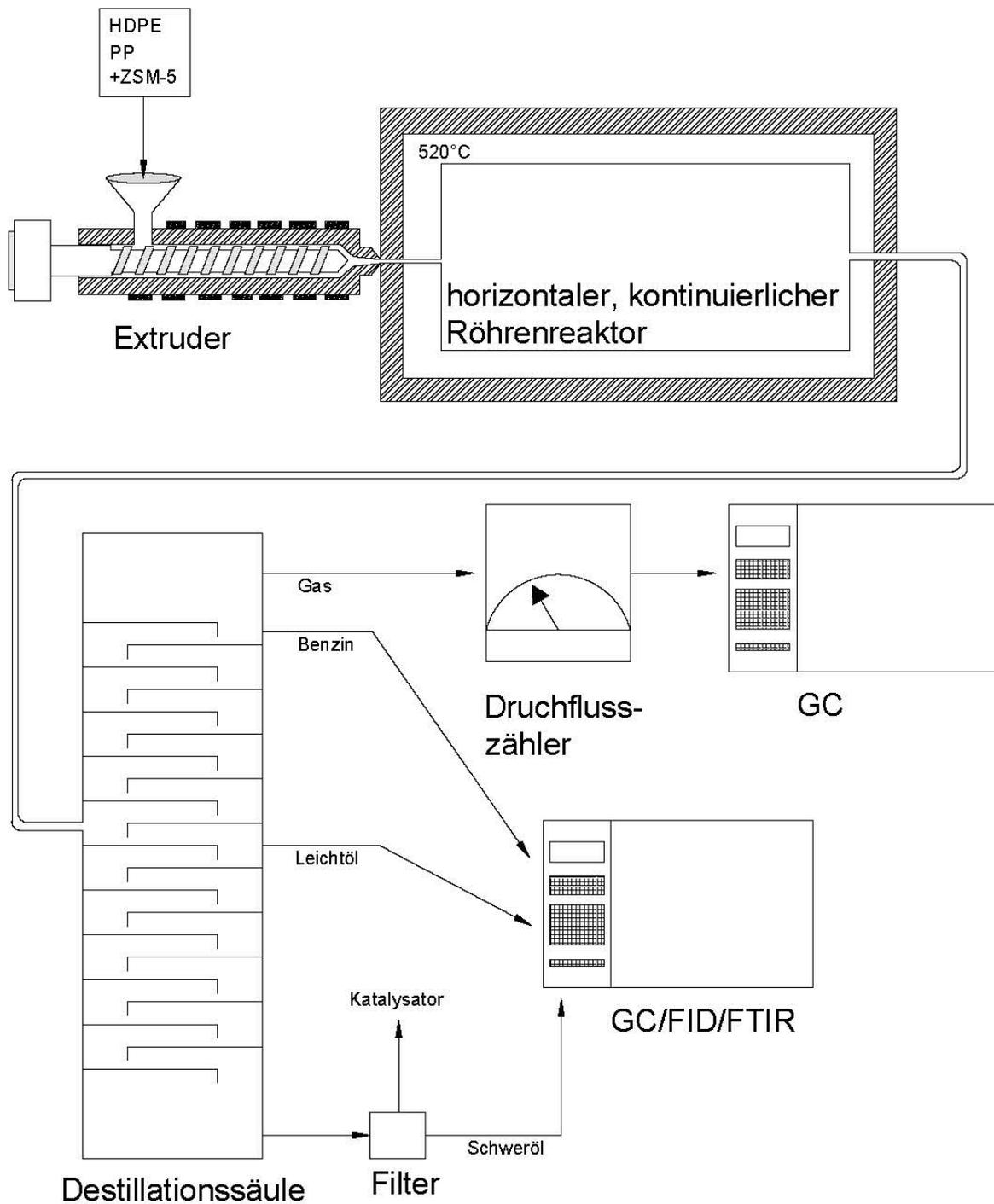


Abbildung 21: Prozessschema nach MISKOLCZI et al. (2009)

### 2.5.5.1 Röhrenreaktor

In diesem Versuch wurde ein Röhrenreaktor im Pilotmaßstab mit vorgelagertem Extruder mit einem Durchfluss von 9 kg/h verwendet (MISKOLCZI et al., 2009). Der

Vorteil eines Röhrenreaktors besteht darin, dass Koks kontinuierlich aus den Reaktorröhren entfernt wird (WALENDZIEWSKI, s.a.).

#### 2.5.5.2 Prozess

Als Rohmaterial wurde PE von landwirtschaftlichen Abfällen und PP von Verpackungsabfällen verwendet. Polymere wurden vor der Pyrolyse zerkleinert und gewaschen. Schwefel wurde bei beiden Ausgangsstoffen beobachtet, HDPE beinhaltet zusätzlich Stickstoff, Phosphor und Calcium, welche durch das Waschen nicht entfernt werden konnten.

Da Katalysatoren nicht nur die Struktur der Produkte, sondern auch die Erträge beeinflussen, vergleichen MISKOLCZI et al. (2009) in ihrer Studie die Ergebnisse thermischer und katalytischer Pyrolyse. Als Katalysator wurde ZSM-5 mit einem Anteil von 5% und einer Korngröße von 0,038mm verwendet.

Nach der Mischung von Polymeren und Katalysator wurde das Material über einen elektrisch beheizten Extruder in den Reaktor eingebracht, wo das Gemisch bei 520°C pyrolysiert wurde. Anschließend wurden die niedermolekularen Fragmente in einer Destillationssäule in Gas, Benzin, Leicht- und Schweröl getrennt. Die Katalysatoren wurden im Sumpf der Destillationssäule ausgefiltert (Abbildung 21).

#### 2.5.5.3 Analyse

Die Gasanalyse wurde mit Gaschromatographie durchgeführt, die Zusammensetzung der flüssigen Erträge durch Gaschromatographie mit Flammenionisationsdetektor bestimmt. Die chemischen Hauptverbindungen wurden mit FTIR bestimmt und zusätzliche standardisierten Untersuchungen für die Bestimmung der Destillationskurve, Flammpunkt, Filtrierbarkeitsgrenze CFPP, Viskosität, Korrosion, Dichte und Stickstoffgehalt durchgeführt.

Durch die Betrachtung von Tabelle 17 kann festgestellt werden, dass – wie in den vorherigen Studien auch – durch den Einsatz von Katalysatoren die Erträge erheblich höher ausfallen. Die Effizienz des Katalysators ist jedoch im Bereich der flüchtigen Verbindungen um einiges höher, als beim Leichtöl.

Tabelle 17: Ergebnisse der Pyrolyse von HDPE (MISKOLCZI et al., 2009)

	Gas	Benzin	Leichtöl
HDPE	5,1	18,2	17,9
HDPE+ZSM-5	12,2	34,5	24,1

Bei den Gasen wurde festgestellt (Tabelle 18), dass bei PP C<sub>3</sub>-Strukturen vorherrschen (55,9% mit und 54,6% ohne Katalysator). Bei PE sind C<sub>2</sub>-Verbindungen mit 52% und 45,6% und C<sub>4</sub>-Verbindungen mit 31,7% und 25,5% am meisten vertreten. Das liegt an der chemischen Struktur der beiden Rohmaterialien. Die Kohlenstoffkette von PP crackt am ehesten an den Verzweigungen, was in den hohen Mengen Propen und Propan resultierte. Dass i-Butan nur bei der Pyrolyse mit ZSM-5 vorkam, liegt am Isomerisierungseffekt des Katalysators. Dabei wird die Atomanordnung bei gleichbleibender Summenformel geändert.

Tabelle 18: Gaszusammensetzung der Pyrolyse nach MISKOLCZI et al. (2009)

	HDPE	HDPE+ZSM-5	PP	PP+ZSM-5
Methan	3,1	2,5	4,2	4,8
Ethen	30,6	26,1	11,4	6,6
Ethan	21,4	19,5	7,3	6,4
Propen	8,9	8,9	30,0	30,1
Propan	4,3	6,8	25,9	24,5
Buten	17,1	14,6	11,8	9,5
Butan	14,6	10,9	9,4	6,2
i-Butan	0,0	10,7	0,0	11,9

Bei den Untersuchungen der Leichtölfraction konnte festgestellt werden, dass sowohl bei HDPE als auch bei PP Alkane und Alkene den Hauptbestandteil ausmachen.

Die Produkte können in Raffinerien oder petrochemischen Anlagen als Ausgangsstoffe hergenommen werden. Ihre Eigenschaften, wie Dichte oder Oktanzahl, entsprechen denen der verwendeten Fraktionen in der Industrie. Auch für die Energiegewinnung kann Schweröl durch den hohen Heizwert hergenommen werden.

## 2.5.6 Wirbelschichtreaktor nach SCOTT et al. (1990)

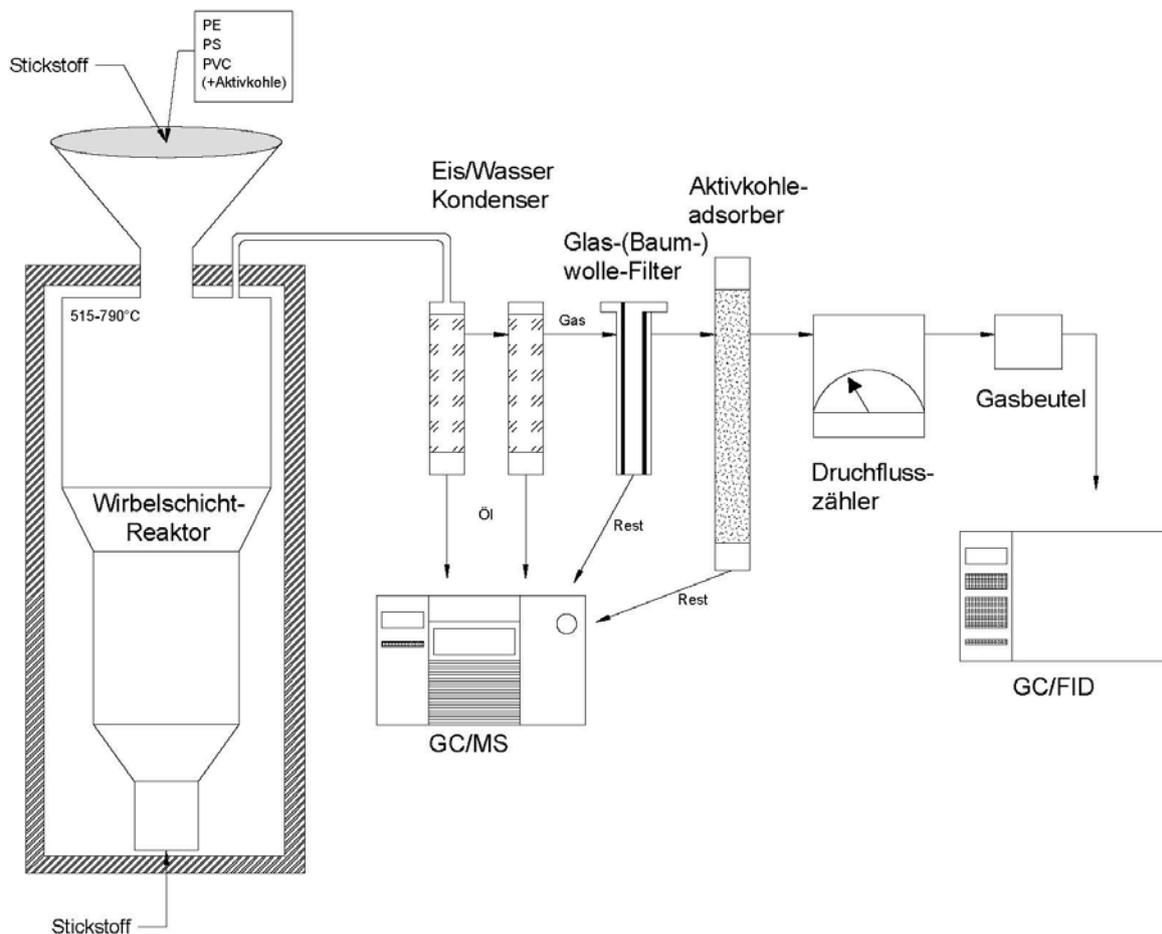


Abbildung 22: Prozessschema nach SCOTT et al. (1990)

### 2.5.6.1 Wirbelschichtreaktor

Beim Wirbelschichtreaktor werden die Polymerpartikel über einen Feeder mit Stickstoff in den Reaktor mit Sandbett eingebracht. Vom Boden her strömt der aufgeheizte Stickstoff in den Reaktor um den Sand bzw. den Katalysator zu fluidisieren. Die Gase und Öle werden abgeschieden und im Sandbett bleibt das Koks zurück. Der Sand muss für erneutes Verwenden getauscht und aufbereitet werden. Die Vorteile des Reaktors liegen bei den hohen Austauschgeschwindigkeiten der Wärme und Stoffe, wodurch im Reaktor konstante und genau zu regelnde Temperaturen herrschen. Das wirkt sich auch positiv auf konstante Versuchsergebnisse aus (MARTENS et al., 2016).

### 2.5.6.2 Prozess

Für ihren Versuch wählten SCOTT et al. (1990) die Kunststoffsorten PE, PS und PVC aus, sowie Kunststoffabfälle von Kabelisolierungen. Als Katalysator wurde

kommerzielle Aktivkohle verwendet, in einem Test Aktivkohle von Kokosnussschalen und Aktivkohle mit unterschiedlichen Eisengehalten.

Die Pyrolyse lief unter atmosphärischem Druck und bei unterschiedlichen Temperaturen. Die flüchtigen Verbindungen wurden anschließend in Eiswasser-Kondensator gesammelt und durch einen Baumwoll- und einen Aktivkohlefilter geschickt. Die nichtkondensierbaren Gase wurden in einem Gasbeutel gesammelt (Abbildung 22: Prozessschema nach SCOTT et al. (1990)).

### 2.5.6.3 Analyse

Die Gasanalyse wurde via GC mit FID durchgeführt. Flüssige Bestandteile wurden mit GC/MS analysiert. Baumwolle- und Aktivkohlefilter wurden mit Hexan ausgewaschen und die Rückstände daraus wurden ebenfalls mit GC/MS analysiert.

Wie in Tabelle 19 ersichtlich, ist das Hauptprodukt der Pyrolyse von PVC Salzsäure (HCl). Durch Korrosion des Reaktors wurden keine weiteren Versuche mit PVC gemacht. Ein zweistufiger Prozess für PVC mit Dehydrochlorisierung bei 350°C im erstem Schritt und anschließender Pyrolyse könnte eine geeignete Vorgehensweise darstellen, es wäre aber ein spezieller Reaktor, der der Korrosion Stand hält, nötig.

Tabelle 19: Ergebnisse der schnellen Pyrolyse von PVC (SCOTT et al., 1990)

Temperatur [°C]	520
Menge [g]	20,0
Korngröße [mm]	<0,5
Erträge [%]	
Kohle	9,1
Öl	6,3
HCl	56,0
Gase und Verluste	28,6

In den Ergebnissen der Pyrolyse von Polystyrol (Tabelle 20) wurden neben Styrol Toluol, Ethylbenzol, Propenyl-, Propenylbenzol und Naphtalin identifiziert.

Die schnelle Pyrolyse scheint eine effiziente Methode für die Rückgewinnung von Monomeren aus PS, bei einer Rate von 75% oder mehr und mit einem Gesamtertrag von aromatischen Flüssigkeiten von 83-88%.

Die Ergebnisse in Tabelle 20 sind nicht optimal, sondern vorläufige Zahlen. Bessere Ergebnisse sind mit zusätzlichen Versuchen wahrscheinlich möglich. Auch dass keine Kohle produziert wurde, unterstreicht das Potential der schnellen Pyrolyse von PS.

Tabelle 20: Ergebnisse der schnellen Pyrolyse von PS (SCOTT et al., 1990)

	<b>Durchgang</b>		
	<b>P5</b>	<b>P3</b>	<b>P4</b>
Temperatur [°C]	532	615	708
Menge [g]	13,6	17,7	20,3
Korngröße [mm]	<0,5	<0,5	<0,5
<b>Erträge [%]</b>			
Styrol	76,2	72,3	75,6
Andere Aromate	12,3	10,6	7,7
Gase und Verluste	11,5	15,7	15,2

Detailliertere Experimente sind mit PE durchgeführt worden. Das Verhalten von PE bei Pyrolyse ist komplizierter als bei den beiden vorigen Materialien, es ist daher auch schwieriger hohe Erträge an Ethen zu bekommen.

Tabelle 21 zeigt, dass die Produkte unter 700°C hauptsächlich flüssig waren. Bei höheren Temperaturen war die Umwandlung vollständiger und das Gas bestand aus Ethen, Propylen, Butylen und andere leichte KWs.

Die schnelle Pyrolyse im fluidisierten Sandbett stellt eine effiziente Methode dar, bei niedrigeren Temperaturen einen Ertrag von 90% an schweren Ölen und bei höheren Temperaturen leichtere Produkte mit 30-45%igen Ertrag zu erreichen. Falls Produkte nicht als Treibstoff verwendet werden, sondern individuelle Bestandteile gewünscht werden, müssten die Gas- oder Flüssigbestandteile getrennt werden.

Durchgang P8 und P11 zeigen signifikante Unterschiede: Mit langsamerer Erhitzung und größerer Partikelgröße entsteht weniger Gas und mehr leichte flüssige Produkte.

Mit Verwendung des Aktivkohlekatalysators (Tabelle 22) konnte die Temperatur signifikant gesenkt werden. Bei 600°C wurden Erträge um 50% von leichten flüssigen KWs gewonnen. Bei höheren Temperaturen wurde mehr Kohle produziert – hauptsächlich in der Wirbelschicht - sowie niedermolekulare Kohlenwasserstoffe.

Tabelle 21: Ergebnisse der schnellen Pyrolyse von PE im fluidisiertem Sandbett (SCOTT et al., 1990)

	<b>P6</b>	<b>P7</b>	<b>P8</b>	<b>P9</b>	<b>P11</b>
Temperatur [°C]	515	654	730	790	725
Korngröße [mm]	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	0,85-1,19
Erträge [%]					
Kohle	5,9	1,1	2,1	0,2	0,0
Öl	33,8	18,3	6,5	4,0	4,0
Öl im Baumwollefilter absorbiert	51,4	32,8	12,0	6,3	7,3
Öl im Aktivkohlefilter absorbiert	4,6	20,7	12,7	21,8	33,4
Gase	0,0	19,2	58,4	62,2	43,2

Tabelle 22: Ergebnisse der schnellen Pyrolyse von PE mit Aktivkohlekatalysator (P24 Aktivkohle von Kokosnussschalen) (SCOTT et al., 1990)

	<b>P12</b>	<b>P13</b>	<b>P23</b>	<b>P24</b>
Temperatur [°C]	730	785	600	595
Korngröße [mm]	0,85-1,19	0,85-1,19	0,425-0,85	0,425-0,85
Erträge [%]				
Kohle	11,3	13,8	5,0	7,1
Öl	1,8	0,5	9,4	7,3
Öl im Baumwollefilter absorbiert	24,0	25,1	22,9	10,1
Gase	52,3	54,4	51	71,7

In Tabelle 23 sind die Ergebnisse der schnellen Pyrolyse von Kunststoffabfällen von Kabelisolierungen ersichtlich. Die Partikel waren 6mm im Durchmesser und maximal 8mm lang. Aufgrund der großen Mengen an HCl mussten zwei Absorber zwischen den Baumwollefilter und den Durchflusszähler eingebaut werden. Die Erträge an Kohle und Öl sind in diesem Versuch größer ausgefallen, als bei den Tests mit reinem PVC, was auf die größere Korngröße und der somit längeren Aufheizrate zurückzuführen ist.

Aus diesem Versuch kann geschlossen werden, dass die Konditionen und das Verhalten des reinen Kunststoffs in der schnellen Pyrolyse auf die Erträge und Qualität von Kunststoffabfälle umgelegt werden könnten. Zusätzlich könnte der Chlorgehalt durch vorgelagerte niedertemperierte Pyrolyse fast gänzlich entfernt werden.

Tabelle 23: Ergebnisse der schnellen Pyrolyse von Abfällen von Kabelisolierungen (SCOTT et al., 1990)

Temperatur [°C]	580
Korngröße [mm]	<8x6
Erträge [%]	
Kohle	20,2
Öl	38,5
HCl	34,6
Gase	8,9

### 2.5.7 2-Liter-Batchreaktor (Be-h desktop to oil system) nach SHARMA et al. (2014)

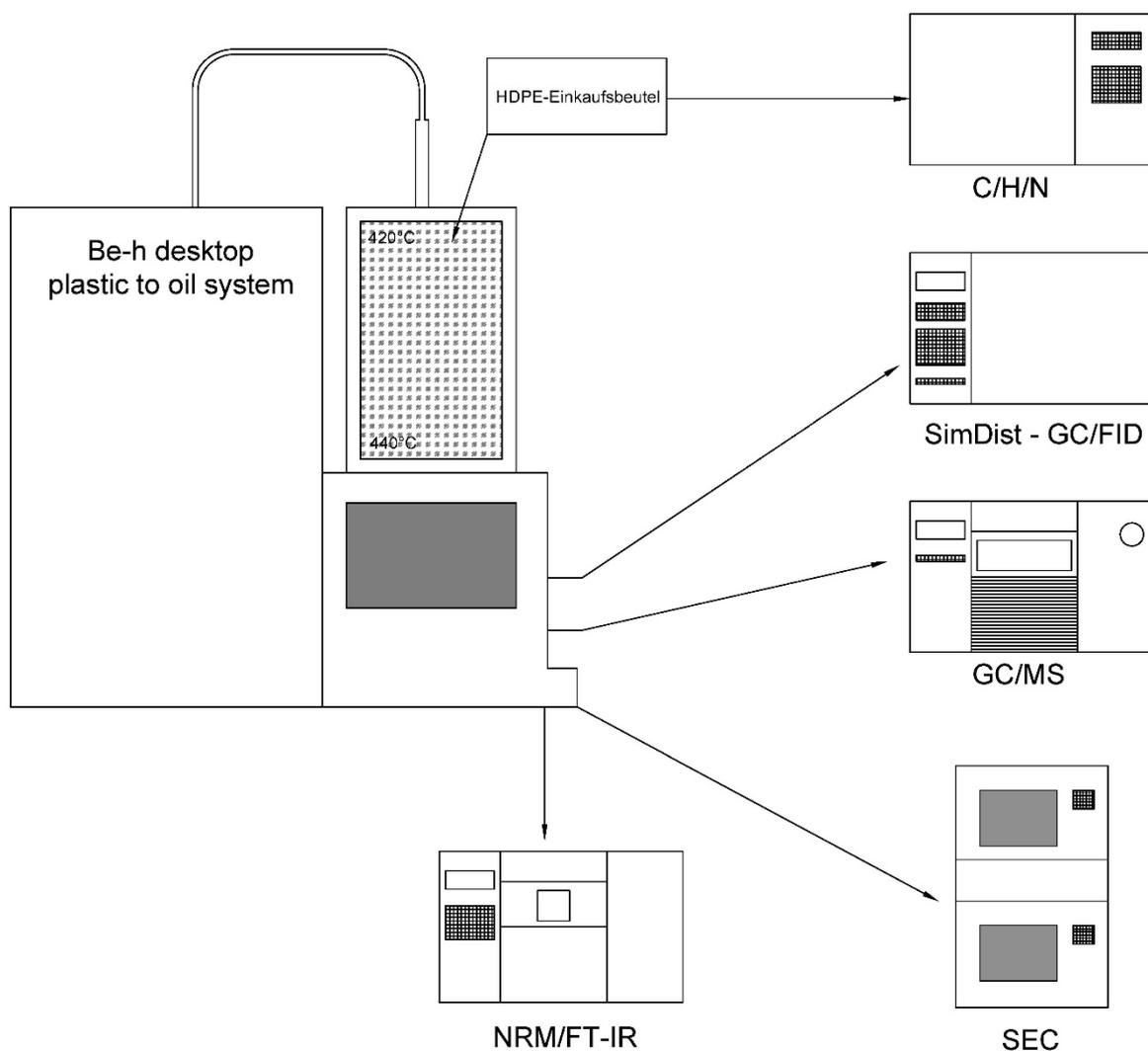


Abbildung 23: Prozessschema nach SHARMA et al. (2014)

### 2.5.7.1 *Batchreaktor*

Der verwendete Reaktor ist ein Batchreaktor der Firma „Blest Co“, hat ein Fassungsvermögen von zwei Litern und ist dafür konzipiert, im Haushalt den anfallenden Kunststoffabfall in Öl umzuwandeln. Die Maße betragen 560x320x500mm und das System hat ein Gewicht von 50kg (BLEST CO, 2017).

### 2.5.7.2 *Prozess*

Als Material wurden HDPE-Plastiksäcke von lokalen Supermärkten verwendet. Ziel der Studie von SHARMA et al. (2014) war, die pyrolysierten Polyethylenkohlenwasserstoffe (PPEH) mit standardisiertem Petrodiesel (ASTM D975 und EN 590) und Ultra-Low Sulfur Diesel (ULSD) zu vergleichen.

Bei jedem Versuch wurden 500g Plastiksäcke in den Reaktor gegeben. Der Reaktor hat zwei Heizzonen, eine obere, welche bei 420°C eingestellt wurde, und eine untere, welche 440°C betrug. Die Reaktionszeit lag bei zwei Stunden. Die Dämpfe wurden über Wasser zu Plastikrohöl kondensiert (Abbildung 23).

Das Plastikrohöl wurde dann in einem weiteren Be-h-Reaktor destilliert. Bei unterschiedlichen Temperaturen konnten die Fraktionen Benzin (<190°C), #1 Diesel (190-290°C) und #2 Diesel (290-340°C) gewonnen werden und wurden gefiltert, um feste Rückstände zu entfernen.

### 2.5.7.3 *Analyse*

Vor den Versuchen wurden die Plastiksäcke einer C-H-N-Analyse unterzogen, die Erträge wurden via Gaschromatographie-Massenspektrometrie untersucht. Der Siedepunkt des Plastikrohöls wurde mit GC/FID festgestellt. Das molekulare Gewicht wurde mit Size Exclusion Chromatographie (SEC) definiert, sowie Nuclear Magnetic Resonance und FTIR wurden zur Festlegung der chemischen Funktionalität beigezogen.

In Tabelle 24 sind die Erträge aus der Pyrolyse ersichtlich. Der hohe Anteil an festen Rückständen lässt sich vermutlich auf anorganische Inhaltstoffe und/oder Kohle und/oder nicht umgewandeltes HDPE zurückführen. Weiteres thermisches Cracken könnte durch höhere Temperatur oder längere Pyrolyse erreicht werden, mit höheren Erträgen an der gewünschten Plastikrohöl-Fraktion. Diese Rückstände könnten als

Ausgangsstoffe für Schmiermittel und nach weiterem Raffinieren (wie Wachsausschmelzen, Wachsen) als Basis-Öle für Schmiermittel verwendet werden.

Tabelle 24: Ergebnisse der Pyrolyse von HDPE-Plastiksäcken (SHARMA et al., 2014)

Gas	Öl	Rückstände
9%	74%	17%

Die aus dem Plastikrohöl gewonnenen Fraktionen und deren Aufteilung sind in Abbildung 24 dargestellt. In Klammer steht die Destillationstemperatur, bei der die jeweilige Fraktion gewonnen wird.

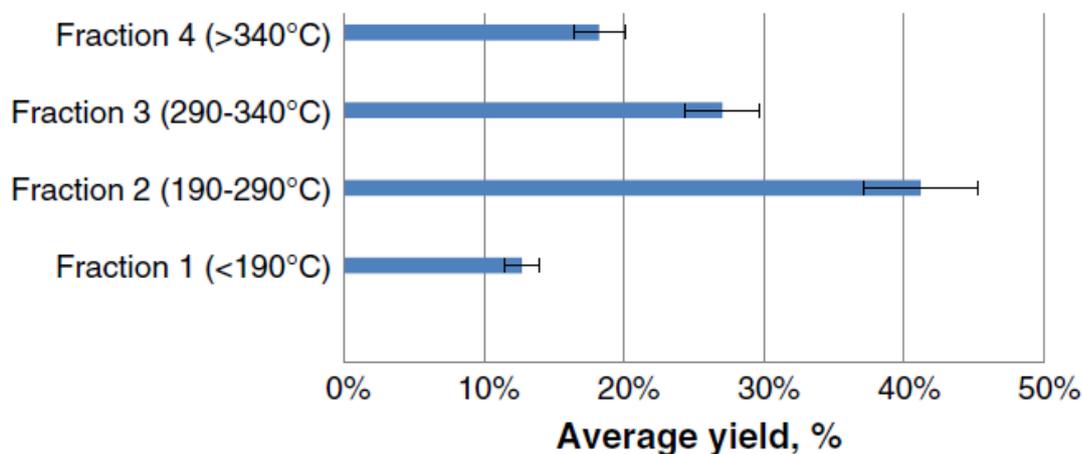


Abbildung 24: Aufteilung der Fraktionen des Plastikrohöls (SHARMA et al., 2014)

Als Resultat der Untersuchungen geben SHARMA et al. (2014) an, dass #1 Diesel, #2 Diesel und eine Mischung aus beiden gute Eigenschaften besitzen, um in üblichen Raffinerien für die Treibstoffverarbeitung verwendet werden können.

Auch wurde bei den Mischungen der Dieselfraktion mit ULSD keine Limit-überschreitungen entdeckt, daher sind auch sie für Raffinerien geeignet.

Da immer mehr Biodiesel produziert wird, wurde auch untersucht, inwiefern sich die Dieselfraktion und Biodiesel mischen lassen. Verwendet wurde hierbei Sojabohnen-Öl Methylester (SME). Bei Mischungen mit #2 Diesel wurden die Werte für Schmierfähigkeit und Viskosität eingehalten, bei Mischungen mit #1 Diesel war die Viskosität zu niedrig.

An sich ist #2 Diesel für alternative Treibstoffherzeugung besser geeignet. Mit Antioxidationsmittelzusatz konnten alle Grenzwerte der Normen eingehalten werden.

Eine 1:1 Mischung aus #1 und #2 Diesel gemeinsam destilliert ergeben 64% äquivalente Dieselfraktion, und können daher zusammen aufgefangen werden.

Die Dieselfraktion ist aufgrund der Kohlenwasserstoff-Struktur und Kettenlängenverteilung der Moleküle ebenfalls als Verschnitt mit Biodiesel sowie mit ULSD verwendbar.

### 2.5.8 Festbett-Fließreaktor nach UEMICHI et al. (1999)

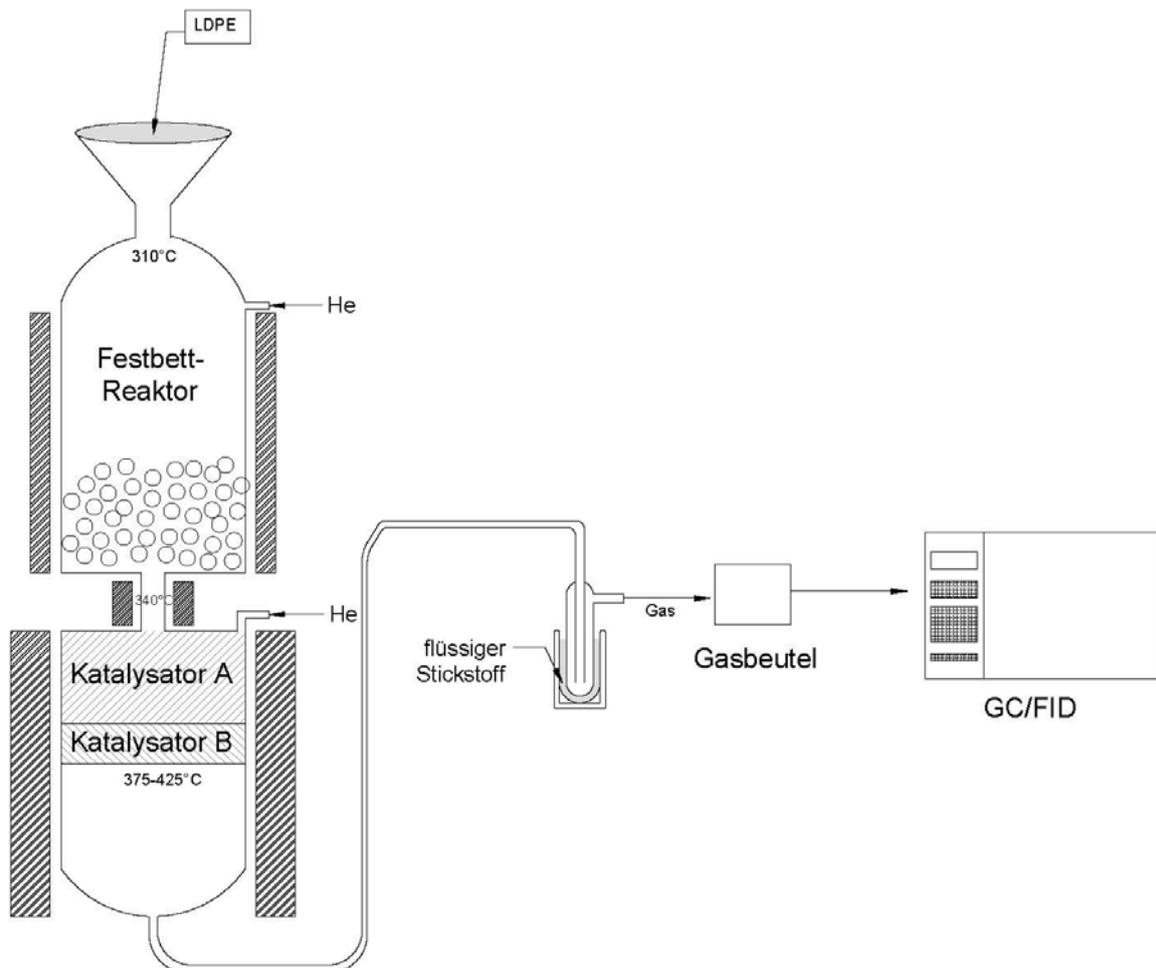


Abbildung 25: Prozessschema nach UEMICHI et al. (1999)

#### 2.5.8.1 *Festbettreaktor*

Festbettreaktoren sind klassische katalytische Reaktoren, wobei die Eigenschaften von Plastik, sowie hohe Viskosität und geringe thermische Leitfähigkeit diese Reaktoren vor Herausforderungen stellen. In den meisten Fällen wird Kunststoff bereits geschmolzen in den Reaktor eingebracht (AGUADO et al., 2006), wie es auch in dieser Studie der Fall ist.

Probleme der Reaktoren sind, dass sich Kohlenstoffrückstände an den Reaktorwänden festsetzen und den Wärmetransfer zur Reaktormitte stören (LEE, 2006). Außerdem ist die Rate des Stoff- und Wärmetransfers ineffizient und auch die Prozessflexibilität ist sehr limitiert (ARENA et al., 2006).

Der Reaktor bestehend aus Schmelzer, Kapillargefäß, Reaktor und Stickstoffkondensator wurde in dieser Studie vertikal aufgebaut.

#### 2.5.8.2 *Prozess*

Als Ausgangsmaterial wurde LDPE in einer Korngröße von 3mm verwendet. SA (Aluminiumoxid) und HZSM-5 wurden als Katalysatoren eingesetzt.

Die PE-Schmelze wurde im Schmelzer in einer Heliumatmosphäre auf 310°C aufgeheizt und mit Druck durch das Kapillargefäß, welches auf 340°C geheizt wurde, in den Reaktor gedrückt. Im Reaktor herrschten 375-425°C. Bei der zweistufigen katalytischen Degradation geschah die Trennung beider Schichten durch 1mm Glaswolle und die Gewichtsverhältnisse der Katalysatoren waren unterschiedlich. Die Produkte wurden anschließend mit flüssigem Stickstoff kondensiert. Das Gas wurde im Gasbeutel gesammelt.

#### 2.5.8.3 *Analyse*

Die Degradationsprodukte wurden in 4 Gruppen eingeteilt: Gas (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>), flüssig (C<sub>5+</sub>), Wachs (Fett-artige Kohlenwasserstoffe) und Koks (kohleartige Ablagerung auf der Oberfläche des Katalysators).

Öl und Gas wurden mit GC/FID untersucht und mit einem GC die Oktanzahl bestimmt.

Die Qualität der Produkte wurde via Research Octan Number (RON), Aromate und Benzol beurteilt, welche wichtige Kriterien bei Benzin darstellen.

SA alleine als Katalysator brachte exzellente Erträge im Bereich der benzinartigen Öle hervor, die Oktanzahl blieb jedoch weit unter 90 (was der Bereich des kommerziellen

Benzins wäre). SA mit durchschnittlichem Säuregehalt ist demnach geeignet PE in Kohlenwasserstoffe mit einer Kettenlänge von C<sub>5</sub>-C<sub>12</sub> umzuwandeln, scheitert aber bei Reformierungsreaktionen, durch welche die Kohlenwasserstoffe dann in hochwertige Benzin-Bestandteile verbessert werden.

Anders verhält sich HZSM-5. Hier wurde festgestellt, dass bei alleiniger Verwendung die flüssigen Erträge niedrig und die Oktanzahl hoch ausfallen. Aufgrund des hohen Säuregehalts ist der Katalysator sehr aktiv bei der Trennung von C-C Verbindungen, deshalb auch der niedrige flüssige Ertrag. Zyklisierungsreaktionen führten auch zur Produktion von Aromaten, welche zwar positiv zur Oktanzahl beitragen, sich aber negativ auf die Umwelt auswirken, wenn sie in Benzin vorhanden sind.

Es wurde daher eine zweistufige Degradation in Betracht gezogen. SA als oberer (A) und HZSM-5 als unterer (B) Katalysator mit Gewichtsproportionen von 9:1, 8:2, 7:3 und 5:5 eingesetzt, wobei sich das Verhältnis von 9:1 als das beste herausgestellt hat.

Als Ziel dieser Studie sollte ein flüssiges Produkt mit C<sub>5</sub>-C<sub>12</sub>-Ketten (keine C<sub>13</sub>+ Fraktionen) mit Oktanzahl höher als 90 und so wenig Aromaten wie möglich erzeugt werden.

Das Ergebnis waren 58,8% Öl mit einer Oktanzahl von 94, 25,2% Aromate und 0,9% Benzol, was beinahe den Benzin-Anforderungen bezüglich Aromatgehalt gerecht wird.

## 2.5.9 Gerührter Druckreaktor nach WILLIAMS et al. (2007)

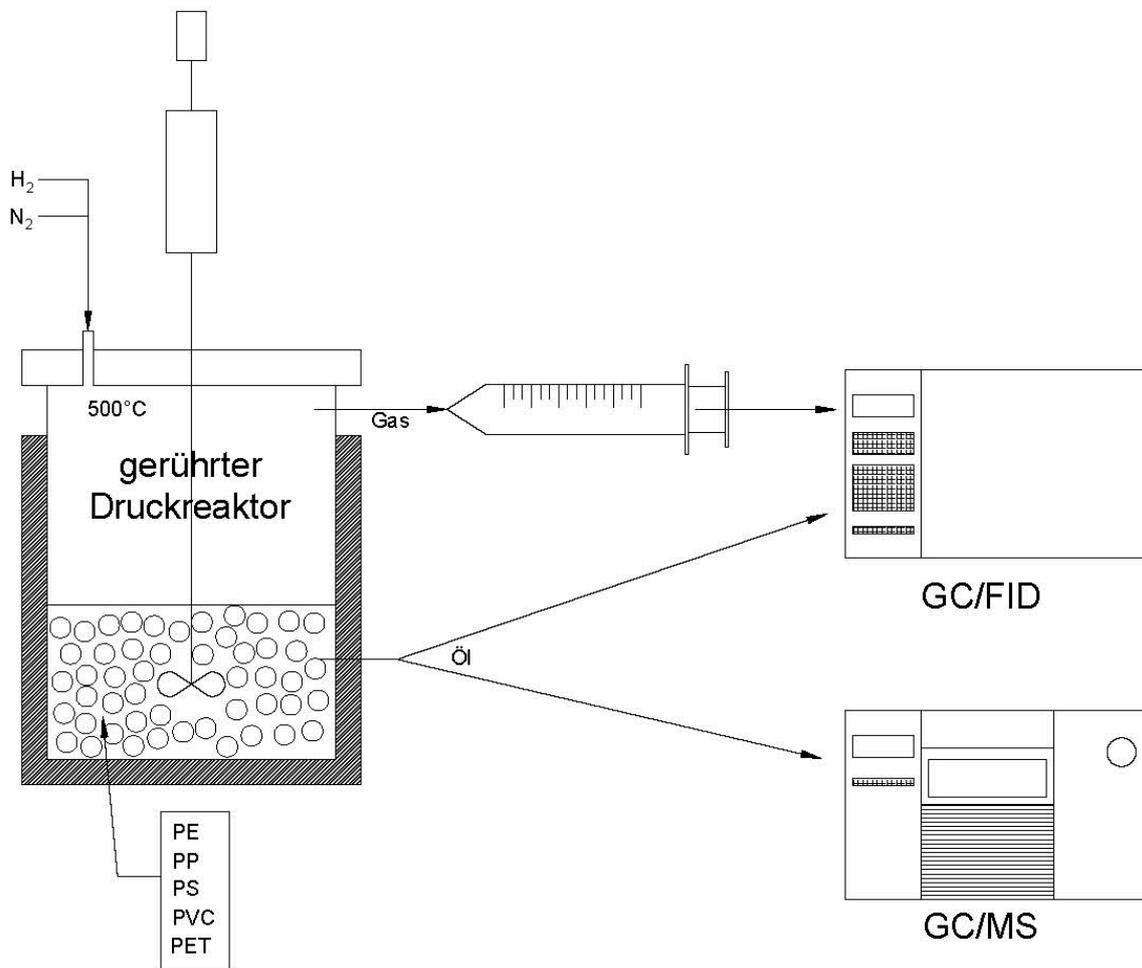


Abbildung 26: Prozessschema nach WILLIAMS et al. (2007)

### 2.5.9.1 Druckreaktor

Das Fassungsvermögen des Batchreaktors beträgt 300 ml, der maximale Druck 19,2 MPa bei 500°C.

### 2.5.9.2 Prozess

Das erste Sample stammte von der „Grüner Punkt“- Sammlung aus Deutschland, wurde gewaschen und zu einer Korngröße von 2-5mm zerkleinert.

Das zweite Sample kam aus Belgien, in einer Korngröße von 5-10mm, bereits in Low-Density-Fraktion vorsortiert. Es wird daher erwartet, dass weniger Polymere mit höherer Dichte vorliegen (PVC, PET) sondern mehr von Polymeren mit niedrigerer Dichte (PE, PP, PS).

Die verwendete Mischung wurde an die Verhältnisse angepasst, in dem der Plastikabfall in Europa vorliegt (Abbildung 27).

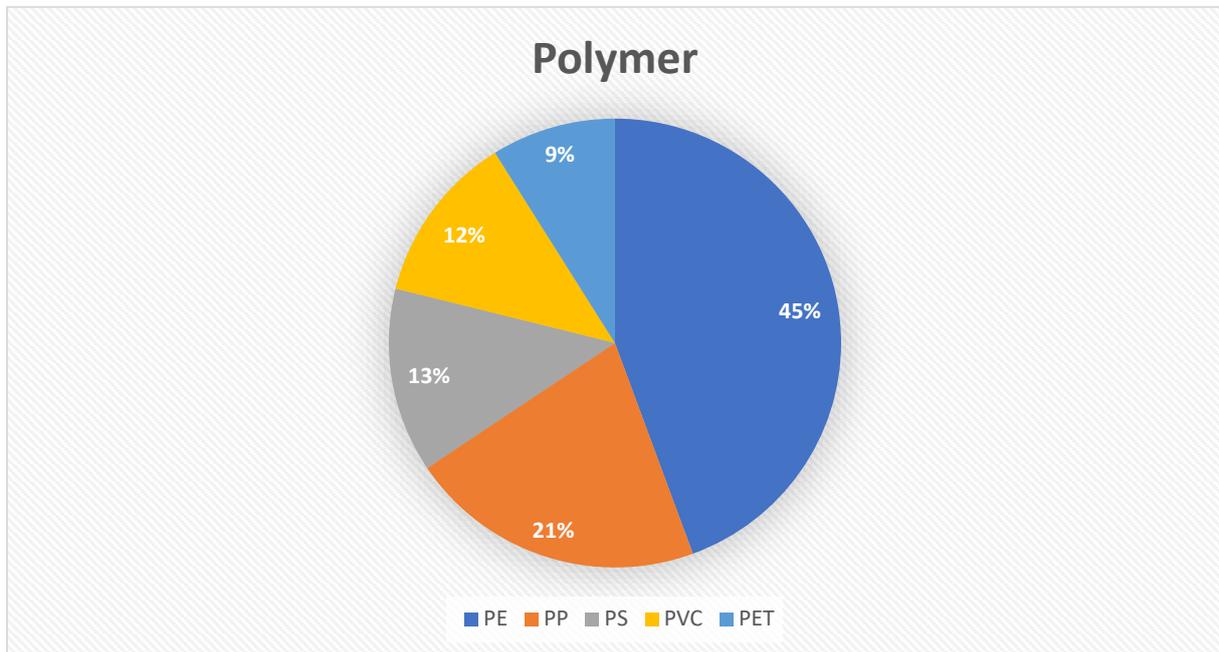


Abbildung 27: Ausgangsmaterial nach WILLIAMS et al. (2007)

Es wurden zwischen 30g und 40g Plastik in den Reaktor gegeben. Die große Menge an Plastik im Reaktor sollte die reale heterogene Plastikabfallzusammensetzung und auch eine repräsentative Mischung vom Plastikabfall darstellen (Tabelle 25).

Tabelle 25: Simulierte Kunststoffabfallzusammensetzung (WILLIAMS et al., 2007)

Kunststoff	Proportion [%]
HDPE	44,4
PP	21,2
PS	13,3
PVC	12,2
PET	8,9

Die Reaktionen (Abbildung 26) fanden bei 500°C unter 10 MPa mit Stickstoff (Pyrolyse) und 18 MPa mit Wasserstoff (Verflüssigung).

### 2.5.9.3 Analyse

Gassamples wurden mit Spritzen entnommen, Gaskonzentration via GC und Gewicht mit der allgemeinen Gasgleichung, Konzentration und finalem Druck im Reaktor berechnet.

Die Ölausbeute wurde von den nicht-gasförmigen Produkten, die in Dichloromethan (DCM) löslich sind, repräsentiert, wobei sich die Kohle in DCM nicht auflöst – diese wurde filtriert und auf dem Filterpapier gesammelt. Das Papier wurde getrocknet, und die Kohlereste gewogen. Die Menge an Öl wurde anhand der Differenz zum Ausgangsgewicht nach der Reaktion bestimmt.

Die Kohlenwasserstoffe wurden via GC-FID analysiert und mit GC/MS wurde deren Identifikation bestätigt.

Die Ergebnisse der Pyrolyse und Verflüssigung der verschiedenen Polymersorten ist in Tabelle 26 und die Ergebnisse des simulierten Kunststoffabfalls ist in Tabelle 27 gegeben. Die Reaktionen von PE und PP unter Stickstoff und Wasserstoff ergaben einen hohen Öl-Ertrag, wenig Gas und keine Rückstände. PS lieferte ebenfalls einen hohen Öl-Ertrag bei Pyrolyse und Verflüssigung. Die Pyrolyse von PVC konnte aufgrund von Korrosion im Reaktor nicht vollendet werden. Bei der Verflüssigung jedoch blieben 52% Rückstände übrig. PET ergab unter Stickstoff auch einen relativ hohen Anteil an Rückständen (53%), welcher unter Wasserstoff aber auf 41% gesenkt werden konnte.

Tabelle 26: Ergebnisse [m%] der Pyrolyse und Verflüssigung verschiedener Polymere (WILLIAMS et al., 2007)

Polymer	Gas	Öl	Rückstände
<b>Pyrolyse</b>			
PE	7	93	0
PP	5	95	0
PS	2	71	27
PVC	-	-	-
PET	32	15	53
<b>Verflüssigung</b>			
PE	5	95	0
PP	5	95	0
PS	2	77	22
PVC	38	2	52
PET	32	27	41

Tabelle 27: Ergebnisse [m%] der Pyrolyse und Verflüssigung des Simulierten Kunststoffabfalls (WILLIAMS et al., 2007)

	Gas	Öl	Rückstände
Pyrolyse	3,7	48,7	34,6
Verflüssigung	4,4	55,8	22,7

## 2.6 Vergleich der flüssigen Erträge aus der Pyrolyse mit standardisiertem Schiffstreibstoff und Biodiesel

KALLIGEROS et al. (2002) verglichen in ihrer Studie Biodiesel aus Sonnenblumenöl und Olivenöl und kamen zu dem Schluss, dass die Substitution von Schiffsdiesel nur positive Auswirkungen mit sich bringt. Die Biodiesel senkten den Feinstaubausstoß, die Kohlenmonoxid- und NO<sub>x</sub>-Emissionen. Durch die Beimischung zum Schiffsdiesel konnte der gesamtheitliche Emissionsausstoß verbessert werden.

In ihrer Studie analysierten KALLIGEROS et al. (2002) verschiedene Eigenschaften der Biodiesel und verglichen sie mit denen des standardisierten Schiffsdiesel. Diese

Werte werden in Tabelle 28 zusammen mit den Ergebnissen der Studie von SHARMA et al. (2014) dargestellt.

Tabelle 28: Vergleich von Schiffsdiesel mit Biodiesel und Öl aus der Pyrolyse (KALLIGEROS et al., 2002 und SHARMA et al., 2014)

	KALLIGEROS et al. (2002)			SHARMA et al. (2014)
	Marines Dieselöl	Sonnenblumenöl	Olivenöl	1:1 L/H
Dichte, 15°C [kg/l]	0,860	0,885	0,880	0,791
Cloud Point [°C]	-6	1,5	-2,0	-5,9
Pour Point [°C]		-3	-3	-8,3
CFPP [°C]	-6	-2	-6	-6
Flash Point [°C]	73	110	>110	90,3
Viskosität [mm <sup>2</sup> /s]	3,8	4,391	4,7	2,08
Schwefelgehalt [m%]	0,22	0,0047	0,001	0,0002
Heizwert [MJ/kg]	42,2	38,5	32,8	46,04

Der Cloud Point gibt an, bei welcher Temperatur sich Kristalle bilden und ist eines der wichtigsten Eigenschaften, welche das Verhalten des Treibstoffes bei niedriger Temperatur näher beschreibt. Treibstoffe können nur verwendet werden, solange deren Temperatur über dem Cloud Point liegt – unterhalb dieser Temperatur fließt der Treibstoff nicht mehr (Pour Point) und verstopft die Kraftstofffilter. Der Cold Filter Plugging Point (CFPP) gibt die höchste Temperatur an, bei der das Wachs den Fluß des Treibstoffes durch einen Standardfilter unter Standardkonditionen stark reduziert oder stoppt (SCHEIRS, 2006).

Der Flash Point bezeichnet jene Temperatur des Treibstoffes, bei der sich flammbare Dämpfe aus dem Öl formen. Die Temperatur stellt eine indirekte Messung der Volatilität und einen Indikator für das Brandrisiko eines Treibstoffes bei der Lagerung und Verwendung dar (WILLIAMS, 2006).

Der Cloud Point und der CFPP der Dieselmischung von SHARMA et al. (2014) liegt sehr nahe an dem der standardisierten Schiffsdiesel. Außerdem besitzt die Dieselmischung ähnliche Werte bei dem CFPP und bei der Viskosität. Der Flash Point ist leicht höher, sowie der Heizwert. Der Schwefelgehalt liegt deutlich unter dem Wert des standardisierten Schiffsdiesels.

SHARMA et al. (2014) kamen zu dem Schluss, dass die Dieselmischung mit Biodiesel verschnitten werden kann. Durch den Vergleich der Eigenschaften von Schiffsdiesel kann also auch davon ausgegangen werden, dass die Öl-Produkte der Pyrolyse von Kunststoffabfällen mit Schiffsdiesel vermischt werden können oder als Substitution dienen.

### **3. Methode**

Die Evaluierung und Empfehlung eines Reaktors ist ein komplexes Entscheidungsproblem, da viele Faktoren (Inputmaterial, Temperatur, Verweilzeit, Katalysatoren) den Prozess beeinflussen. Mit Hilfe der Nutzwertanalyse soll der Entscheidungsprozess transparent und nachvollziehbar veranschaulicht werden.

#### **3.1 Nutzwertanalyse**

Die Nutzwertanalyse wird von ZANGEMEISTER (1973) definiert als *„die Analyse einer Menge komplexer Handlungsalternativen mit dem Zweck, die Elemente dieser Menge entsprechend den Präferenzen des Entscheidungsträgers bezüglich eines multidimensionalen Zielsystems zu ordnen. Die Abbildung dieser Ordnung erfolgt durch die Angabe der Nutzenwerte (Gesamtwerte) der Alternativen“*.

Bei der Nutzwertanalyse werden zunächst Kriterien definiert und beschrieben, anhand derer die Alternativen (Reaktoren) bewertet werden. Zusätzlich werden den Kriterien Präferenzen zugeordnet. Anschließend werden die Alternativen aufgrund ihrer Zielerträge bewertet und am Ende werden die Nutzwerte der jeweiligen Alternativen verglichen und die optimale Alternative bestimmt (ZANGEMEISTER, 1973).

##### **3.1.1 Kriterien und deren Priorität**

- Produktqualität

Das Kriterium der Produktqualität soll die Reaktoren danach bewerten, inwiefern die Erträge der Pyrolyse ohne nachgeschaltete Bearbeitung Verwendung finden können.

Das Kriterium hat die höchste Präferenz und wird deshalb mit einer Punktezahl von 5 bewertet.

- Umwandlungsrate

Das Kriterium Umwandlungsrate soll die Reaktoren danach bewerten, wie hoch der prozentuelle Anteil an gewonnenem Öl ist. Es ist erstrebenswert, dass die Rückstände so niedrig wie möglich gehalten werden, und so viel an Inputmaterial in Öl umgewandelt wird. Dieses Kriterium hat die zweithöchste Präferenz und wird deshalb mit einer Punkteanzahl von 4 bewertet.

- Prozessflexibilität gegenüber Inputmenge

Durch dieses Kriterium sollen die Reaktoren bewertet werden, inwiefern die Prozesse gegenüber der Inputmenge flexibel gestaltet werden können. Da der Inputstrom an Kunststoffen aus dem Meer nicht konstant gehalten werden kann, haben hier Batchreaktoren Vorteile gegenüber kontinuierlichen Reaktoren. Dieses Kriterium hat die dritthöchste Präferenz und wird mit einer Punkteanzahl von 3 bewertet.

- Wärmetausch/-transfer

Das Kriterium des Wärmetauschs und -transfers soll die Reaktoren danach bewerten, wie effizient der Reaktor die Wärme zur Umwandlung nutzt und die Präferenz wird mit der Punktezahl 2 bewertet.

- Instandhaltung

Da sich die Apparatur auf einem Schiff befindet, werden die Reaktoren danach bewertet, wie leicht defekte Bestandteile zu reparieren sind beziehungsweise wie schnell sich Teile des Reaktors abnutzen. Mit der niedrigsten Präferenz wird dieses Kriterium mit der Punkteanzahl von 1 bewertet.

## 4. Ergebnisse und Diskussion

### 4.1 Bewertung nach dem Kriterium der Produktqualität von Prozessen unabhängig vom Einsatz von Katalysatoren:

ARENA et al. (s.a.) beschreiben in ihrem Vergleich von Reaktorsystemen, ob die Produkte der Pyrolyse mit den konventionellen Ölen mithalten können und ob die Qualität hoch, oder niedrig ist. In Tabelle 29 werden die Ergebnisse von ARENA et al. (s.a.) und die Beurteilung von den einzelnen Studien zusammengefasst und bewertet. Dabei erfolgt eine Reihung der Reaktoren von eins bis neun, mit neun als beste Bewertung.

Tabelle 29: Bewertung der Reaktoren nach Produktqualität

Reaktor	Input	Qualität der Produkte	Bewertung
Batchreaktor nach ALSTON et al. (2011)	ABS/SAN, HIPS, PVC, PP, Sonstige	Öl-Anteile brauchen weitere Aufbereitung (ARENA et al., 2006). Der hohe Anteil an Styrol-Polymer liefert großen Öl-Anteil.	2
Batchreaktor nach BELTRAME et al. (1989)	PE	Weitere Aufbereitung nötig (ARENA et al., 2006)	1
Konischer Strahlschichtreaktor nach ELORDI et al. (2008)	HDPE	Kurze Verweilzeit verhindert Sekundärreaktionen und somit die Bildung von Gas und Koks, Wachs braucht aber	5

		weitere Aufbereitung (WONG et al., 2015).	
Wirbelschichtreaktor nach LIN et al. (2013)	HDPE, LDPE, PP, PS, PVC	Durch die hohe Flexibilität des Reaktors, können hohe Qualitäten erreicht werden (ARENA et al., 2006) Mit Einsatz von FCC- Katalysatoren wurde Fokus auf Gas-Produktion gelegt.	6
Röhrenreaktor nach MISKOLZCY et al. (2009)	HDPE, PP	Produkte können als Ausgangsstoffe in Raffinerien verwendet werden.	7
Wirbelschichtreaktor nach SCOTT et al. (1990)	PE, PS, PVC, Kabelisolierung	Es kann hohe Qualität der Produkte erreicht werden (ARENA et al., 2006)	8
Batchreaktor nach SHARMA et al (2014)	HDPE (Plastiksack)	Produkte können als Ausgangsstoffe in Raffinerien oder als Verschnitt mit Biodiesel verwendet werden (ARENA et al., 2006 und SHARMA et al., 2014).	4

Festbettreaktor nach UEMICHI et al. (1999)	LDPE	Qualität der Produkte ist mit der von konventionellen Benzin-/Dieselölen vergleichbar (ARENA et al., 2006 und UEMICHI et al., 1999).	9
Druckreaktor nach WILLIAMS et al. (2007)	PE, PP, PS, PVC, PET	Produkte können als Ausgangsstoffe in Raffinerien verwendet werden.	3

## 4.2 Bewertung nach dem Kriterium der Umwandlungsrate

Bei Versuchen mit verschiedenen Temperaturen werden jene Werte – falls vorhanden – hergenommen, die in den Bereich zwischen 427°C und 507°C fallen, da BONELL (2017) durch die thermogravimetrische Analyse diesen Bereich der einstufigen Degradation festgestellt hat. Außerdem wird bei der Bewertung unterschieden, ob Katalysatoren verwendet wurden oder nicht.

Tabelle 30: Bewertung der Reaktoren nach der Umwandlungsrate

Reaktor	Öl-Anteil ohne Kat. [%]	Öl-Anteil mit Kat. [%]	Temperatur [°C]	Bewertung ohne Kat.	Bewertung mit Kat.
Batchreaktor nach ALSTON et al. (2011)	46,1	-	800	3	
Batchreaktor nach BELTRAME et al. (1989)	29	93 (SAHA)	600 (400)	1	6
Konischer Strahlschichtreaktor	-	48 (Hß)	500		3

nach ELORDI et al. (2008)					
Wirbelschichtreaktor nach LIN et al. (2013)	-	5,8 (FCC/SAHA)	390		1
Röhrenreaktor nach MISKOLZCY et al. (2009)	36,1	58,6 (ZSM-5)	520	2	4
Wirbelschichtreaktor nach SCOTT et al. (1990)	89,8	32,3 (Aktivkohle)	515 (600)	6	2
Batchreaktor nach SHARMA et al. (2014)	74		420-440	5	
Festbettreaktor nach UEMICHI et al. (1999)	-	58,8 (SA/HZSM-5)	310-425		5
Druckreaktor nach WILLIAMS et al. (2007)	48,7		500	4	

### 4.3 Bewertung nach dem Kriterium der Prozessflexibilität gegenüber der Inputmenge

Da bei diesem Kriterium eine Reihung der Reaktoren nicht möglich ist, wird ein Reaktor mit 1 bewertet, falls der Prozess flexibel gegenüber der Inputmenge ist. Durch die Prioritätensetzung von 3 ergibt sich die Punkteanzahl von 3 für diesen Reaktor.

Tabelle 31: Bewertung der Reaktoren nach Prozessflexibilität

Reaktor	Inputmenge	Flexibilität	Bewertung
Batchreaktor nach ALSTON et al. (2011)	kontinuierlich	Geringere Flexibilität durch kontinuierlicher Input	0

Batchreaktor nach BELTRAME et al. (1989)	2 g	Hohe Flexibilität	1
Konischer Strahlschichtreaktor nach ELORDI et al. (2008)	Kontinuierlich 1 g/min	Geringere Flexibilität durch kontinuierlicher Input	0
Wirbelschichtreaktor nach LIN et al. (2013)	kontinuierlich	Geringere Flexibilität durch kontinuierlicher Input	0
Röhrenreaktor nach MISKOLZCY et al. (2009)	Kontinuierlich 9 kg/h	Geringere Flexibilität durch kontinuierlicher Input	0
Wirbelschichtreaktor nach SCOTT et al. (1990)	Kontinuierlich 30-60 g/h	Geringere Flexibilität durch kontinuierlicher Input	0
Batchreaktor nach SHARMA et al (2014)	500 g	Hohe Flexibilität	1
Festbettreaktor nach UEMICHI et al. (1999)	kontinuierlich	Geringere Flexibilität durch kontinuierlicher Input	0
Druckreaktor nach WILLIAMS et al. (2007)	30-40 g	Hohe Flexibilität	1

#### 4.4 Bewertung nach dem Kriterium des Wärmeaustauschs und -transfers

Da bei Batchreaktoren der Wärmeaustausch eher schlecht ist (ARENA et al., s.a.), werden diese Reaktoren mit einer 3 bewertet. Der sich drehende Batchreaktor, der beim Versuch von ALSTON et al. (2011) zum Einsatz kommt, wird mit 4 bewertet, da durch die Rotation der Wärmeaustausch und -transfer besser ist. Wirbelschichtreaktoren haben einen exzellenten Wärmeaustausch (ARENA et al., s.a.), werden daher am besten bewertet.

Tabelle 32: Bewertung der Reaktoren nach Wärmeaustausch und -transfer

Reaktor	Bewertung
Batchreaktor nach ALSTON et al. (2011)	4
Batchreaktor nach BELTRAME et al. (1989)	3
Konischer Strahlschichtreaktor nach ELORDI et al. (2008)	7
Wirbelschichtreaktor nach LIN et al. (2013)	9
Röhrenreaktor nach MISKOLZCY et al. (2009)	6
Wirbelschichtreaktor nach SCOTT et al. (1990)	9
Batchreaktor nach SHARMA et al. (2014)	3

Festbettreaktor nach UEMICHI et al. (1999)	5
Druckreaktor nach WILLIAMS et al. (2007)	3

## 4.5 Bewertung nach dem Kriterium der Instandhaltung

Tabelle 33: Bewertung der Reaktoren nach der Instandhaltung

Reaktor	Vorteil	Nachteil	Bewertung
Batchreaktor nach ALSTON et al. (2011)	Einfaches Design, einfache Bedienung	Entfernung der Rückstände, Verstopfung der Leitungen und Kondensatoren	9
Batchreaktor nach BELTRAME et al. (1989)	Einfaches Design, einfache Bedienung	Entfernung der Rückstände, Verstopfung der Leitungen und Kondensatoren	9
Konischer Strahlschichtreaktor nach ELORDI et al. (2008)	Einfaches Design, geringeres Problem der Defluidisierung	Austausch und Aufbereitung des Sandbetts, Abrieb der Röhren und Schläuche	5
Wirbelschichtreaktor nach LIN et al. (2013)		Austausch und Aufbereitung des Sandbetts, Abrieb der Röhren und Schläuche, Defluidisierung	3

Röhrenreaktor nach MISKOLZCY et al. (2009)	Kontinuierliche Entfernung von Koks,	zusätzlicher Extruder	4
Wirbelschichtreaktor nach SCOTT et al. (1990)		Austausch und Aufbereitung des Sandbetts, Abrieb der Röhren und Schläuche, Defluidisierung	3
Batchreaktor nach SHARMA et al (2014)	Einfaches Design, einfache Bedienung	Entfernung der Rückstände, Verstopfung der Leitungen und Kondensoren	9
Festbettreaktor nach UEMICHI et al. (1999)		Verunreinigungen an den Wänden durch Koks	1
Druckreaktor nach WILLIAMS et al. (2007)	Einfaches Design, einfache Bedienung	Entfernung der Rückstände, Verstopfung der Leitungen und Kondensoren	9

## 4.6 Nutzenwerte der Reaktoren

Tabelle 34: Gesamtergebnis der Nutzwertanalyse

Reaktor	Ergebnis ohne Katalysator	Ergebnis mit Katalysator
Batchreaktor nach ALSTON et al. (2011)	39	-
Batchreaktor nach BELTRAME et al. (1989)	27	47
Konischer Strahlschichtreaktor nach ELORDI et al. (2008)	44	56

Wirbelschichtreaktor nach LIN et al. (2013)	51	55
Röhrenreaktor nach MISKOLZCY et al. (2009)	59	67
Wirbelschichtreaktor nach SCOTT et al. (1990)	85	69
Batchreaktor nach SHARMA et al (2014)	58	-
Festbettreaktor nach UEMICHI et al. (1999)	56	76
Druckreaktor nach WILLIAMS et al. (2007)	49	33

Bei einem Pyrolyseprozess ohne Katalysator geht aus den Gesamtergebnissen klar der Wirbelschichtreaktor nach SCOTT et al. (1999) als Sieger hervor. Wie oft in der Literatur betont, haben Wirbelschichtreaktoren einen sehr guten Wärmeaustausch und -transfer, was sich auf die Produktqualität und Umwandlungsrate positiv auswirkt. Außerdem lässt sich der Prozess hinsichtlich Inputmaterial, Temperatur, Verweilzeit und Verwendung von Katalysatoren flexibel gestalten, ohne dass das Reaktordesign geändert werden muss.

Bei der Flexibilität gegenüber der Inputmenge weist der Reaktor Schwächen auf, da der Prozess kontinuierlich geführt wird. Und auch bei der Instandhaltung können Probleme in Form von Abrieb der Leitungen, Rohren und Behälter auftreten, sowie besteht die Möglichkeit der Defluidisierung. Dass das Sandbett nach einiger Zeit ausgetauscht und aufbereitet werden muss, zählt auch zu den Nachteilen dieses Reaktors.

Die Korngröße des Inputmaterials sollte auf 0,5mm gemahlen werden. Um den Reaktor vor Korrosion zu schützen sollte auch PVC-Material entweder aussortiert oder in einer Vorstufe dechlorisiert werden (SCOTT et al., 1999).

SCOTT et al. (1999) und WILLIAMS (2006) beschreiben in ihren Studien, dass die schnelle Pyrolyse hauptsächlich zu flüssigen Produkten führt. Dabei wird eine Temperatur unter 600°C und eine Verweilzeit zwischen 0,5 und 5 Sekunden gewählt. Bei niedrigeren Temperaturen liegen bis zu 90% schwere Öle vor, bei höheren

Temperaturen verschiebt sich der Ertrag in Richtung leichtere Produkte. SCOTT et al. (1999) sehen bei der schnellen Pyrolyse im Wirbelschichtreaktor eine effiziente Methode.

Bei einer Betrachtung der Pyrolyse mit Katalysator schneidet der Festbettreaktor nach UEMICHI (1999) am besten ab, denn Festbettreaktoren sind klassische katalytische Pyrolysereaktoren (AGUADO et al., 2006) und werden hauptsächlich in Raffinerien eingesetzt (WONG et al., 2015).

Probleme der Festbettreaktoren äußern sich in Form von Ablagerungen von Kohlenstoffrückständen an den Reaktorwänden und den Wärmetransfer zur Reaktormitte stören (LEE, s.a.) und somit den Wärmetransfer und die Prozessflexibilität stören (ARENA et al., 2006).

UEMICHI et al. (1999) erreichten mit den Katalysatoren SA und HSZM-5 in einem Verhältnis von 9:1 und bei Temperaturen von 310-425°C die besten Erträge.

Es ist wichtig zu erwähnen, dass an zweiter Stelle des Reaktorenvergleichs mit Katalysator ebenfalls der Wirbelschichtreaktor von SCOTT et al. (1999) steht, bei einem Einsatz von Aktivkohle als Katalysator.

AGUADO et al. (2006) und WALENDZIEWSKY (2006) geben zur Wahl von Katalysatoren an, dass bei der Pyrolyse von Kunststoffabfällen die Verunreinigungen zu hoch sind, um hochwertige, teure Katalysatoren zu verwenden, da sie um einiges schneller deaktiviert werden. Daher sollten billigere und Ein-Weg-Katalysatoren in Betracht gezogen werden.

## 5. Conclusio

Das Konzept der On-Board-Pyrolyse stellt eine End-Of-Pipe-Lösung dar – für ein Problem, das bereits in der Entstehung verhindert werden sollte. Durch verbesserte Kreislaufwirtschaft des Rohstoffs Kunststoff, durch besseres Abfallmanagement und vermehrte Sammlung könnte die Entstehung von Meeresabfall eingedämmt werden.

Für die bereits entstandene Verschmutzung der Meere wird in den Medien aber vermehrt Bewusstsein geschaffen und es gibt immer mehr Ideen und Projekte, die versuchen die Ozeane aufzuräumen – von riesigen Schläuchen im Meer bis hin zu schwimmenden Abfallkübel in Häfen.

Um Kunststoffabfälle aus dem Meer direkt auf dem Schiff in Treibstoff umzuwandeln, kann der Wirbelschichtreaktor empfohlen werden. Dieser geht aus der Nutzwertanalyse als klarer Gewinner hervor. Für eine katalytische Pyrolyse kann der Festbettreaktor empfohlen werden, wobei der Wirbelschichtreaktor als guter Kompromiss gilt, denn er schneidet in der Analyse als Zweitbester ab.

Die öligen Produkte der Pyrolyse können entweder als Substitution für Schiffsdiesel verwendet werden, sie eignen sich jedoch auch für den Verschnitt desselben. Auch können sie als Ausgangsstoffe in Raffinerien oder in der Kunststoffindustrie herangezogen werden.

Von den neun untersuchten Studien verwendeten sieben Gaschromatographie mit Flammenionisationsdetektor zur Untersuchung des Gases. Fünf Studien untersuchten mit Gaschromatographie und Massenspektrometrie die Ölbestandteile.

### **Ausblick**

Im Zuge dieser Arbeit kristallisierten sich auch Herausforderungen für die On-Board-Verwertung von Kunststoff aus dem Meer heraus. Weitere Forschung könnte die Entfernung von Chlor aus PVC und Meersalz betreffen, da die Umwandlung zu Salzsäure die Reaktionsprozesse beeinträchtigt. Auch wäre die nähere Betrachtung von geeigneten und effizienten Katalysatoren für den Umwandlungsprozess und deren Rückgewinnung aus den Rückständen interessant. Außerdem wäre es nach dieser theoretischen Studie aufschlussreich, Experimente mit Proben von Kunststoffen aus dem Meer in einem Wirbelschichtreaktor durchzuführen.

## 6. Literatur

- AGUADO, J.; SERRANO, D.P.; ESCOLA, J.M. (2006): Catalytic Upgrading of Plastic Wastes. In: SCHEIRS, J.; KAMINSKY, W.: Feedstock Recycling and Pyrolysis of Waste Plastics: Converting Waste Plastics into Diesel and Other Fuels. Wiley Series in Polymer Science: 73-110.
- ALSTON, S.M.; CLARK, A.D.; ARNOLD, J.C.; Stein, B.K. (2011): Environmental Impact of Pyrolysis of Mixed WEEE Plastics Part 1: Experimental Pyrolysis Data. Environmental Science & Technology No 45: pp 9380-9385.
- ARENA, U.; MASTELLONE, M. (2006): Fluidized Bed Pyrolysis of Plastic Wastes. In: SCHEIRS, J.; KAMINSKY, W.: Feedstock Recycling and Pyrolysis of Waste Plastics: Converting Waste Plastics into Diesel and Other Fuels. Wiley Series in Polymer Science: 435-474.
- AUGSBURGER ALLGEMEINE (2017): Die Pyrolyse ist verkauft. Verfügbar in: <http://www.augsburger-allgemeine.de/guenzburg/Die-Pyrolyse-ist-verkauft-id43631891.html> [Abgerufen am: 24.01.2018]
- AUGSBURGER ALLGEMEINE (2014): Landkreis schließt die Müllpyrolyse. Verfügbar in: <http://www.augsburger-allgemeine.de/guenzburg/Landkreis-schliesst-die-Muellpyrolyse-id31609417.html> [Abgerufen am: 24.01.2018]
- BELTRAME, P.L.; CARNITI, P.; AUDISIO, G.; BERTINI, F. (1989): Catalytic Degradation of Polymers: Part II – Degradation of Polyethylene. Polymer Degradation and Stability No 26: pp 209-220.
- BIERMANN, H.; KRÜGER, L. (2015): Moderne Methoden der Werkstoffprüfung. Wiley-VHC Verlag: Weinheim.
- BLEST CO (2017): Desk-top Waste Plastic Oiling System Be-h. Verfügbar in: <http://www.blest.co.jp/eng/service/be-h/> [abgerufen am: 05.10.2017].
- BONELL, L. (2017): Thermogravimetric analysis and Kinetic study of marine plastic litter. Master thesis. Universität für Bodenkultur, Wien.
- BRIDGEWATER, A.V. (2011): Review of fast pyrolysis of biomass and product upgrading. Biomass and Bioenergy XXX No. 1-27.

- BUEKENS, A.; HUANG, H. (1998): Catalytic plastics cracking for recovery of gasoline-range hydrocarbons from municipal plastic wastes. *Resources, Conservation and Recycling* No 23: 163-181.
- BUEKENS, A. (2006): Introduction to Feedstock Recycling of Plastics. In: SCHEIRS, J.; KAMINSKY, W.: *Feedstock Recycling and Pyrolysis of Waste Plastics: Converting Waste Plastics into Diesel and Other Fuels*. Wiley Series in Polymer Science: 3-41.
- CHEMGAROO (2016): Detektoren in der Gaschromatographie. Verfügbar in: [http://www.chemgapedia.de/vsengine/vlu/vsc/de/ch/3/anc/croma/gc\\_detektoren.vlu/Page/vsc/de/ch/3/anc/croma/gc\\_detektoren/flamme/fid1m75te1100.vscml.html](http://www.chemgapedia.de/vsengine/vlu/vsc/de/ch/3/anc/croma/gc_detektoren.vlu/Page/vsc/de/ch/3/anc/croma/gc_detektoren/flamme/fid1m75te1100.vscml.html) [Abgerufen am 14.11.2017]
- DOMININGHAUS, H.; ELSNER, P. (Hrsg.); EYERER, P. (Hrsg.); HIRTH, T. (Hrsg.) (2008): *Kunststoffe. Eigenschaften und Anwendungen*. 7. Auflage, Springer-Verlag, Berlin.
- ELORDI, G.; OLAZAR, M.; LOPEZ, G.; AMUTIO, M.; ARTETXE, M.; AGUADO, R.; BILBAO, J. (2008): Catalytic pyrolysis of HDPE in continuous mode over zeolite catalysts in a conical spouted bed reactor. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* No 85: 345-351.
- EUROPÄISCHE KOMMISSION (2010): *Marine Litter: Time To Clean Up Our Act*. Verfügbar in: [http://ec.europa.eu/environment/marine/pdf/flyer\\_marine\\_litter.pdf](http://ec.europa.eu/environment/marine/pdf/flyer_marine_litter.pdf) [Abgerufen am: 26.09.2017]
- GALGANI, F., HANKE, G., MAES, T. (2015): Global Distribution, Composition and Abundance of Marine Litter. *Marine Anthropogenic Litter*, Chapter 2: pp 29-56.
- GESAMP (2016): Sources, fate and effects of microplastics in the marine environment: part two of a global assessment. Joint Group of Experts on the Scientific Aspects of Marine Environmental Protection, No 93.
- HIDALGO-RUZ, V.; GUTOW, L.; THOMPSON, C.R.; THIEL, M. (2012): Microplastics in the Marine Environment: A Review of the Methods Used for Identification and Quantification. *Environmental Science & Technology* No. 46: pp 3060-3075.

- JAMBECK, J.R.; GEYER, R.; WILCOX, C.; SIEGLER, T.R.; PERRYMAN, M.; ANDRADY, A.; NARAYAN, R.; LAW, K. L. (2015): Plastic waste inputs from land into the ocean. *Science* Vol. 347, Ausgabe 6223: pp. 768-770.
- JUNG, C.; FONTANA, A. (2006): Production of Gaseous and Liquid Fuels by Pyrolysis and Gasification of Plastics: Technological Approach. In: SCHEIRS, J.; KAMINSKY, W.: Feedstock Recycling and Pyrolysis of Waste Plastics: Converting Waste Plastics into Diesel and Other Fuels. Wiley Series in Polymer Science: 251-283.
- KALLIGEROS, S.; ZANNIKOS, F.; STOURNAS, S.; LOIS, E.; ANASTOPOULOS, G.; TEAS, C.; SAKELLAROPOULOS, F. (2002): An investigation of using biodiesel/marine diesel blends on the performance of a stationary diesel engine. *Biomass and Bioenergy* No 24: 141-149.
- KUNWAR, B.; CHENG, H.; CHANDRASHEKARAN, S.; SHARMA, B. (2015): Plastics to Fuel: a review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* No 54: 421-428.
- LECHNER, M.D.; GEHRKE, K.; NORDMEIER, E.H. (2014): Makromolekulare Chemie – Ein Lehrbuch für Chemiker, Physiker, Materialwissenschaftler und Verfahrenstechniker. 5. Auflage, Springer-Verlag, Berlin.
- LEE, K. (2006): Thermal and Catalytic Degradation of Waste HDPE. In: SCHEIRS, J.; KAMINSKY, W.: Feedstock Recycling and Pyrolysis of Waste Plastics: Converting Waste Plastics into Diesel and Other Fuels. Wiley Series in Polymer Science: 129-160.
- LIN, Y.; WIE, T.; YANG, M.; LEE, S. (2013): Postconsumer Plastic Waste Over Post-Use Cracking Catalysts for Producing Hydrocarbon Fuels. *Journal of Energy Resources Technology* Vol. 135: 011701-1 – 8.
- MALVERN (2017): Gel-Permeations-Chromatographie. Verfügbar in: <https://www.malvern.com/de/products/technology/gel-permeation-chromatography> [Abgerufen am: 14.11.2017].
- MACGRANAHAN, G.; BALK, D.; ANDERSON, B. (2007): The rising tide: Assessing the risks of climate change and human settlements in low elevation coastal zones. *Environment and Urbanization*, 19: pp 17–37.

- MARTENS, H.; GOLDMANN, D. (2016): Recyclingtechnik – Fachbuch für Lehre und Praxis. 2. Auflage, Springer Fachmedien, Wiesbaden.
- MEIER, M.; SCHMID, K.; HEGER, S. (s.a.): Pyrolyseverfahren in Burgau – eine Betrachtung aus Sicht der Überwachungsbehörde. Verfügbar in: [http://www.vivis.de/phocadownload/Download/2014\\_eaa/2014\\_EaA\\_779\\_796\\_Meier.pdf](http://www.vivis.de/phocadownload/Download/2014_eaa/2014_EaA_779_796_Meier.pdf) [Abgerufen am: 24.01.2018]
- MISKOLCZI, N.; ANGYAL, A.; BARTHA, L.; VALKAI, I. (2009): Fuels by pyrolysis of waste plastics from agricultural and packaging sectors in a pilot scale reactor. Fuel Processing Technology No 90: 1032-1040.
- MORÉT-FERGUSON, S.; LAW, K.L.; PROSKUROWSKI, G.; MURPHY, E.K.; PEACOCK, E.E.; REDDY, C.M. (2010): The size, mass, and composition of plastic debris in the western North Atlantic Ocean. Marine Pollution Bulletin 60.
- MOSTBAUER, P. (2016): Chemie und Untersuchung von Abfällen – Instrumentelle Analytik 1 und 2. Universität für Bodenkultur Wien, Department für Wasser, Atmosphäre und Umwelt, Institut für Abfallwirtschaft.
- OCEAN CONSERVANCY (2016): Ocean Conservancy. Online: <http://www.oceanconservancy.org> (27.09.2017).
- PHAM, C. K.; RAMIREZ-LLODRA, E.; ALT, C. H. S.; AMARO, T.; BERGMANN, M.; CANALS, M., et al. (2014): Marine litter distribution and density in European Seas, from the shelves to deep basins. PLOS ONE 9.
- PLASTICSEUROPE (2016): Plastics – the Facts 2016. Verfügbar in: <http://www.plasticseurope.org/Document/plastics---the-facts-2016-15787.aspx?FolID=2> [Abgerufen am 12.10.2017).
- RAHIM, M.U.; GAO, X.; WU, H. (2014): Release of chlorine from the slow pyrolysis of NaCl-loaded cellulose at low temperatures. Proceedings of the Combustion Institute No. 35. 2891-2896.
- SARKER, M.; KABIR, A.; RASHID M.M.; MOLLA, M.; MOHAMMAD, A. (2011): Waste Polyethylene Terephthalate (PETE-1) Conversion into Liquid Fuel. Journal of Fundamentals of Renewable Energy and Applications Vol. 1: 1-5.

- SCHEIRS, J. (2006): Overview of Commercial Pyrolysis Processes for Waste Plastics. In: SCHEIRS, J.; KAMINSKY, W.: Feedstock Recycling and Pyrolysis of Waste Plastics: Converting Waste Plastics into Diesel and Other Fuels. Wiley Series in Polymer Science: 383-434.
- SCOTT, D.S.; CZERNIK, S.R.; PISKORZ, J.; RADLEIN, D. (1990): Fast Pyrolysis of Plastic Wastes. Energy & Fuels No 4: 407-411.
- SHARMA, B.; MOSER, B.; VERMILLION K.; DOLL, K.; RAJAGOPALAN, N. (2014): Production, characterization and fuel properties of alternative diesel fuel from pyrolysis of waste plastic grocery bags. Fuel Processing Technology No 122: 79-90.
- UEMICHI, Y.; NAKAMURA, J.; ITOH, T.; SUGIOKA, M. (1999): Conversion of Polyethylene into Gasoline-Range Fuels by Two-Stage Catalytic Degradation Using Silica-Alumina and HZSM-5 Zeolite. Industrial & Engineering Chemistry Research No 38: 385-390.
- UNEP (2016): Marine plastic debris and microplastics – Global lessons and research to inspire action and guide policy change. United Nations Environment Programm, Nairobi.
- WALENDZIEWSKI, J. (2006): Thermal and Catalytic Conversion of Polyolefins. In: SCHEIRS, J.; KAMINSKY, W.: Feedstock Recycling and Pyrolysis of Waste Plastics: Converting Waste Plastics into Diesel and Other Fuels. Wiley Series in Polymer Science: 111-127.
- WHITE, R. (s.a.): Acid-Catalyzed Cracking of Polyolefins: Primary Reaction Mechanisms. In: SCHEIRS, J.; KAMINSKY, W. (2006): Feedstock Recycling and Pyrolysis of Waste Plastics: Converting Waste Plastics into Diesel and Other Fuels. Wiley Series in Polymer Science: 45-72.
- WILLIAMS, P. (2006): Yield and Composition of Gases and Oils/Waxes from the Feedstock Recycling of Waste Plastic. In: SCHEIRS, J.; KAMINSKY, W.: Feedstock Recycling and Pyrolysis of Waste Plastics: Converting Waste Plastics into Diesel and Other Fuels. Wiley Series in Polymer Science: 285-313.

WILLIAMS, P.; SLANEY, E. (2007): Analysis of products from the pyrolysis and liquefaction of single plastics and waste plastic mixtures. Resources, Conservation and Recycling No 51: 754-769.

WONG, S.L.; NGADI, N.; ABDULLAH, T.A.T.; INUWA, I.M. (2015): Current state and future prospects of plastic waste as source of fuel: a review. Renewable and Sustainable Energy Reviews No. 50: 1167-1180.

ZANGEMEISTER, C. (1973): Nutzwertanalyse in der Systemtechnik. Eine Methodik zur multidimensionalen Bewertung und Auswahl von Projektalternativen. Wittemannsche Buchhandlung: München.

# Anhang

Matrix für die Nutzwertanalyse:

Alternativen													
		rotierender, kontinuierlicher Batchreaktor mit Boot				Pyrex (Batchreaktor aus Glas)				kontinuierlicher, konischer Strahlschichtreaktor			
		Ohne Katalysator		Mit Katalysator		Ohne Katalysator		Mit Katalysator		Ohne Katalysator		Mit Katalysator	
Kriterien	Präferenz	Bewertung Reaktor	Ergebnis ohne Kat.	Bewertung Reaktor	Ergebnis mit Kat.	Bewertung Reaktor	Ergebnis ohne Kat.	Bewertung Reaktor	Ergebnis mit Kat.	Bewertung Reaktor	Ergebnis ohne Kat.	Bewertung Reaktor	Ergebnis mit Kat.
Produktqualität	5	2	10	2	10	1	5	1	5	5	25	5	25
Umwandlungsrate	4	3	12	0	0	1	4	6	24	0	0	3	12
Prozessflexibilität	3	0	0	0	0	1	3	1	3	0	0	0	0
Wärmetausch/-transfer	2	4	8	4	8	3	6	3	6	7	14	7	14
Instandhaltung	1	9	9	9	9	9	9	9	9	5	5	5	5
<b>Nutzwerte</b>			39		27		27		47		44		56

Alternativen													
		Wirbelschichtreaktor, mit FCC				kontinuierlicher, horizontaler Röhrenreaktor mit Extruder				Wirbelschichtreaktor			
		Ohne Katalysator		Mit Katalysator		Ohne Katalysator		Mit Katalysator		Ohne Katalysator		Mit Katalysator	
Kriterien	Präferenz	Bewertung Reaktor	Ergebnis ohne Kat.	Bewertung Reaktor	Ergebnis mit Kat.	Bewertung Reaktor	Ergebnis ohne Kat.	Bewertung Reaktor	Ergebnis mit Kat.	Bewertung Reaktor	Ergebnis ohne Kat.	Bewertung Reaktor	Ergebnis mit Kat.
Produktqualität	5	6	30	6	30	7	35	7	35	8	40	8	40
Umwandlungsrate	4	0	0	1	4	2	8	4	16	6	24	2	8
Prozessflexibilität	3	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Wärmetausch/-transfer	2	9	18	9	18	6	12	6	12	9	18	9	18
Instandhaltung	1	3	3	3	3	4	4	4	4	3	3	3	3
<b>Nutzwerte</b>			51		55		59		67		85		69

Alternativen													
		Be-h desktop Batchreaktor				Festbettreaktor				gerührter Druckreaktor			
		Ohne Katalysator		Mit Katalysator		Ohne Katalysator		Mit Katalysator		Ohne Katalysator		Mit Katalysator	
Kriterien	Präferenz	Bewertung Reaktor	Ergebnis ohne Kat.	Bewertung Reaktor	Ergebnis mit Kat.	Bewertung Reaktor	Ergebnis ohne Kat.	Bewertung Reaktor	Ergebnis mit Kat.	Bewertung Reaktor	Ergebnis ohne Kat.	Bewertung Reaktor	Ergebnis mit Kat.
Produktqualität	5	4	20	4	20	9	45	9	45	3	15	3	15
Umwandlungsrate	4	5	20	0	0	0	0	5	20	4	16	0	0
Prozessflexibilität	3	1	3	1	3	0	0	0	0	1	3	1	3
Wärmetausch/-transfer	2	3	6	3	6	5	10	5	10	3	6	3	6
Instandhaltung	1	9	9	9	9	1	1	1	1	9	9	9	9
<b>Nutzwerte</b>		58		38		56		76		49		33	

Zusammenfassende Tabelle der untersuchten Studien

Referenz	Sorten	Input		Pyrolyse					Katalysator		Filter	Kondensation	Output [%]					Messtechnik		
		Korngröße [mm]	Menge [g]	Reaktor	Temperatur [°C]	Druck [hPa]	Verweilzeit [min]	Gas	Ja/Nein	Art			Anmerkung	Gas	Öl	Rückstand	Zusätzlich			
ALSTON et al. (2011)	ABS/SAN, HIPS, PVC, PP, Sonstige	<4	k.a.	rotierender, kontinuierlicher Batchreaktor mit Boot	800	1033 (20 über Atmosphäre ndruck)	6	Ag	N	kein	k.A. - 400°C	eisgekühlte Glasflaschen		Batch 1	30,4	46,1	23,5		FTIR, GC/MS, TD/GC/MS, EDX	
														Batch 2	45,5	27,8	26,7			
BELTRAME et al. (1989)	PE	(Pulver)	2	Pyrex (Batchreaktor aus Glas)	200/400/600	0,1-0,3 (Feinvakuum)	60-150	N	J	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , SiO <sub>3</sub> , ZHY, SAHA, SALA	k.a.	flüssiger N <sub>2</sub>	ohne Kat.	200°C	14	-	86		GC, GC/MS	
														400°C	10	-	90			
														600°C	6	29	65			
													Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	200°C						
														400°C						
														600°C	8	76	16			
													SiO <sub>2</sub>	200°C						
														400°C						
														600°C	12	75	13			
													ZHY	200°C	2	24	74			

														400°C	9	91	-		
														600°C	12	87	1		
													ZRE Y	200°C	3	14	83		
														400°C	9	90	1		
														600°C	12	87	1		
													SAH A	200°C	2	4	94		
														400°C	7	93	-		
														600°C	9	91	-		
													SA A	200°C	2	6	91		
														400°C	8	92	-		
														600°C	9	91	-		
ELORD I et al. (2008)	HDPE	4	1g/ min	kontinuierlic her, konischer Strahlschicht reaktor	500	1013 (Atmosphäre ndruck)	k.a.	N	J	HZSM- 5, Hß, HY	k.a. (Wachs wurde aufgefa ngen)	Leitungswa sser 15°C		HZSM	72	25	3		GC/FID, GC/MS, MS
														Hß	29	48	23		
														HY	34	55 ,7	10,3		

LIN et al. (2013)	HDPE, LDPE, PP, PS, PVC	0,075-0,25	k.a.	Wirbelschichtreaktor	390	1013	k.a.	N	J	FCC-R1, FCC-S1, HUSY, ZSM-5, SAHA	kein	Eis-Aceton		CAT-R1	82,7	5,3	11,5	0,5 HCl	GC, TGA	
														CAT-S1	15,4	1,6	82,5	0,5 HCl		
														CAT-C1	87,1	4,9	7,8	0,2 HCl		
														CAT-C2	85,5	3,5	10,6	0,4 HCl		
														CAT-C3	84,2	5,8	10,4	0,3 HCl		
MISKO LCZI et al. (2009)	HDPE, PP	k.a.	9000/h	kontinuierlicher, horizontaler Röhrenreaktor	520	k.a.	k.a.	k.a.	J	ZSM-5	kein	Destillationssäule		HDPE	5,1	36,1	-	GC, GC/FID, FTIR,		
														HDPE+ZSM-5	12,2	58,6	-			
SCOTT et al. (1990)	PE, PS, PVC, Kabelisolierung	0,4-1,19	30-60/h	Wirbelschichtreaktor	variiert	1013	k.a.	N	J	Aktivkohle (kommerzielle, Kokosnuss)	Baumwolle, Aktivkohle	Eis/Wasser	PVC	520°C	28,6	6,3	9,1	56,0 HCl	GC, GC/FID, GC/MS	
														PS	532°C	11,5	88,5	-		
															615°C	15,7	82,9	-		
															708°C	15,2	83,3	-		
														PE (Sandbett)	515°C	0	89,8	5,9		
															654°C	19,2	71,8	1,1		
															730°C	58,4	31,2	2,1		

														790°C	62,2	32,1	0,2		
														725°C	43,2	44,7	-		
													PE (Aktivkohle)	730°C	52,3	25,8	11,3		
														785°C	54,4	25,6	13,8		
														600°C	51	32,3	5		
													PE (Aktivkohle aus Kokosnus)	595°C	71,7	17,4	7,1		
													Kabelisolierung	580°C	8,9	38,5	20,2	34,6 HCl	
SHARMA et al. (2014)	HDPE (Plastiksack)	k.a.	500	Be-h desktop Batchreaktor	420-440	k.a.	120	k.a.	N		kein	k.a.			9	74	17		GC/FID, SEC, NMR/F TIR
UEMICHI et al. (1999)	LDPE	3	k.a.	Festbettreaktor	375-425	k.a.	k.a.	He	J	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , HZSM-5		flüssiger N <sub>2</sub>	9:1 SA/HZSM-5			58,5			GC, GC/FID
WILLIAMS et al. (2007)	PE, PP, PS, PVC, PET	2-5, 5-10	30-40	gerührter Druckreaktor	500	100000	k.a.	N	N		Filterpapier	k.a.		PE	7	93	0		GC, GC/FID, GC/MS
														PP	5	95	0		
														PS	2	71	27		

