

Dipl.-Ing. Andreas Hornung, Karlsruhe

**Entwicklung eines
Verfahrens zur
fraktionierten thermischen
Zersetzung von
Kunststoffgemischen**

Reihe **3**: Verfahrenstechnik

Nr. **484**

Inhaltsverzeichnis

1 Einleitung	1
1.1 Motivation	1
1.2 Problemstellung	2
1.3 Zielsetzung	6
2 Kunststoffwiederverwertungsverfahren - Stand der Technik	8
2.1 Mechanisch-thermische Verfahren - Werkstoffliches Recycling	8
2.1.1 Primär-Recycling	8
2.1.2 Kunststoffgemisch-Recycling	8
2.2 Chemisches Recycling - Rohstoffliches Recycling	10
2.2.1 Hydrolyse	10
2.2.2 Alkoholyse	11
2.2.3 Hydrierung	11
2.2.4 Pyrolyse	13
2.2.5 Vergasung	15
2.3 Zusammenfassende Beurteilung	15
3 Apparativer Aufbau	18
3.1 Der Kugelkreislaufreaktor	19
3.1.1 Detaillösungen	21
3.1.1.1 Reaktorboden, Gaszufuhr und Schmelzeauslaß	21
3.1.1.2 Reaktordeckel und Schneckenführung	23
3.1.1.3 Kugelförderschnecke, Führungselement und Innenheizung	26

3.1.1.4 Gaserhitzer	28
3.2 Die Kaskade aus Kugelkreislaufreaktoren	29
3.3 Die Extruder	33
3.4 Der Pyrolyseofen	35
3.5 Gaschromatographie-Massenspektrometrie Kopplung	35
3.6 Die Wickbold-Apparatur zur Bestimmung des Chlorgehaltes	37
4 Berechnungen zur Reaktorauslegung	38
4.1 Viskosität der Kunststoffschmelze.....	38
4.1.1 Grundlagen zur Viskosität	39
4.1.2 Die Viskosität von Kunststoffen unter Reaktionsbedingungen .	40
4.2 Bestimmung der mittleren Aufenthaltszeit der Schmelze im Reaktor	42
4.2.1 Berechnung der mittleren Aufenthaltszeit.....	44
4.3 Wärmeleitfähigkeit der Kugelschüttung	45
4.3.1 Stahlkugelschüttung und Polystyrol als Fluid.....	46
4.3.2 Stahlkugelschüttung und Stickstoff als Fluid.....	47
4.3.3 Vergleich der Wärmeleitfähigkeiten	49
5 Mechanische und verfahrenstechnische Prüfung	50
5.1 Der Kugelkreislaufreaktor	50
5.1.1 Kugelkreislauf	50
5.1.1.1 Versuchsbeschreibung	50
5.1.1.2 Ergebnisse	51

5.1.2 Fluidförderung	56
5.1.2.1 Versuchsbeschreibung	57
5.1.2.2 Ergebnisse	57
5.1.3 Druckprüfung	57
5.1.4 Diskussion der mechanischen und verfahrenstechnischen Prüfung des Kugelkreislaufreaktors	58
5.2 Der Extruderbetrieb	59
5.3 Die Kaskade aus Kugelkreislaufreaktoren	60
5.3.1 Stoffströme	60
5.3.2 Schmelze- und Gasdichtigkeit	62
5.4 Zusammenfassende Darstellung der mechanischen und verfahrens- technischen Prüfung	62
6 Meßprogramm und Versuchsdurchführung	63
6.1 Absatzweiser Betrieb des Kugelkreislaufreaktors	64
6.1.1 Arbeitsvorschrift	64
6.1.2 Versuchsparameter	66
6.2 Kontinuierliche Versuche in der Kaskade aus Kugelkreislaufreaktoren	67
6.2.1 Arbeitsvorschrift	67
6.2.2 Versuchsparameter	68
6.3 Versuche im Pyrolyseofen	70
6.4 GC-MS Analyse	72

6.5 Bestimmung des Chlorgehaltes.....	72
6.5.1 Analyse des Inhalts der Waschflascheneinheiten nach der ersten Kaskadenstufe.....	72
6.5.2 Rückstandsanalysen.....	73
6.5.3 Bestimmung des Chlorgehaltes der Pyrolyseprodukte der zweiten und dritten Kaskadenstufe.....	74
7 Darstellung und Diskussion der Meßergebnisse	75
7.1 Absatzweise Versuche im Kugelkreislaufreaktor	75
7.1.1 Thermische Zersetzung von Polystyrol im Kugelkreislaufreaktor im absatzweisen Betrieb.....	75
7.1.2 Thermische Zersetzung eines Gemisches aus Polystyrol und Polyethylen im Kugelkreislaufreaktor im absatzweisen Betrieb	78
7.1.3 Thermische Zersetzung von Polyamid 6 im Kugelkreislaufreaktor im absatzweisen Betrieb.....	84
7.1.4 Thermische Zersetzung von Gemischen aus Polystyrol, Poly- amid 6 und Polyethylen im Kugelkreislaufreaktor im absatzweisen Betrieb.....	86
7.1.5 Vergleich mit Experimenten im isothermen Kreislaufreaktor ..	89
7.1.6 Diskussion der Ergebnisse des absatzweisen Betriebs.....	95
7.2 Kontinuierliche Versuche in der Kaskade aus Kugelkreislaufreaktoren	105
7.2.1 Im Kaskadenbetrieb einsetzbare Kunststoffgemische	106
7.2.2 Kontinuierliche Versuche zur thermischen Zersetzung von Polyvinylchlorid in der ersten Kaskadenstufe.....	107
7.2.3 Kontinuierliche Versuche zur thermischen Zersetzung von Poly- styrol, Polyamid 6 und Polyethylen in der zweiten Kaskaden- stufe - Analyse und Quantifizierung der Pyrolysegase	110

7.2.4	Kontinuierliche Versuche zur thermischen Zersetzung von Polystyrol, Polyamid 6 und Polyethylen in der dritten Kaskadenstufe - Analyse und Quantifizierung der Pyrolysegase	117
7.2.5	Thermischen Zersetzung eines quaternären Gemisches aus Polyvinylchlorid, Polystyrol, Polyamid 6 und Polyethylen in der Kaskade aus Kugelkreislaufreaktoren im kontinuierlichen Betrieb	125
7.2.6	Gesamtchlorbilanz für den kontinuierlichen Betrieb der Kaskade aus Kugelkreislaufreaktoren	127
7.2.7	Vergleich mit Experimenten im isothermen Kreislaufreaktor und thermogravimetrischen Untersuchungen	128
7.2.8	Diskussion der Ergebnisse des kontinuierlichen Betriebs	131
7.3	Versuche zur Dehydrochlorierung von Polyvinylchlorid im Pyrolyseofen	135
7.3.1	Diskussion der Ergebnisse der Pyrolyseofenversuche und Vergleich mit thermogravimetrischen, Kreislaufreaktor- und Kugelkreislaufreaktor-Experimenten	138
8	Zusammenfassung der Ergebnisse	140
9	Spektrenanhang	142
9.1	Spektrenanhang – Polystyrol	142
9.2	Spektrenanhang – Pyrolyseofenversuche	147
10	Konstruktionszeichnungen des Kugelkreislaufreaktors und der verschiedenen Hilfseinheiten	157
11	Literatur	200