

ANGEWANDTE CHEMIE

88. Jahrgang 1976

Heft 22

Seite 737 – 774

Verarbeitung von Kunststoffmüll und Altreifen zu Chemie-Rohstoffen, besonders durch Pyrolyse^[**]

Von Hansjörg Sinn, Walter Kaminsky und Jörg Janning^[*]

Der DECHEMA zum 50jährigen Bestehen gewidmet

Nach einer Übersicht über den Anfall an pyrolyzierbarem Material und den Stand der Pyrolyseverfahrensentwicklung in den USA und Japan werden Labor- und Technikumsversuche beschrieben, die nicht die Ausnutzung des Heizwertes, sondern des Rohstoffgehaltes pyrolyzierbarer Produkte zum Ziele haben. In Sandwirbelschichten, die erstaunlicherweise unempfindlich gegen die Eingabestückgröße sind, können Abfallplastik und Autoreifen bis zu 40 Gew.-% zu Aromaten pyrolysiert werden.

1. Anlaß der Untersuchungen

„Hätten die Menschen statt Öllagerstätten oder Kohlelagerstätten irgendwo riesige Halden von grauweißem Pulver mit der mittleren Zusammensetzung der derzeitigen Kunststoffproduktion gefunden, dann wäre unzweifelhaft auf dieser Basis eine Chemische Industrie entstanden.“ Diese Überlegung, 1969 niedergelegt in einem Antrag an die Max-Buchner-Forschungsstiftung, war Anlaß für die Untersuchungen über die Pyrolyse von Kunststoffabfällen.

1973 wurden in der Bundesrepublik Deutschland 6.4×10^6 Tonnen Kunststoffe produziert und 5.1×10^6 Tonnen Kunststoffe verbraucht. Davon waren ca. 1×10^6 Tonnen Verpackung. Das Gesamtaufkommen an Kunststoffabfällen betrug 1973 in der Bundesrepublik Deutschland 1.4×10^6 Tonnen.

[*] Prof. Dr. H. Sinn [*], Dr. W. Kaminsky und Dipl.-Chem. J. Janning
Institut für Anorganische und Angewandte Chemie der Universität
Abteilung Angewandte Chemie
Martin-Luther-King-Platz 6, D-2000 Hamburg 13

[+] Korrespondenzautor.

[**] Erweiterte Fassung von Vorträgen bei der Tagung des Schweizerischen Ingenieur- und Architektenvereins am 10. April 1976 in Basel, bei der ACHEMA 1976 am 19. Juli 1976 in Frankfurt/Main und bei der Austauschsituation der am VKE-Projekt „Wiederverwertung von Kunststoffabfällen“ beteiligten Projektgruppen am 27. April 1974 in Frankfurt/Main.

Davon waren 1×10^6 Tonnen Hausmüll oder hausmüllähnliche Gewerbeabfälle, davon wiederum 700000 Tonnen kurzlebige Verpackungsgüter. Der Gewichtsanteil des Kunststoffs am Hausmüll schwankt zwischen 3 und 5 %, der Volumenanteil zwischen 10 und 15 %. 135000 Tonnen sind Produktionsabfälle der kunststofferzeugenden und -verarbeitenden Industrie. Das mit 0.6 Gew.-% im Hausmüll enthaltene Polyvinylchlorid ist für etwa die Hälfte der Chlorwasserstoffemission bei der Müllverbrennung verantwortlich. 1974 wurden ferner 340000 Tonnen Altreifen erwartet, von denen 200000 Tonnen zur Beseitigung anstehen^[1].

So lange etwa 90 % des in der Welt geförderten Erdöls verbrannt werden, kann die Verbrennung von ge- und verbrauchten Erdölprodukten mit allen anderen Verwendungsarten konkurrieren. So trugen insbesondere die Kunststoffe im Hausmüll gegen Ende der sechziger Jahre erheblich zu dessen Heizwertsteigerung bei. Die in Abbildung 1 angegebenen Werte der Müllverbrennungsanlage in Frankfurt/Main zeigen deutlich den Einbruch der Heizwerte durch die 1974 um ca. 6 % zurückgegangene Kunststoffproduktion^[3]. Bestehende Müllverbrennungsanlagen sind auf einen bestimmten Heizwert des Einsatzgutes optimiert. Höhere Heizwerte durch zunehmenden Kunststoffanteil im Müll führen im Brennraum zu örtlich reduzierenden Atmosphären und begrenzen die Durch-

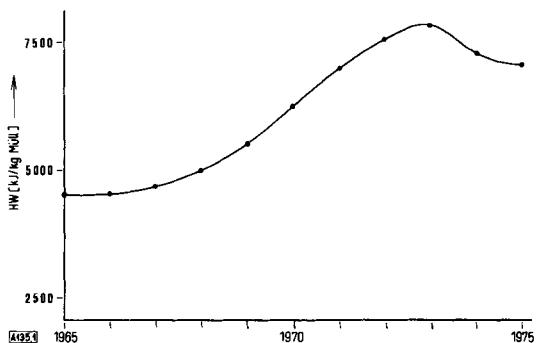


Abb. 1. Entwicklung des Heizwertes (HW) in der Müllverbrennungsanlage Frankfurt/Main (nach [3]). Bis 1973 stieg der Heizwert konstant. Ab 1974 ist ein Heizwertabfall von ca. 9 % zu verzeichnen. Im ersten Halbjahr 1975 zeigte sich noch kein weiterer Aufschwung. Die Ursache dieses Heizwertrückgangs läßt sich nicht ohne weiteres deuten. Sicher ist aber, daß Rohstoffsammlungen, die verringerte Kunststoffproduktion (von 1973 auf 1974 Rückgang um 6 %) und der 1975 um 25 % zurückgegangene Papierabsatz damit zusammenhängen.

satzleistung der Anlagen. Eine grundlegend veränderte Situation ergäbe sich, wenn Rohöl nicht mehr überwiegend als Brennmaterial eingesetzt würde. Immerhin entspricht die deutsche Kunststoffproduktion gewichtsmäßig der deutschen Erdölförderung. Interessant ist in diesem Zusammenhang, daß zwar im Nahen Osten jährlich pro Bohrung über 400000 Tonnen Öl gefördert werden, dagegen in den USA pro Bohrung im Durchschnitt nur 1200 Tonnen und in der Bundesrepublik etwa 2200 Tonnen pro Jahr, und daß pro Landbohrung in den USA oder in der Bundesrepublik ca. 500000 DM aufgewendet werden müssen^[4]. Auch kleine Pyrolyseanlagen wären daher schon jetzt rentabel, wenn sie

1. ein dem Rohöl vergleichbares oder überlegenes Produkt liefern,
2. Investitionskosten von 500000 DM pro 1000 Tonnen im Jahr nicht überschritten,

Tabelle 1. Die wichtigsten Müllpyrolyseverfahren, ihr Entwicklungsstand und ihre Vorteile (nach [5]).

Kurzbezeichnung	Verfahren	Vorteile [a]						Großanlage	Lit.
		A	B	C	D	E	F		
Destragas	Schachtofen, Gleichstrom	+	+	+			+	Kalundborg (DK) 5 t/d	[8]
Garrett	Vertikaler Rohrreaktor	+	+	+	+		+	La Verne, Calif. (USA) 4 t/d	[7]
Sodeteg	Schachtofen, Gleichstrom	+	+	+			+	Grand Quevilly (F) 12 t/d	[44]
Warren Spring	Schachtofen, Gleichstrom	+	+	+	+		+	Laboranlage	[45]
Dr. Fink	Lichtbogenofen	+	+	+		+		Studie	[46]
Prof. Weiss	Hochtemperatur, Druck, Katalysator	+	+	+	+		+	Laboranlage	[5]
2-Stufen-Verbrennung	Zweistufenverbrennung	+	+				+	Laboranlage	[47]
Landgard	Direkt beheizter Drehofen, Gegenstrom	+	+	+				St. Louis, Mo. (USA) 35 t/d	[48]
Lantz	Direkt beheizter Drehofen	+	+	+				San Jose, Calif. (USA) 40 t/d	[46]
Purox	Schachtofen, Gegenstrom, + reines O ₂	+	+	+		+		Terrytown N. J. (USA) 5 t/d	[49]
Andco Torrax	Schachtofen, Gegenstrom, + Luft	+	+	+		+		Buffalo, N. Y. (USA) 75 t/d	[50]
US Bureau of Mines	Druckpyrolyse + Katalysator	+	+	+	+		+	Luxemburg 200 t/d	[51]
West Virginia University	Wirbelschicht	+		+			+	Morgantown, W. Va. (USA) 1 t/d	[52]

[a] A: Geringe Gasmengen; B: wenig Staub; C: Gaserzeugung; D: Ölerzeugung; E: unlösliche Schlacken; F: keine Oxidation von Metallen; G: Eisenmetalle werden zurückgewonnen.

3. energetisch autark arbeiteten und
4. in den Betriebskosten den laufenden Kosten einer Förderstelle entsprachen.

Zur Zeit kann als sicher gelten, daß die Forderungen 1 und 3 erfüllt werden können. Die Erfüllung der Forderung 2 erscheint möglich. Für eine Stellungnahme zur Forderung 4 liegt noch nicht hinreichend Material vor. Entscheidend sind wahrscheinlich die Einstandskosten für den weitgehend von anderen Abfällen separierten Kunststoffmüll.

Um Separierungskosten zu sparen, wurden eine Reihe von Pyrolyseverfahren für unseparierten Müll nur mit dem Ziel der Energiegewinnung entwickelt. Einen hervorragenden Überblick über diese Verfahren und Zugang zur Originalliteratur eröffnet der Tagungsband „Conversion of Refuse to Energy“^[2].

Bei einer vergleichenden Würdigung von Müllverbrennungs- und Müllpyrolyseverfahren kommt *Tanner*^[5] zu folgenden Schlüssen: Einer der Hauptvorteile von Pyrolyseanlagen ist die Minimierung des Gasanfalles. Alle gasführenden Elemente, besonders die Staubabscheider, können daher kleiner als bei Verbrennungsanlagen ausgelegt werden. Ein weiterer Vorteil ist, daß die Energie speicherfähig anfällt, doch scheint noch unklar, ob dieser Vorteil die Installationen rechtfertigt. Als Nachteil wird gewertet, daß Pyrolyseanlagen zerkleinerten Müll verlangen.

Im Vordergrund steht im übrigen nach *Tanner* die hygienische und einwandfreie Beseitigung; die Erwirtschaftung eines Gewinns ist zweitrangig. Nach Betrachtung des Entwicklungszustandes (vgl. Tabelle 1) wird geschlossen: In nächster Zukunft werden die klassischen Verbrennungsverfahren vervollkommen werden, dagegen weisen die Pyrolyseverfahren eine neue und überraschende Richtung, aber es wird noch fünf bis acht Jahre dauern, bis über ihre Nützlichkeit endgültig befunden werden kann.

Interessant ist in diesem Zusammenhang der Vergleich zwischen einem Heizöl, dem Pyrolyseöl aus der San-Diego-Anlage

und dem Flüssiganteil aus der Wirbelschichtpyrolyse einer Kunststoffmodellmischung. Offensichtlich sind die Pyrolyseöle aus unsepariertem Müll relativ stark oxidiert (Tabelle 2).

Tabelle 2. Vergleich von Heizöl (Bunkeröl) und Pyrolyseölen.

	Heizöl [a]	Müllpyrolyse [b]	Pyrolyse Modellmischung [c]	Altreifen- pyrolyse [d]
Zusammensetzung [Gew.-%]				
C	85.7	57.5	83.48	88.0
H	10.5	7.6	7.85	8.5
S	0.5–3.5	0.1–0.3	—	1.15
Cl	—	0.3	5.97	—
O	2.0	33.4	—	—
N	0.9	—	—	—
Aschegehalt [Gew.-%]	0.5	0.2–0.4	—	< 0.01
Heizwert [MJ/kg]	42	24	40	41
Dichte [kg/l]	0.98	1.3	0.891	0.980
Pourpoint [°C]	18–30	32	< –20	– 4
Flammpunkt [°C]	66	57	< +20	< +10
Viskosität [cSt]	18–55	215	11.4	10.6

[a] „No. 6 fuel oil“ [6].

[b] Garrett R + D Comp., San Diego, Calif. (USA) [6].

[c] Die Modellmischung besteht als 7 (Gew.-Teilen) Polyethylen, 2 Polyvinylchlorid, 2 Polystyrol, 1 Polypropylen. Laboranlage in der Universität Hamburg, Prüfmethode nach DIN.

[d] In der einfachen, in Abb. 9 (und 10) gezeigten Prototypanlage in der Universität Hamburg konnte wegen Unterdimensionierung des Kühlers zunächst nur eine höhersiedende Ölfraktion aufgefangen werden, deren physikalisch-chemische Eigenschaften hier wiedergegeben sind. Vollständige stoffliche Analyse vgl. Tabelle 6. Prüfmethode nach DIN.

Die anspruchsvolleren Müllpyrolyseverfahren verlangen eine relativ komplizierte Vorbereitung der Beschickungsstoffe. Das Garret-V erfahren beispielsweise enthält zwei Shredder und zwei Luftsichterstufen. Die eigentliche Pyrolysestufe beschreibt Levy^[7] folgendermaßen: Der Pyrolysereaktor ist ein senkrechtstehendes Edelstahlrohr, in welches das organische Einsatzmaterial pneumatisch eingeblasen wird. Die für die Pyrolyse notwendige Energie und Temperatur wird im Reaktor durch heiße Teerkohleteilchen bereitgestellt. Diese heißen Teerkohleteilchen aus dem Rückstand der Pyrolysereaktion treten in den Reaktor ein, nachdem sie auf 760°C erhitzt worden sind, und werden mit dem zu pyrolysernden Material turbulent vermischt. Fünf Gewichtsteile Teerkohle kommen auf einen Gewichtsteil Einsatzmaterial. Die Pyrolysereaktion findet aufgrund der Wärmeübertragung von der Teerkohle auf das Einsatzmaterial während des Weges durch den Reaktor statt. Das organische Einsatzmaterial wird dabei in Gas und Teerkohle gespalten. Da diese Reaktion endotherm ist, fällt die Temperatur der Mischung bis zum Austritt aus dem Reaktor auf etwa 510°C.

Gas und Teerkohle werden in einem mechanischen Separator oder in einem Zyklon getrennt. Die Teerkohle, deren Menge nun um die neu entstandene vermehrt ist, geht in einen Vorratsbehälter für die Wiederverwendung im Reaktor. Bevor sie in den Reaktor zurückgeführt wird, wird sie auf 760°C erhitzen. Die überschüssige Teerkohle kann als Bodenverbesserungsmittel benutzt werden.

Nachdem das entstandene Gas von der Teerkohle abgetrennt ist, wird es rasch auf 80°C in einem Ölabscheider gekühlt. Zu diesem Zweck wird Öl in den Gasstrom eingesprührt. Die Kühlung muß sehr schnell erfolgen, um chemische Reaktionen, die in der Gasphase ablaufen können, zu unterdrücken und um die Ausbeuteminderung an Brennstoff zu verhindern. Als Kühlöl wird eine Mischung aus Pyrolyseöl und Leichtöl verwendet. Nach der Kühlung separieren sich die flüssigen Brennstoffe im Abscheider.

Der verbleibende Gasstrom durchläuft eine Reihe von Reinigungsschritten und wird dann komprimiert. Ein Teil dieses Gases wird als sauerstofffreies Medium für den pneu-

matischen Transport des organischen Einsatzmaterials und der Teerkohle in und durch den Pyrolysereaktor benötigt, der

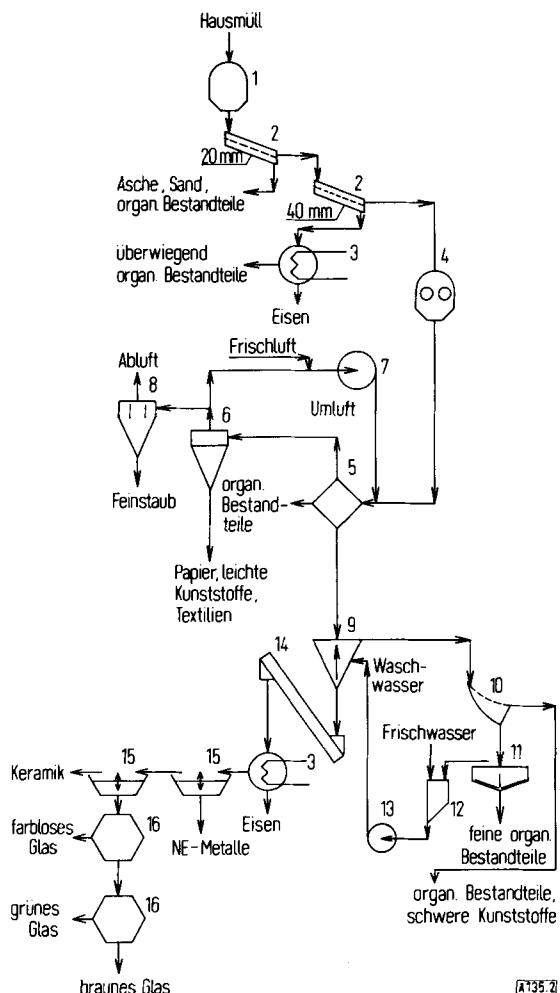


Abb. 2. Schema der Aufbereitungsanlage für Hausmüll an der Technischen Hochschule Aachen (nach [12]). 1: Aufrißvorrichtung, 2: Feinmühlziegel, 3: Überbandmagnetscheider, 4: Schneidwalzenzerkleinerer, 5: Windsichter, 6: Zyklon, 7: Unterwindventilator, 8: Entstaubungsanlage, 9: Aufstromsortierer, 10: Entwässerungseinheit, 11: Eindicker, 12: Pumpensumpf, 13: Pumpe, 14: Austrags- und Entwässerungseinrichtung, 15: Dichtesortieranlage, 16: optisch-mechanisches Sortiergerät.

Rest dient zur Energieerzeugung. (Auf die Unterschiede und Ähnlichkeiten dieses Verfahrens und des später geschilderten Wirbelschichtverfahrens für die Kunststoffpyrolyse sei hingewiesen.)

Verfahren dieser Art stehen Verfahren gegenüber, die praktisch ohne jede Vorbereitung der Beschickung auskommen. Zum Beispiel wird beim Destragasverfahren^[8] der unsortierte Müll in außenbeheizten Retorten erhitzt. Pro Tonne Müll entstehen 500 m³ Gas, die zu zwei Dritteln für die Beheizung verbraucht werden. Pro Tonne Müll können ca. 150 m³ Gas mit der Zusammensetzung H₂ 55 %, CH₄ 10 %, Kohlenwasserstoffe 2 %, CO 11 %, CO₂ 18 % und H₂O 4 % abgegeben werden.

Nach den Erfahrungen, die mit der Vorbereitung des Mülls bei Müllpyrolyseverfahren gemacht werden, kann die Trennung des Mülls in seine Bestandteile als gelöst gelten. Wirtschaftlich sind solche Verfahren jedoch nur dann, wenn mehrere Wertstoffe oder wertvolle Ausgangsstoffe aussortiert werden. Beim Verfahren von *Black Clawson* in Franklin, Ohio für 150 t/d wird die Materialtrennung in einem Naßverfahren in Anlehnung an die Technologie der Papierherstellung durchgeführt^[9]; ähnlich arbeitet das Verfahren R 80 von *Krauss-Maffei*^[10]. Aus einer Leichtfraktion werden im „Pulper“ die Papieranteile zur Pulp „gelöst“, wobei sich aus Plastik- und Stoffmaterial ein separierter „Zopf“ bildet, der der Pyrolyse zugeführt werden kann.

Das *Bureau of Mines*, USA, betreibt im halbtechnischen Maßstab ein Trockenverfahren zur Trennung von Rohmüll in seine Komponenten. Rotormühlen und Luftsichter sind mehrfach kombiniert. Eine Einrichtung zur Plastikauslese durch elektrostatische Aufladung wird erprobt^[9, 11]. *Hoberg* an der Technischen Hochschule Aachen hat das Verfahren verfeinert und Strom- und Schwerelosigkeitsklassierer eingebaut^[12] (Abb. 2).

Tabelle 3. Zusammensetzung pyrolyzierbarer Rückstände und Altmaterialien (Werte für Nordrhein-Westfalen) (nach [14]).

Bezeichnung	Menge [t/a]	Heizwert [kcal/kg]	organ.	Zusammensetzung [%]					Anlieferungsform [c]
				Wasser	Metall	Schwefel	Chlor	SiO ₂ u. a. m.	
Haushüllähnlicher Industriemüll									
Gewerbemüll		3400	64	10	—	1	1	24	A, B
Feste Sonderabfälle									
Kunststoffe ohne PVC [a]	20000	6500	80	—	—	1	5	14	A, B, C, E
PVC [a]	3000	4500	42	—	—	—	57	1	A, B, C, E
Chemieabfälle, Lacke und Farben in Emballagen	20000	5500	42	20	25	2	1	10	B, C, D
Gummi (ohne Altreifen)	2000	4500	65	—	25	10	—	—	A, B
Altreifen	87000	6700	69	—	19	1.5	—	10.5	E
Bitumen	15000	5200	—	—	—	—	—	—	B, C
Bleich- und Filtererden	20000	4000	45	3	—	2	—	50	B, E
Bindemittel, Pigmente	5000	2500	37	10	—	1	2	50	B, C
Autoshredderabfälle	40000	—	—	—	—	—	—	—	A, E
Altkabel	20000	1700	15	—	70 [b]	—	15	—	E
Pastöse Abfälle									
Säureharze aus Altölraffinerien	40000	4800	45	20	—	15	—	20	C, F
Säureharze aus Oleumanlagen	5000	2100	35	15	—	24	—	26	C, F
Schwerölrückstände	20000	4000	42	30	—	3	—	25	C, F
Farben- und Lackrückstände	1000	7800	98	—	—	2	0.2	—	B, C, F
Flüssige Abfälle									
Altöl	150000	8700	—	—	—	—	—	—	C, F
Ölschlämme	100000	5500	—	—	—	—	—	—	C, F
Lösungsmittel	80000	8300	—	—	—	—	—	—	C, F
Farbschlämme	15000	2500	—	—	—	—	—	—	B, C, F
Toxische Abfälle									
Chromathaltige Schlämme	3000	—	—	85	15	—	—	—	

[a] Erhebliche Mengen sind bereits im Gewerbemüll enthalten (z. B. Verpackungen).

[b] Kupferinhalt 50 %, Rest Blei, Stahl, Aluminium.

[c] A: Container, B: Mulden, C: Fässer, D: Flaschen, E: Lkw, F: Tankwagen.

Eine weitere Quelle relativ stark kunststoffhaltigen Materials, das der Pyrolyse zugänglich gemacht werden kann, liegt in der Autoverschrottung. 1973 wurden in der Bundesrepublik Deutschland 3 643 000 Pkws mit mittlerem Leergewicht von 1 t/Stück gefertigt, die irgendwann zu verschrotten sind. Pro Tonne fallen ca. 250 kg Kunststoff, Gummi, Glas, Textilien und Pappe in relativ leicht separierbarer Form an. Dies sind ca. 1×10^6 Tonnen pro Jahr mit steigender Tendenz. Zur Zeit wird das Material feinkörnig oder staubförmig zur Deponie gegeben.

Außerdem fallen erhebliche Kunststoffmengen (einige 10000 t/Jahr) in Form von Kabelresten an. Derzeit ist Kupfer der gesuchte Wertstoff. Die Entkabelung geschieht (vorsichtshalber) in Ofenkammern durch Abbrennen unter beträchtlicher HCl-Emission und Ablöschen des entkabelten Kupferschrottes oder, dem Stande der Technik entsprechend, in mechanischen Entkabelungsanlagen mit anschließender Trennung von Metall und Isoliermaterial. Für die Deponie des Isolermaterials werden bis zu 40 DM/Tonne verlangt.

Schließlich sei daran erinnert, daß auch das getrennte Ein sammeln von Müllfraktionen möglich ist, wie das Funabashi-Projekt bewies^[13]. Tabelle 3 enthält eine Aufstellung über die in Nordrhein-Westfalen anfallenden pyrolyzierbaren Abfälle^[14].

2. Pyrolyse von separierten Kunststoffen

Matsumoto et al.^[15] und *Oda* et al.^[16] gaben fast gleiche Zersetzungskurven für relativ lange Verweilzeiten in der Pyrolysezone (> 20 Minuten) an (Abb. 3 und 4).

Oda et al.^[16] entwickelten ein Verfahren, bei dem ca. 20 Gew.-% PVC enthaltender Plastikmüll bei einer Verweilzeit von 40 Minuten bei 280 bis 300°C dehydrochloriert wird.

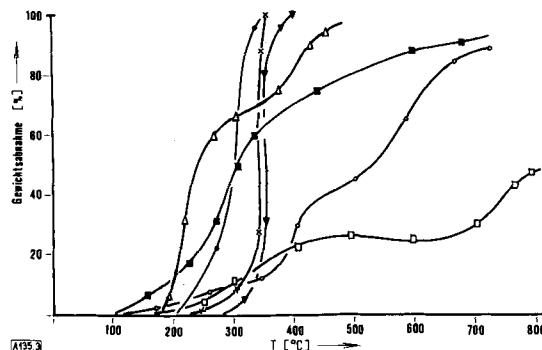


Abb. 3. Zersetzungskurven von Kunststoffen als Funktion der Temperatur (nach [15, 16]). ●: Polypropylen, x: Polyethylen, ▼: Polystyrol, △: Hart-Polyvinylchlorid, ■: Aminoplaste, ○: Phenoplaste, □: Polyester.

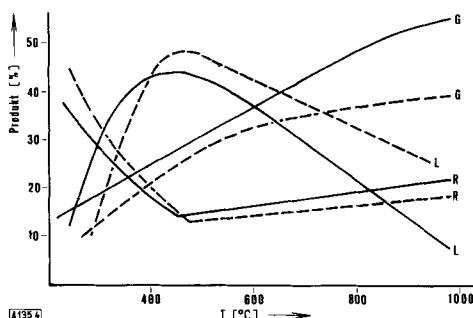


Abb. 4. Produktzusammensetzung bei der Pyrolyse einer Kunststoffmischung als Funktion der Temperatur (Verweilzeit als Parameter; ——: 1.5 h, - - -: 0.5 h). G: Gasförmige Produkte, L: flüssige Produkte, R: Rückstand (nach [15]).

Das abgespaltene HCl-Gas wird als wässrige Salzsäure gewonnen und die entstandene Teerkohle zusammen mit dem bei dieser Temperatur weitgehend unzersetzten bleibenden restlichen Plastikmaterial bei Luftüberschub in einer Brennkammer verbrannt. Die Verbrennungsgase verlassen einen Venturiwäscher mit ca. 10 ppm HCl, bis zu 50 mg Pb pro Normkubikmeter und 0.8 mg Cd pro Normkubikmeter. Die Abwasser verlassen ein Kohlefilter mit pH = 7.8, < 0.01 ppm Cadmium und 0.1 ppm Blei. Eine Versuchsanlage für 5 t/Tag wurde 1973 in Koshigaya-City errichtet. Die Anlage erfüllt den beabsichtigten Zweck, Luft- und Wasserverunreinigungen zu vermeiden.

Für die Gewinnung eines (innerbetrieblich verwendbaren) Heizöles aus Abfällen der Polyethylenproduktion haben

Kitaoka et al.^[17], Shimizu et al.^[18] und Speth^[19] prinzipiell gleiche Vorschläge gemacht. Zersetzt wird in außenbeheizten Rührkesseln bei 420 bis 455°C, wobei fast 90 Gew.-% des Einsatzmaterials als Öl mit einem oberen Heizwert von 11 000 kcal/kg neben 5 % C₁- bis C₄-Kohlenwasserstoffen und geringen Rußanteilen entstehen. Die Verfahren zeichnen sich durch lange Verweilzeiten und Rückführung höhersiedender Anteile in das Reaktionsgefäß aus. Für die japanische Anlage mit 1 t/Std. Durchsatz liegen seit 1971 Betriebserfahrung und Kostenangaben vor. Im Mittel sind 200 kcal/kg Spaltenergie aufzuwenden. Die Gesamtkosten betragen ca. 22 000 Yen/t; Aufrechnung der Ölerlöse einerseits und der gesparten Deponiekosten andererseits führt zu einem Gewinn von etwa 650 Yen/t (ca. 185 DM/t bzw. 5 DM/t).

Praktisch eine Kombination von vorgeschalteter Dehydrochlorierung und thermischer Zersetzung in einem durch Rückfluß gesteuerten und dem Einsatzstoff angepaßten Pyrolysekessel haben Matsumoto et al.^[15] in einer halbtechnischen Anlage mit 100 kg/Std. seit 1971 durchgeführt. Abbildung 5 zeigt das apparative Fließbild ihrer Anlage. Das Einsatzmaterial wird im Schmelzkessel 8 bei etwa 300°C geschmolzen. Dabei wird der überwiegende Anteil des Chlors aus dem PVC als HCl abgespalten; das über einen Kühlert entweichende HCl wird ohne weitere Reinigung im Absorber 14 absorbiert. Das geschmolzene, dehydrochlorierte Plastikmaterial fließt dann in den aus Crackteil und Rückflußteil bestehenden Spaltkessel 9. Eine starke Umwälzung der Schmelze in der Crackzone, die auf 400 bis 500°C gehalten wird, vermeidet einen schädlichen Temperaturgradienten. Die Temperatur der Rückflußzone wird dem Einsatzgut so angepaßt, daß wachslige Zersetzungprodukte in die Crackzone rückgeführt werden und der Gasanteil möglichst klein bleibt. Typische Testergebnisse sind in Tabelle 4 zusammengestellt. Die ökonomische Mindestgröße soll für Betriebsabfälle bei 20 t/Tag, für Plastik aus Haushaltsabfällen bei 50 t/Tag liegen.

Ähnliche Untersuchungen von Tsutsumi^[20] sind bereits früher referiert worden^[21]. Auf den Einsatz der Mikrowellenheizung zum Aufschmelzen sowie zur Vorabspaltung der Salzsäure sei hier nochmals hingewiesen. Als eigentliche Pyrolysereaktoren dienen außenbeheizte Schnecken. Interessant ist, daß Tsutsumi^[22] neuerdings eine ökonomische Lösung nicht als wahrscheinlich ansieht. Ein bemerkenswerter neuer Vor-

Tabelle 4. Typische Testergebnisse der Pilotanlage Mitsubishi Heavy Industries (nach [15]). Polypropylen (1) und (2) unterscheiden sich durch ataktische Anteile.

Einsatzstoffe	Produktzusammensetzung [Gew.-%]			Ausb.	Flamm-punkt [°C]	Visko-sität [cSt]	Stock-punkt [°C]	Asche-gehalt [%]	Schwefel-gehalt [%]	Spez. Gew.	Heizwert [kcal/kg]	Feuchte [%]
	Gas	Öl	HCl	[%]								
Polypropylen (1)	1.8	97.1		98.9	-15	1.21	<-40	<0.01	<0.01	0.766	10960	<0.1
Polypropylen (2)	4.3	95.0		99.3	-15	1.10	<-40	<0.01	<0.01	0.766	11170	<0.1
Polypropylen Polystyrol Polyethylen	50 % 30 % 20 %	5.4	93.8	99.2	-30	1.16	<-40	<0.01	<0.01	0.802	10620	<0.1
Polypropylen Phenol	75 % 25 %	5.3	82.9	88.2	-6	1.46	<-40	<0.01	<0.01	0.778	11270	<0.1
Polyethylen PVC	75 % 25 %			87.7	3	1.42	-4	0.03	<0.01	0.782	11680	<0.1
Gemisch [a]	11.9	73.2	7.7	92.8	2	1.33	4	<0.01	<0.01	0.796	11210	<0.1

[a] Zusammensetzung: Hochdruck-Polyethylen 35.7 %, Niederdruck-Polyethylen 14.2 %, Polypropylen 10.8 %, Polystyrol 16.9 %, PVC 18.0 %, andere Bestandteile 4.4 %.

schlag ist, die Pyrolyse mit auf 500 bis 650°C überhitztem Wasserdampf aus einer Müllverbrennungsanlage durchzuführen (Abb. 6).

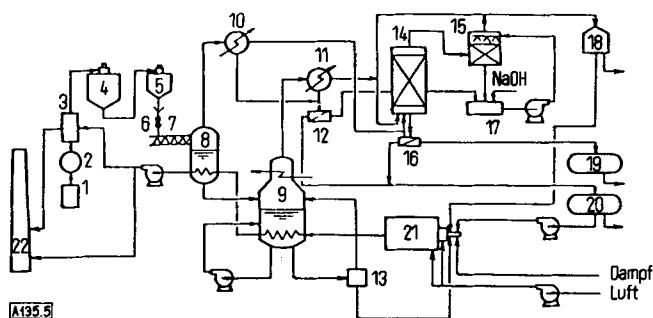


Abb. 5. Fließbild der zweistufigen Zersetzungsanlage von Matsumoto et al. (nach [15]). 1: Kunststoffabfälle, 2: Zerkleinerer, 3: Trockner, 4: Vorratsbehälter, 5: Einfülltrichter, 6: Drehventil, 7: Förderschnecke, 8: Schmelzkessel, 9: Spaltkessel, 10 und 11: Kühler, 12 und 16: Ölabscheider, 13: Rückstandsausstrahl, 14: Absorptionsturm, 15: Neutralisierungsturm, 17: Laugentank, 18: Gasometer, 19: Salzsäuretank, 20: Ölauffangtank, 21: Brenner, 22: Abgasschlot.

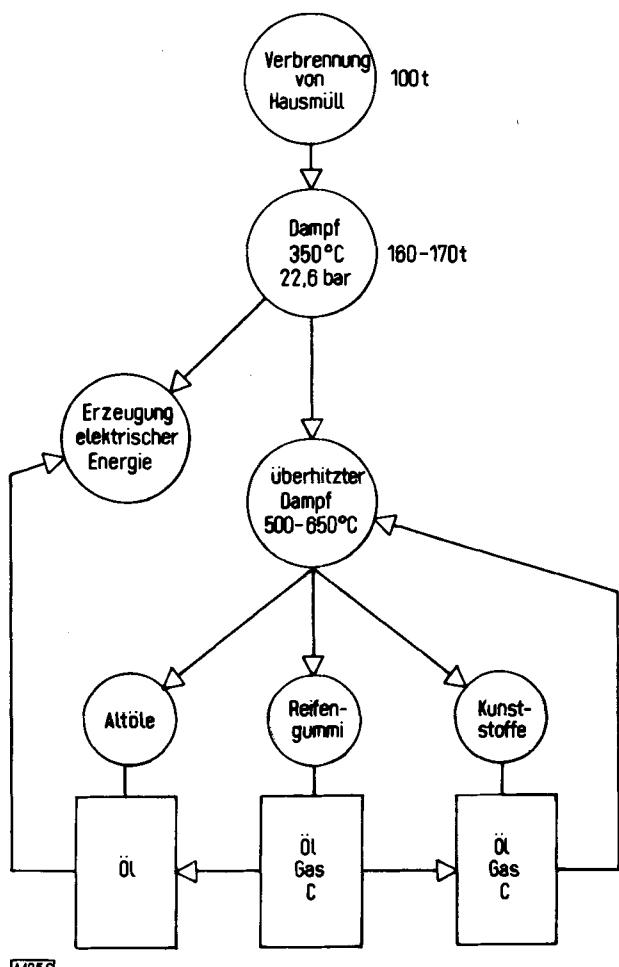


Abb. 6. Vorschlag für einen zukünftigen Pyrolyseprozeß für Industriemüll (nach [22]). Aus den Altölen werden 70 bis 95 % Öl gewonnen, aus Reifengummi 40 % Öl, 20 bis 25 % Gas und 30 bis 35 % C, während Kunststoffe 90 bis 92 % Öl, 8 bis 9 % Gas und 2 bis 3 % C liefern [22].

Während für die Überhitzung von 160 t Dampf von 350°C bei ca. 23 bar – wie er aus einer Müllverbrennungsanlage anfällt – auf 500 bis 650°C nur 7 t Öl verbrannt werden müssen, können mit diesen 160 t Dampf ca. 80 t Plastik oder Altreifenmaterial in Heizöl aufgespalten werden. Es wird eine 1 t/Tag-Anlage für die Polystyrolspaltung mit überhitztem Wasserdampf betrieben. Auf die Versuche, Polyurethan-

schäume, Polyamide und Polyester mit dem Ziel der Rückgewinnung von Ausgangsstoffen hydrolytisch zu spalten, sei hier verwiesen (s. Abschnitt 6).

Der in Japan entwickelte Fluid-Cracking-Process^[23] wird seit 1974 in einer 5 t/Tag-Anlage bei Jacult in Yogo durchgeführt (siehe Schema in ^[21]). Der durch partielle Verbrennung des Einsatzmaterials beheizte Sandcracker mit 1000 mm Durchmesser wird zwischen 350 und 600°C zur Spaltung von Polystyrol-Einwegflaschen betrieben.

Bei einer Installation von 26 kW und einem Dampfverbrauch von 500 kg/Std. und Kühlwasserverbrauch von 5 m³/Std. werden 80 bis 85 Gew.-% des Einsatzmaterials in Öl übergeführt. Das Öl hat ein mittleres Molekulargewicht von 176 und besteht aus 1,5 % Benzol, Toluol und Ethylbenzol, 62 % Styrol und 30 % Di- und Oligostyrol neben höhersiedenden Fraktionen. Die Investitionskosten betrugen 1973 etwas über 1×10^6 DM^[23]. Das Verfahren soll für andere Kunststoffe mit bis zu 10 Gew.-% PVC und auch für Autoreifen anwendbar sein. Durch die Wärmeerzeugung mit Hilfe partieller Verbrennung, die natürlich eine vorteilhafte Energienutzung ermöglicht, enthalten die Produkte auch Oxidationsprodukte (Heizwert 9510 kcal/kg, Heizwert Styrol 10060 kcal/kg).

Eine ähnliche Anlage für 3 t Kunststoff pro Tag wurde 1973 von der Sumitomo Machinery and Shipbuilding Co.^[24] im Werk Tshiba für 1.2×10^6 DM errichtet. Bei den Testläufen werden bei 450 bis 500°C ca. 75 Gew.-% des eingesetzten Materials als Heizöl gewonnen. Im „Ofen“ wird das Sandwirbelbett durch von unten einströmende Luft aufrechterhalten; ca. 15 % der aufgegebenen Kunststoffe müssen zur Wärmeerzeugung und Lieferung der Spaltenergie verbrannt werden. Über einen Zyklon zur Abscheidung von Ruß wird eine Rektifikationskolonne angefahren. Nicht kondensierbare Gase werden verbrannt und die Verbrennungsgase nach Auswaschen der HCl abgeblasen.

Wirbelschicht-Pyrolyseanlagen ohne Sauerstoffzufuhr werden in Japan nicht betrieben. An eine andere Verwendung der anfallenden Gase und Öle als zu Heizzwecken scheint man dort derzeit nicht zu denken. Recycling im Sinne der Rohstoffverwertung ist aber bei Neuentwicklungen geplant.

Eine Besonderheit ist das im Technischen Forschungsinstitut in Osaka entwickelte Pyrolyseverfahren (10 kg/Std.), bei dem durch die Dehydrochlorierung von PVC bei 300 bis 350°C Polyene entstehen, die z.B. zu Ionenaustauschern aufgearbeitet werden können^[25].

Im Rahmen des vom VKE begründeten Forschungsprojektes „Wiederverwertung von Kunststoffabfällen“^[26] bearbeitet die Bayer AG den hydrolytischen Abbau von Polyurethenen und Polyester^[53-80]. *Grigat*^[27] konnte zeigen, daß in Schneckenapparaten unter Dampzfzuführung die Hydrolyse von Polyurethanen unter Bildung von Toluylendiamin, das mit Phosgen wieder zu Toluylendiisocyanat umgesetzt wird, und Polyether, wie er aus Glykol und Alkylenoxid erhalten wurde, möglich ist. Bei der so geleiteten Hydrolyse wird also lediglich das als Phosgen eingeführte C-Atom der Isocyanatgruppe als CO₂ aus dem Urethan entfernt.

Die in Hamburg laufenden Arbeiten haben zum Ziel, die Eignung von Kunststoffschröppel als Rohstoffquelle zu untersuchen. Nach Abschluß der Laboruntersuchungen^[28, 29] wurden sie in das VKE-Forschungsprogramm^[26] „Wiederverwertung von Kunststoffabfällen“ als Teilprojekt Pyrolyse eingebunden^[30]. Für die Laboruntersuchungen wurde von Menzel eine Sandwirbelschicht^[28] und von Perkow eine

Salzschmelze^[29] jeweils mit 100 g/Std. Durchsatz verwendet. Die Laborapparatur zur Wirbelschichtpyrolyse^[31, 21, 28] ist in Abbildung 7 dargestellt und erklärt.

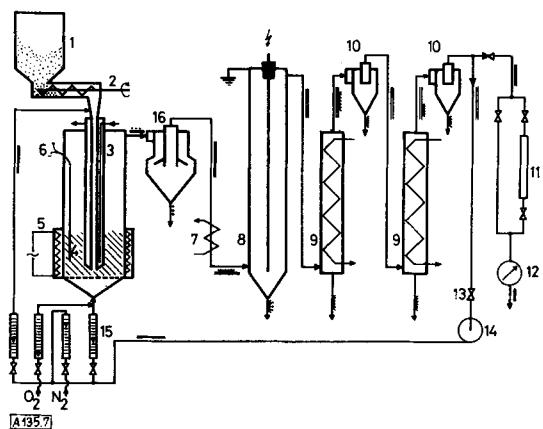


Abb. 7. Schematische Darstellung der Laborapparatur von Menzel [28] zur Wirbelschichtpyrolyse. 1: Vorratsbunker, 2: Dosierschnecke, 3: gekühltes Tauchrohr, 4: Wirbelschicht, 5: elektrische Heizung, 6: Thermoelement, 7: Liebkühler, 8: Röhrenelektrofilter, 9: Intensivkühler, 10: Zyklon, 11: Gasprobenentnahme, 12: Gasuhr, 13: Drosselventil, 14: Membranpumpe, 15: Strömungsmeßeinheit, 16: Füllstoffabscheider.

Bei der Salzschmelzenpyrolyse von Perkow^[29] ließ sich der Energieaufwand für die Pyrolyse besonders gut messen (Tabelle 5).

Obwohl der Salzschmelzenreaktor energetisch günstiger ist als der Wirbelschichtreaktor, haben wir aus Korrosionsgründen und wegen der in der Salzschmelze stets größeren Kohlenstoffabscheidung die Salzschmelzenpyrolyse zunächst nicht weiter verfolgt.

Nachdem der Auftrag, eine Technikumsanlage mit 10 kg/Std. Durchsatz zu errichten, gegeben war^[30], wurde mit einem Reaktor, den wir als TPT (Technikumsprototyp)

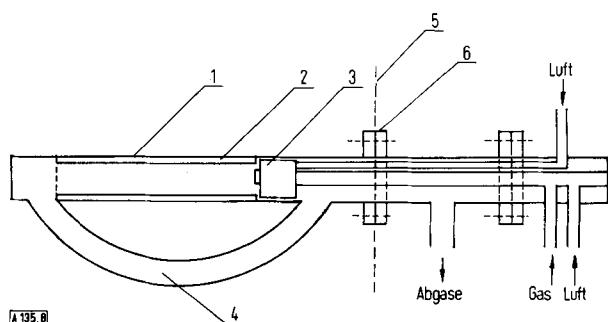


Abb. 8. Schnittzeichnung eines Strahlheizrohrs für den Technikumsreaktor (Abb. 9). 1: Strahlrohr, 2: Keramikeinsatz, 3: Brennerkopf, 4: Abgasrohr, 5: Reaktorwand, 6: Anschlußflansch.

Tabelle 5. Vergleich gemessener und berechneter Werte für die Energiebilanz bei der Salzschmelzenpyrolyse. Pyrolysetemperatur 690°C (nach [29]).

Einsatzmaterial	Reaktionsenthalpie bei 250°C [kcal/kg]	berechnete Werte		gemessene Werte	
		Wärmeabfuhr [kcal/kg]	Energieverbrauch [kcal/kg]	Energieverbrauch [kcal/kg]	Abweichung [%]
Polyethylen	649	440	1089	1110	+1.9
Polypropylen	535	390	925	920	-0.5
Polyvinylchlorid	55	222	277	250	-9.7
Polystyrol	282	347	629	670	+6.5
Polymethylmethacrylat	163	375	538	580	+7.8
Modellmischung [a]	479	389	868	830	-4.4

[a] Zusammensetzung: 7 (Gew.-Teile) Polyethylen, 1 Polypropylen, 2 Polystyrol, 2 Polyvinylchlorid.

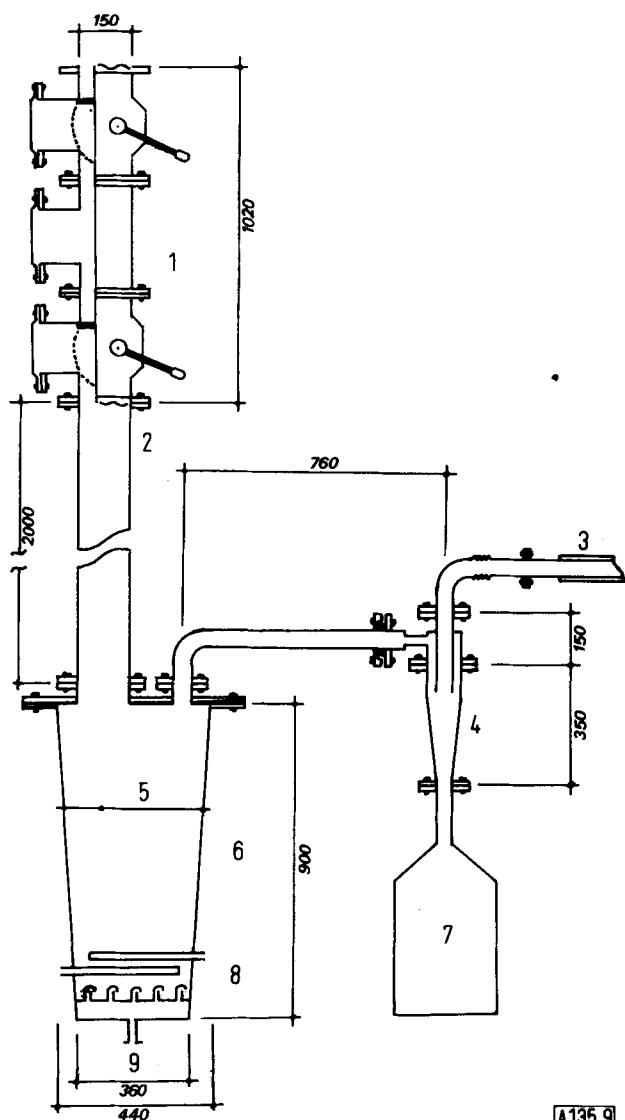


Abb. 9. Technikumsprototyp mit Eintragvorrichtung zur Pyrolyse von Reifenstücken. 1: Schleusenkammer, 2: Fallrohr, 3: Kühler, 4: Zyklon, 5: Prallstange, 6: Reaktor, 7: Vorlage Ruß, 8: Strahlheizrohre (Abb. 8), 9: Wirbelgaseinlaß.

bezeichnen, experimentiert. Dazu wurde ein konventioneller Mülleimer mit 110 Liter Inhalt im Boden mit Ermeto-Schott-Verschraubungen, durch die gebogene Gaseinleitungsrohre gesteckt wurden, versehen. Seitlich wurden, um beim Prinzip der indirekten Heizung zu bleiben und jede Produktverunreinigung zu vermeiden, Strahlheizrohre eingesteckt, die Menzel, Kaminsky und Tysarczyk in Verkleinerung der handelsüblichen Strahlheizrohre nach Schmidt^[32] entwickelten (Abb. 8 und 9).

Die Wärmeübertragung auf das Pyrolysegut erfolgt also indirekt unter Luftausschluß teils durch Strahlung; die hellglühenden Strahlheizrohre (Material 1.4876) sind von wirbelndem Sand und Pyrolysegut umgeben.

Zur Gutaufgabe diente zunächst ein gekühltes Paßrohr im Deckel, durch das manuell Kunststoffstangen entsprechenden Durchmessers eingeschoben wurden (20 g/Stück). Nachdem wir erkannt hatten, daß in die geheizte Wirbelschicht sogar Brocken mit mehr als 1 kg Einzelgewicht eingetragen werden konnten, bauten wir eine alte Vakuumsschleuse auf ein Einwurfrohr. Die Größenverhältnisse ergeben sich aus Abbildung 10.

Der mit 40 kg sehr feinkörnigem Sand gefüllte Technikumsprototyp verarbeitet pro Stunde bis zu 20 kg Polyethylen oder 15 kg alte Autoreifen mit Einzelstückgewichten bis zu 1.3 kg (im Dauerversuch wurde alle drei Minuten ein Altreifenstück

von 0.7 kg eingeworfen). Beim Technikumsprototyp werden derzeit die Pyrolysegase ohne weitere Behandlung einer von der BASF bereitgestellten geschlossenen, geräuscharmen Fackel zugeleitet. Typische Ergebnisse von Pyrolysen enthält Tabelle 6.

Auf frühere Darstellungen^[21], die die Temperaturabhängigkeit der Produktzusammensetzung besonders bei der Pyrolyse in der Salzsäure belegen, sei hier verwiesen. Die Abbildungen 11a bis 11d zeigen entsprechende Versuche in der Sandwirbelschicht für Polyethylen, Polypropylen, Polystyrol und zerkleinerte Altreifen als Einsatzmaterial.

Ergänzend zu den geschilderten Untersuchungen führt Janning in einem Laborreaktor aus Metall Pyrolyseversuche mit Zuspeisung von Wasserdampf durch. Der Einfluß von Wasserdampf auf das Produktspektrum ist beträchtlich (Abb.

Tabelle 6. Produkte und Massenbilanzierung bei der Pyrolyse von Kunststoffen [a, b].

Versuchsbedingungen Einsatzmaterial Reaktor Temperatur [°C]	PE/N ₂				PE/SpG				PE/SpG/Kat				PSt			
	LWS		LSS		TPT [c]		LWS		LWS		LWS		LWS		LSS	
	740	840	740	850	740	840	740	830	690	790	640	740	640	740		
Identifizierte Produkte																
Wasserstoff	0.3	1.2	0.6	1.6	0.4	0.5	0.5	1.0	0.8	1.9	+	0.03	—	0.3		
Methan	6.7	13.1	13.7	23.5	7.9	11.9	16.1	23.7	13.7	16.7	0.1	0.3	0.7	2.6		
Ethan	3.5	5.1	6.8	4.8	4.8	6.6	5.3	3.8	5.9	4.1	0.02	0.05	0.1	0.4		
Ethylen	33.8	44.7	22.0	26.8	30.1	32.9	25.4	27.6	16.9	10.9	0.3	0.5	0.9	2.2		
Propan	+	+	0.5	0.1	1.2	0.8	+	+	+	0.7	+	+	+	+	+	
Propen	21.8	13.1	12.4	4.5	19.3	19.9	9.3	3.8	8.5	6.4	0.01	0.02	+	+	+	
Isobuten, Butan	8.4	1.6	2.1	0.4	7.5	5.7	1.1	0.2	0.9	2.5	+	+	+	+	+	
Butene	3.2	0.7	3.4	1.9	8.0	6.7	0.5	0.1	0.6	1.2	+	+	+	+	+	
Butadien	9.9	6.2	—	—	—	—	2.8	2.0	1.6	2.5	+	+	+	+	+	
Isopren	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
Cyclopenten	+	+	+	+	1.2	0.7	0.5	0.1	0.2	0.8	+	+	o	o	o	
Cyclo- u. Dicyclopentadien	+	1.2	0.7	0.1	1.0	2.4	1.0	0.5	0.8	0.8	+	0.01	o	o	o	
2,4-Dimethyl-1-hepten	o	o	o	o	o	o	o	o	o	o	o	o	o	o	o	
Aliphaten C ₅ –C ₈	0.07	0.3	2.1	0.1	11.3	3.6	4.6	0.7	4.8	9.7	+	+	o	o	o	
Aliphaten ≥ C ₉	4.5	+	5.0	0.1	2.9	+	7.1	+	17.0	4.4	—	—	—	—	—	
Benzol	0.05	5.2	7.3	11.3	3.0	6.4	12.2	16.2	3.2	7.4	0.2	2.1	3.3	13.8		
Toluol	0.02	1.1	2.2	1.7	1.1	1.5	3.6	4.0	1.5	5.1	1.5	4.5	9.9	10.0		
Xylole u. Ethylbenzol	0.01	0.04	0.3	0.2	+	+	1.1	0.6	0.5	2.3	0.5	1.2	4.0	2.8		
Allyl- u. Propylbenzol	—	+	—	+	o	o	+	+	o	0.7	+	+	o	o	o	
Styrol	0.04	0.2	0.5	1.0	+	0.3	1.1	2.9	0.5	0.6	79.8	71.6	63.6	41.4		
α-Methylstyrol	—	+	—	+	o	o	o	+	+	0.4	1.7	2.6	3.2	1.8		
Inden u. Indan	0.02	0.2	0.1	0.2	+	+	0.3	1.3	0.2	0.3	0.6	1.4	+	+		
Naphthalin	0.02	0.7	1.3	3.0	0.3	+	0.7	2.7	0.07	0.8	0.1	0.8	1.4	4.4		
Methylnaphthaline	0.01	0.2	0.3	0.4	o	o	0.15	0.6	0.01	0.5	+	0.1	+	+		
Biphenyl	+	0.09	0.2	0.3	o	o	0.02	0.3	o	o	0.01	0.2	0.4	1.3		
Diphenylalkane	—	—	—	—	o	o	—	—	o	o	3.8	1.5	o	o	o	
Acenaphthenen- <u>naphthylen</u>	+	0.2	0.1	0.4	+	+	0.02	0.5	o	o	+	+	o	o	o	
Fluoren	+	0.09	+	+	o	o	0.01	0.1	o	o	+	0.1	o	o	o	
1-Benzyl-2-methyl-3,4-benzocyclobuten	—	—	—	—	o	o	—	o	o	o	5.0	0.05	o	o	o	
Dimere Styrole	—	—	—	—	o	o	—	o	—	—	0.6	2.2	0.4	0.2	0.2	
Phenanthren	+	0.4	0.2	0.6	o	o	0.01	0.4	o	o	0.06	0.5	1.6	3.8		
Anthracen	+	+	+	+	o	o	+	+	o	o	+	+	+	+		
Methacrylsäuremethylester	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
Wasser	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
Kohlenmonoxid	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
Kohlendioxid	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
Kohlenstoff	0.4	1.4	1.2	7.9	o	o	0.9	1.6	9.1	17.3	0.04	0.3	3.2	7.2		
Σ gasförmige Kohlenwasserstoffe	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
+ Wasserstoff	87.6	85.7	61.5	63.6	79.2	85.0	61.0	62.2	48.1	46.9	0.4	0.9	1.7	5.5		
Σ Aliphaten > C ₄	4.6	1.5	7.8	0.3	16.4	6.7	13.2	1.3	22.8	15.7	+	+	o	o	o	
Σ Aromaten	0.2	8.4	12.5	19.1	4.4	8.2	19.2	29.6	6.0	18.1	93.9	88.9	87.8	79.5		
Oben nicht aufgeführte Pyrolyseprodukte	o	1.3	4.2	3.7	o	0.1	o	4.5	0.2	o	4.7	6.3	5.0	1.2		
Gaschromatographisch nicht erfaßt	5.8	0.6	10.2	3.5	o	o	5.1	1.9	11.3	o	0.1	0.2	0.8	6.3		
Chlorwasserstoff	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
Schwefelwasserstoff	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
Füllstoffe	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
Bilanzsumme	98.6	98.9	97.4	98.1	100.0	100.0	99.4	101.1	97.5	98.0	99.1	96.6	98.5	96.7		

[a] Abkürzungen: PE: Polyethylen, PSt: Polystyrol, PVC: Polyvinylchlorid, PP: Polypropylen, PMMA: Polymethylmethacrylat, MM: Modellmischung (7 PE/1 PP/2 PSt/2 PVC), LWS: Laborwirbelschicht, LSS: Laborsalzsäure, TPT: Technikumsreaktor (Prototyp), SpG: Spaltgas (nicht kondensierte Pyrolysegase), Kat: Katalysator (Zeolith).

12). Es überrascht der hohe Rußanteil. Wie wir jetzt wissen, wird die im Vergleich zum Quarzreaktor hohe Rußbildung durch Reaktionen an der Metallwand ausgelöst. Die Untersuchung beweist aber erwartungsgemäß, daß Zusätze von Wasserdampf auftretende Rußbildung unterdrücken.

3. Eine Technikumsapparatur

Die geschilderten Vorversuche führten zur Konzipierung einer Technikumsapparatur, deren Gesamtaufbau in Abbildung 13 dargestellt ist. Zur Pyrolyse des eingebrachten Kunststoffes dient ein Wirbelbettreaktor mit einem Hilfswirbelbett aus Quarzsand bei etwa 800 °C. Als Wirbelgas wird vorge-

wärmtes Pyrolysegas benutzt. Die Wärmezufuhr geschieht durch Strahlrohre, die wahlweise mit Propan oder Pyrolysegas beheizt werden können. Die Ausgabe erfolgt entweder am Kopf des Reaktors über eine Zellenradschleuse (ZR 1) oder über eine wassergekühlte Schnecke (ZR 2 mit S 1) in das Quarzsandwirbelbett.

Zum Abzug des Quarzsandes ist eine wassergekühlte Schneckenaustragsvorrichtung (S 2) vorgesehen. Am Kopf des Reaktors befindet sich eine Sicherheitsberstscheibe. Der Wirbelboden ist gegen die Waagerechte um etwa 15° geneigt und trägt als Gasverteilervorrichtungen umgebogene Rohre, die im Boden durch eine Verschraubung senkrecht verschieblich angeordnet sind, so daß der Abstand vom Wirbelboden verändert werden kann. Dadurch soll eine Absetzzone für kleine Metallstücke, beispielsweise wenn der Reaktor zum

740	PVC		PP		PMMA		740	Reifengummi		MM					
	LWS 845	LSS 740	LWS 740	LSS 740	LWS 740	LSS 690		LWS 840	LSS 790	TPT/N ₂ [c]	LWS 790	LSS 790			
0.7	0.8	0.6	0.8	0.5	0.7	+	0.3	0.8	1.4	1.0	1.3	1.4	3.5	0.7	0.9
2.8	3.0	2.7	3.2	17.0	21.0	+	7.4	10.2	12.2	9.3	11.8	20.2	22.2	13.0	18.6
0.4	0.2	0.6	0.6	4.4	3.7	+	0.9	1.2	0.6	2.1	1.3	4.2	5.7	3.0	4.1
2.2	1.7	1.1	1.5	13.9	15.5	+	4.5	2.6	2.1	3.8	4.0	18.0	19.9	13.2	17.4
○	○	○	○	+	+	+	1.4	+	+	+	+	0.3	0.7	0.04	+
0.4	0.1	0.5	0.5	13.7	16.3	+	11.5	0.7	0.2	4.5	1.8	6.9	11.1	2.7	6.6
○	○	○	○	5.3	6.1	+	+	0.2	+	1.2	0.3	1.4	2.4	-0.2	0.1
○	○	○	○	0.5	—	+	+	0.1	+	0.4	—	0.2	0.6	—	0.7
+	+	+	+	2.0	1.6	+	1.9	0.3	0.07	1.2	0.4	2.7	5.3	0.7	0.5
—	—	—	—	○	○	—	—	0.1	0.05	0.4	0.1	○	○	○	○
○	○	○	○	0.7	○	+	○	○	○	○	○	○	○	0.1	○
+	+	+	+	2.5	0.2	—	○	0.08	0.1	+	+	+	+	0.4	+
○	○	○	○	0.4	0.1	—	○	○	○	○	○	○	○	○	○
+	+	+	+	13.2	0.1	—	○	○	○	○	○	1.4	1.7	0.8	+
—	—	—	—	2.7	+	—	○	○	○	○	○	1.7	+	1.8	—
3.5	4.3	4.0	4.3	10.4	8.6	+	1.5	4.2	5.9	2.6	4.3	18.3	11.5	14.7	8.7
1.1	1.2	1.2	1.6	5.7	4.6	+	1.0	3.8	3.3	3.4	2.9	12.0	7.9	4.5	3.2
0.2	0.2	0.3	0.2	1.8	0.8	—	+	1.9	1.1	1.9	1.0	2.9	3.1	0.9	0.6
—	—	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	0.4	○	0.4	○
+	+	0.1	0.1	0.9	0.7	—	—	2.3	2.3	0.7	0.8	3.8	3.1	10.5	4.1
○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	0.6	0.3	+	0.1
+	0.4	0.2	0.2	0.5	0.4	—	—	0.8	1.0	0.4	0.4	0.5	0.2	1.3	0.6
3.1	2.4	2.0	2.5	0.4	2.3	—	○	0.9	1.9	0.8	2.2	2.1	0.8	2.5	3.7
1.2	1.0	1.0	0.9	0.1	0.8	—	○	0.7	0.9	0.7	1.0	0.9	+	0.5	0.7
0.8	0.6	○	○	+	0.3	—	○	0.3	0.4	0.3	0.5	+	+	0.3	0.6
—	—	○	○	○	○	—	○	○	○	○	○	○	○	0.2	○
+	+	○	○	○	○	—	○	0.2	0.4	○	○	○	○	0.1	○
0.4	0.5	○	○	+	+	—	○	0.1	0.1	○	○	○	○	0.2	○
—	—	○	○	○	○	—	○	○	○	○	○	○	○	○	○
—	—	—	—	—	—	—	○	○	○	○	○	○	○	0.1	○
0.6	0.8	0.7	0.9	+	0.3	—	○	0.08	0.3	0.1	0.5	○	○	0.4	1.1
+	+	○	○	○	○	—	○	○	○	○	○	○	○	0.1	○
—	—	—	—	—	—	94.0	25.8	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	+	0.4	0.4	1.2	○	○	○	○	—	—
—	—	—	—	—	—	+	19.0	+	+	○	○	○	○	—	—
—	—	—	—	—	—	—	2.0	18.3	+	○	○	○	○	—	—
8.8	8.6	9.8	12.1	0.9	0.9	1.0	1.6	42.8	45.5	38.3	48.6	○	○	2.9	5.6
6.4	5.8	5.5	6.6	57.3	64.9	+	27.8	16.1	16.6	23.1	20.9	55.3	71.4	33.5	48.2
—	—	—	—	19.5	0.4	+	+	0.2	0.2	0.4	0.1	3.1	1.7	3.1	+
10.9	11.5	9.5	10.7	19.8	19.0	+	2.5	15.3	17.6	10.9	13.6	41.5	26.9	36.7	23.4
16.3	17.3	3.7	4.3	0.5	5.3	—	—	5.2	2.5	6.8	2.0	0.1	○	2.6	2.5
56.3	56.4	56.3	57.2	—	—	—	—	9.0	5.9	11.9	6.0	○	○	11.3	5.7
—	—	—	—	—	—	—	—	1.6	0.7	1.9	2.2	+	+	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	7.9	7.1	5.2	5.0	+	+	—	—
98.7	99.6	96.9	99.8	100.4	99.0	97.0	98.8	97.3	96.1	98.5	98.4	100.0	100.0	98.2	94.4

[b] + : in Spuren nachgewiesen, — : nicht vorhanden, ○: möglicherweise in Spuren vorhanden, aber nicht identifiziert.

[c] Massenbilanz ohne Kohlenstoff, durch GC nicht erfassbarer Anteil nicht bestimmt.

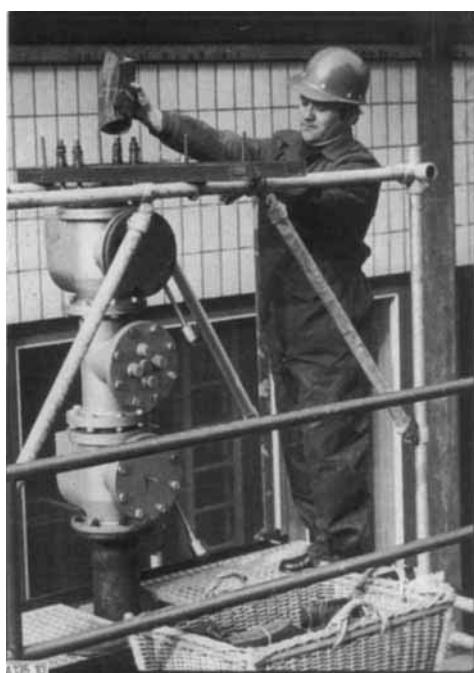


Abb. 10. Eingabe von Reifenstücken in die Schleusenkammer des Pyrolysereaktors (Prototyp) (Abb. 9).

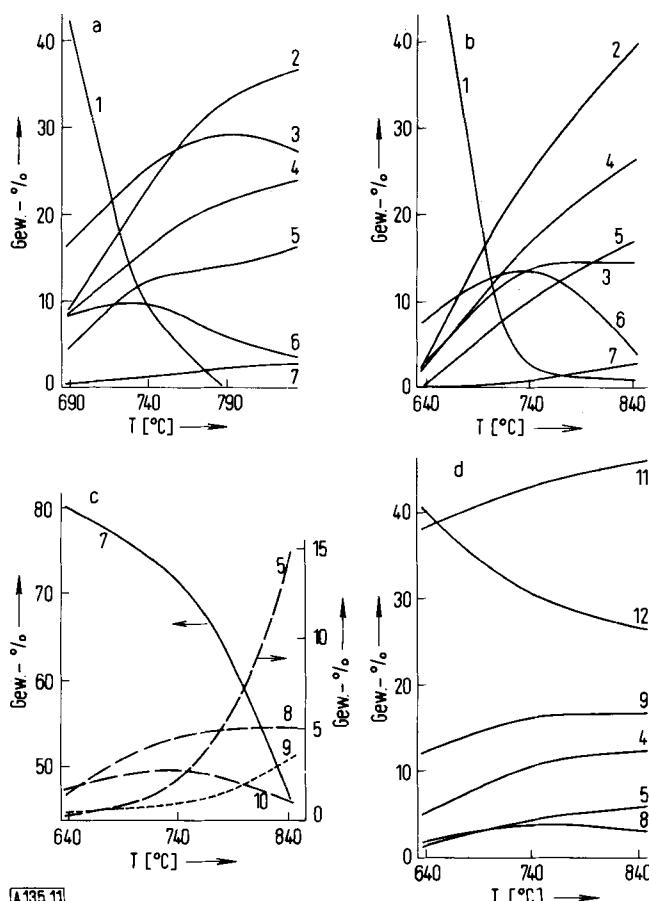


Abb. 11. Produktzusammensetzung bei der Wirbelschichtpyrolyse als Funktion der Temperatur bei unterschiedlichem Einsatzgut: a) Polyethylen, b) Polypropylen, c) Polystyrol, d) Altreifen. 1: \sum Aliphaten $\geq C_9$, 2: \sum Aromaten, 3: Ethylen, 4: Methan, 5: Benzol, 6: Propen, 7: Styrol, 8: Toluol, 9: \sum Gase H₂, C₁ bis C₄, 10: α -Methylstyrol, 11: Kohlenstoff, 12: \sum Pyrolyseöl.

pyrolytischen Entkabeln von Kupferkabeln benutzt wird, geschaffen werden. Zur Inspektion des Windkastens ist am unteren Boden ein Flanschdeckel vorgesehen.

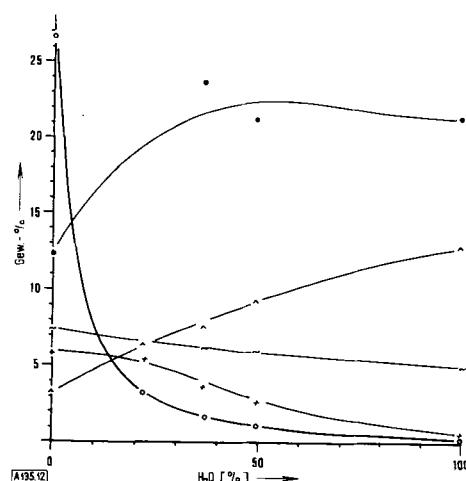


Abb. 12. Einfluß von Wasserdampf (angegeben als prozentualer Anteil im Wirbelgas) auf die Produktzusammensetzung bei der Pyrolyse von Polyethylen bei 800°C. ○: Ruß, ●: Ethylen, ▲: Propen, ~: Benzol, ×: Wasserstoff.

Das neu erzeugte Pyrolysegas und das Wirbelgas werden in einem Zyklon (Z1) gereinigt – insbesondere bei Einsatz von Altreifen werden dort Kohlenstoff und Zinkoxid abgeschieden – und dem Kondensator (K1) zugeführt, der als senkrechter Rohrbündelwärmeaustauscher ausgebildet ist. Der Mantelraum wird von Kühlwasser durchlaufen. Ein Dreiwegehahn erlaubt, im Falle einer Störung der Kondensatorstation das Gas direkt der Fackel zuzuführen. Das Gas verläßt den Kondensator (K1) mit etwa 20 bis 50°C oder bei gedrosselter Kühlung, um Verstopfungen durch Paraffine zu vermeiden, mit etwas über 100°C. Im Gefäß (G1) wird das gebildete Kondensat aufgefangen.

Im Kondensator (K2), einem Waschkühler mit Füllkörperpackung, wird das Gas im Gegenstrom zur Waschflüssigkeit auf -20°C gekühlt. Das dabei gebildete Kondensat wird von der Waschflüssigkeit aufgenommen und kann im Gefäß (G2) abgezogen werden. Das Gefäß (G2) dient zugleich als Pumpenansauggefäß für die Waschflüssigkeitspumpe. Zur Kühlung der Waschflüssigkeit auf -20°C im Gegenstrom mit Kühlmittel aus einem Kryostat ist der Rohrbündelwärmeaustauscher (WT1) vorgesehen. Die Pumpe (P2) dient zur Umwälzung der Kühlflüssigkeit zwischen Kryostat und Wärmeaustauscher (WT1). Die Flüssigkeit aus dem Gefäß (G2) wird in einer Rektifikationskolonne aus Glas aufgearbeitet.

Die nicht kondensierbaren Bestandteile des Pyrolysegases werden von einem Kompressor angesaugt, auf etwa 2 bis 3 bar verdichtet und in einem Gasometer gespeichert. Wirbelgas und Heizgas für die Strahlbrenner werden dem Gasometer entnommen. Das Wirbelgas wird im Wärmeaustauscher (WT2) im Gegenstrom mit den Rauchgasen aus den Strahlbrennern auf etwa 400°C vorgewärmt.

Die Anlage ist mit zahlreichen Meßstellen ausgestattet. Die heißgehenden Teile sind räumlich getrennt von den kalten Teilen, die zusammen mit der Aufarbeitung in einem explosionsgeschützten Raum stehen, untergebracht. Die Überwachung erfolgt durch kontinuierliche Raumluftanalysen und Explosionsgrenzwächter, während aus dem Prozeßgas automatisch etwa einstündlich Proben entnommen und einem Prozeßgaschromatographen zugeführt werden. Einige Schlüsselkomponenten werden kontinuierlich IR-analytisch verfolgt.

Die Aufstellung innerhalb der Technika eines Institutes macht den sicherheitstechnischen Aufwand unerlässlich; er ist aber auch von hohem didaktischem Wert. Die Anlage wird derzeit von *Claudius Peters AG* errichtet.

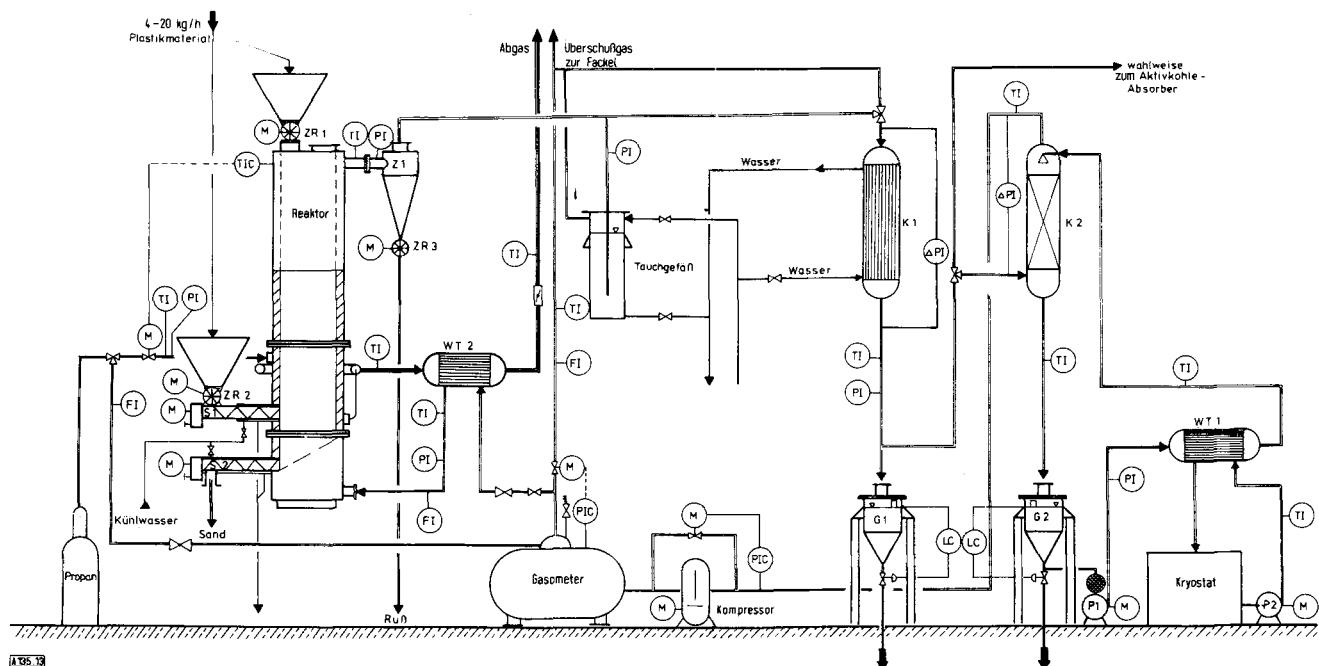


Abb. 13. Die Technikumsapparatur bei der Abteilung Angewandte Chemie der Universität Hamburg. PI: Druckanzeige, PIC: Druckregelung, TI: Temperaturanzeige, TIC: Temperaturregelung, FI: Durchflußanzeige, LC: Füllstandsregelung, M: Motor, WT: Wärmeaustauscher, ZR: Zellenradschleuse, K: Kühler, S: Schneckenförderer, G: Sammelgefäß, Z: Zyklon, P: Pumpe.

4. Untersuchungen zum Reaktionsort

Einen Vergleich der Polyethylenpyrolyse in der Wirbelschicht (mit Stickstoff oder mit Pyrolysegas als Wirbelgas) und in der Salzschmelze hat Krebs^[33] gezogen (Abb. 14). Bei den Versuchen, besonders mit im Kreis geführtem Pyrolysegas, überrascht der hohe Aromatenanteil im Produkt. Wie Zersetzungsversuche an Modellmischungen ergaben, erhält man im großen und ganzen zwar ein additiv zusammengesetztes Produktspektrum; die Salzschmelzenpyrolyse eines Modellgemisches, das ähnlich wie der Kunststoffanteil im Hausmüll zusammengesetzt ist (Polyethylen : Polypropylen : Polystyrol : PVC wie 7 : 1 : 2 : 2), zeigt allerdings, daß der Aliphatenanteil durch Wechselwirkung der Produkte auch schon bei niedrigen Temperaturen drastisch sinken kann. Bei 640°C wurden 2.0 Gew.-% langkettige Kohlenwasserstoffe ($>C_9$) gefunden; trüte keine Wechselwirkung zwischen den Pyrolyseprodukten auf, hätten sich 13.6 Gew.-% ergeben müssen.

Die überraschend hohen und unterschiedlichen Aromatenausbeuten waren Anlaß zu drei Diplomarbeiten.

Krebs^[33] untersuchte die Zersetzung einzelner Polyethylenkörner in der Salzschmelze in Abhängigkeit von Schmelzentemperatur, Eintauchtiefe und Korngröße über die Druckzunahme des über der Schmelze befindlichen Gases. Der visuell beobachtbare Verlauf beim Aufbringen eines Polyethylenkornes auf die Schmelze läßt sich wie folgt beschreiben:

Gleich nachdem das Korn auf oder in die Schmelze fällt, erwärmt es sich und erweicht, behält aber zumindest bis kurz vor der meßbaren Crackung (Ende der Induktionsperiode [t_I] im Druckdiagramm) etwa Kugelgestalt. Die Erklärung der Abhängigkeit der Induktionszeit t_I von der Masse mit $t_I \propto m^{1/3}$ und die Temperaturverlaufsmessungen im Korn stimmen darin überein (siehe Abb. 15).

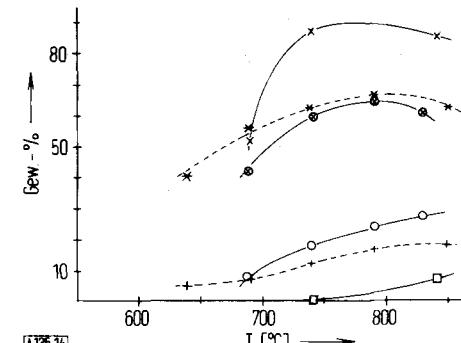


Abb. 14. Pyrolyse von Polyethylen in der Wirbelschicht (—) und in der Salzschmelze (---). x: \sum Gase H₂, C₁ bis C₄, Wirbelgas: Stickstoff; o: \sum Aromaten C₆ bis C₁₀, Wirbelgas: Pyrolysegas; *: \sum Gase H₂, C₁ bis C₄; +: \sum Aromaten C₆ bis C₁₀; □: \sum Aromaten C₆ bis C₁₀, Wirbelgas: Stickstoff (Zusammensetzung nach [28, 29]).

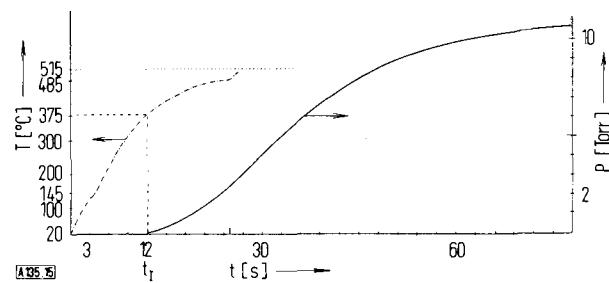


Abb. 15. Temperaturverlauf im Polyethylenkorn im Vergleich zur Gasentwicklung bei der Pyrolyse in der Salzschmelze. t_I: Induktionszeit,: Temperatur der Schmelze [33].

Bock^[34] untersuchte die Zersetzung einzelner Polyethylenkörner in einer durch Vibromischer bewegten „Wirbelschicht“ durch Verfolgung des im Reaktor entstehenden Drucks als Funktion der Zeit und ferner die Temperaturänderung im Innern des eingebrachten Kunststoffkornes.

Die von beiden Bearbeitern erhaltenen Druck-Zeit-Kurven (Abb. 15 und 16) haben einen typischen sigmoidalen Verlauf.

Die Induktionszeit fällt mit steigender Temperatur bei einem Polyethylenkorn mit 2.5 mg Gewicht von 8 s bei 515°C auf 0.8 s bei 725°C. In dieser Zeit erfolgt auch schon Crackung zu langketigen Aliphaten bis etwa C₃₀.

Ein prinzipieller Unterschied zwischen Wirbelschicht und Salzschmelze besteht im tatsächlichen Reaktionsvolumen. Bei der Salzschmelze ist das Reaktionsvolumen für die Gasprodukte im wesentlichen die Gasschicht zwischen Polyethylenfilm und Schmelze. Da das Gasschichtvolumen und die entstehende Gasmenge proportional der Filmoberfläche sind, verändert sich die Verweilzeit mit der Temperatur. Das Reaktionsvolumen der Wirbelschicht ist zwar wesentlich größer als dasjenige der Salzschmelze, die Verweilzeit – besonders das Verweilzeitspektrum – ist aber nicht nur durch die Größe des Reaktionsraumes (Durchmesser, Expansionshöhe), sondern auch durch die Durchmischung bestimmt. Damit läßt sich erklären, daß:

1. die mittleren Molekulargewichte der Produkte in der simulierten Wirbelschicht im Vergleich zu denen der Salzschmelze (und der echten Wirbelschicht) wesentlich geringer sind, da das Verhältnis entstehende Gasmenge zu Reaktionsvolumen viel größer und damit die Verweilzeit viel länger ist;
2. die reduzierten Enddrücke (P_R/m) mit steigender Masse (m) kleiner werden, da die Verweilzeit bei konstantem Volumen mit wachsender Gasmenge abnimmt.

Die letzte Aussage eröffnet für die Wirbelschicht die Möglichkeit, durch Eingabe verschiedener Kunststoffmengen pro Zeiteinheit die Aufenthaltszeiten der Crackprodukte zu verändern, was zu einer gewünschten Verschiebung in der Zusammensetzung der Crackprodukte benutzt werden kann.

Schließlich hat Döring^[35] in einem 300 cm langen Fließbett, das durch Schleusen in acht Abschnitte geteilt war, aus fließenden, im Fallfilm homogenisierten pyrolyzierenden Sand-Kunststoff-Mischungen Proben gezogen und die Änderung der Pyrolyseprodukte mit der Zeit nachweisen können. Ein signifikantes Ergebnis ist in Abbildung 17 dargestellt.

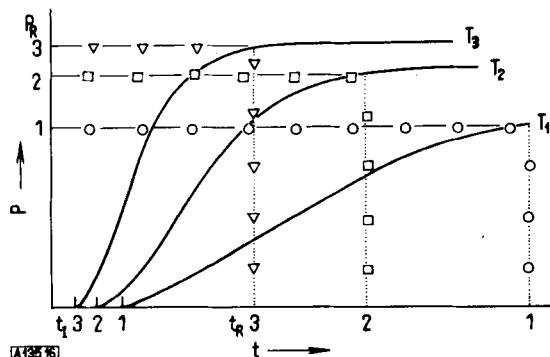


Abb. 16. Normierte Druckkurven der Polyethylenpyrolyse bei verschiedenen Temperaturen ($T_1 < T_2 < T_3$). t_i : Induktionszeit, t_R : Reaktionszeit, P_R : Enddruck [34].

In Übereinstimmung mit den Versuchen mit Einzelkörnern ergibt sich folgendes Bild:

1. Polyethylenkörner mit 0.5–0.8 mm Durchmesser schmelzen in weniger als 0.2 s, und die Tropfen bedecken sich an der Oberfläche mit Sand.

Größere Polyethylenkörner geben aus ihrer Schmelzschicht Tröpfchen in die Sandphase ab, in dem Maße, wie die Wärmezufuhr erfolgt.

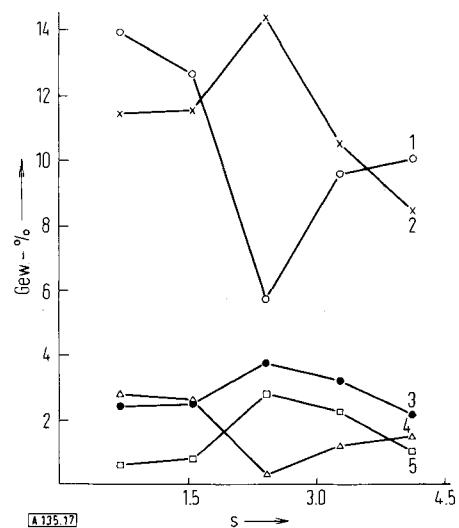


Abb. 17. Pyrolyse von Polyethylen im Rieselrohrreaktor bei 700°C: Zusammensetzung der Gasproben in Abhängigkeit von der Verweilzeit des eingesetzten Polyethylengranulats. Den angegebenen Verweilzeiten (1.5, 3.0 und 4.5 s) entsprechen Reaktorlängen von 100, 200 und 300 cm. 1: Benzol, 2: Propen, 3: Butadien, 4: Toluol, 5: Isobutene [35].

2. Mit zunehmender Temperatur der Schmelze setzt im Tropfen bei ca. 300 bis 350°C eine Vorpyrolyse zu langketigen Aliphaten (C_{25} – C_{40}) ein.

a) Durch das Auftreffen weiterer heißer Sandkörner auf freie Plätze an der Oberfläche der Kunststofftropfen findet eine Nachcrackung der längerkettigen Aliphaten statt. Die unter anderem gebildeten C_3 - und C_4 -Olefine reagieren anschließend bei hoher Konzentration und Temperatur im Gasgrenzfilm unter Wasserstoffabspaltung zu Aromaten.

b) Durch die Scherkräfte in der Rieselschicht werden die an der Oberfläche des Kunststofftropfens sitzenden Sandkörner „ausgetauscht“. Kleine Teile der dünnflüssigen Schmelze werden dabei mitgerissen. Durch Zusammenstöße mit noch heißen Sandkörnern pyrolyseren die mitgerissenen Schmelzenteile zu kurzen Aliphaten und Olefinen, von denen wiederum die C_3 - und C_4 -Olefine bei hoher Temperatur und Konzentration und relativ langer Verweilzeit im laminaren Grenzfilm zu Aromaten reagieren.

3. Nach der Aufheizphase und Vorpyrolyse werden mit steigender Temperatur durch Aufsieden niedermolekularer Bestandteile und durch die Scherkräfte in der Rieselschicht die Schmelztropfen zerkleinert. Treffen nun Teiltröpfchen auf heiße Sandkörner, so kommt es zu Vergasungsreaktionen. Die starke Gasentwicklung führt zu einer geringeren Verweilzeit der Produkte im laminaren Grenzfilm und zu einer Abkühlung der Grenzschicht. Dementsprechend sinkt die Aromatenbildung, und auch die Nachcrackung der längeren Aliphaten nimmt ab. Die Menge der Aliphaten nimmt daher im Produktspektrum am Ende des Fließbettes wieder zu.

4. Vergleichsweise kühle, von Schmelze umgebene Sandkörnchen stoßen mit heißen Sandkörnern zusammen; dann finden die unter 2 beschriebenen Vorgänge statt.

Aus den Versuchen ergibt sich, daß auch im technischen Reaktor das Produktspektrum durch die Korngröße des Aufgabegutes beeinflußt werden kann. Hohe Aromatenausbeuten ergeben sich aus örtlich hohen C_2 -, C_3 - und C_4 -Olefinkonzentrationen. Dies wurde unmittelbar durch Gaszudosierung im Laborreaktor und grobstückiges Einsatzgut im Technikumsreaktor nachgewiesen.

5. Pyrolyse von Altreifen

Vorstehend wurde mehrfach auf die Altreifenpyrolyse hingewiesen. Schnecko^[36] hat kürzlich ein kritisches Referat veröffentlicht. Zur Zeit scheint in der Bundesrepublik in dem von Gummi-Maier entwickelten Verbrennungsverfahren^[37] eine befriedigende Beseitigungsmöglichkeit gefunden. Erfolgreiche Pyrolyseversuche in einem indirekt beheizten Drehrohröfen wurden von Cobe Steel durchgeführt^[38, 39]. Ähnliche Ergebnisse liefern sicher auch die von Herbold angebotenen Anlagen^[40]. Im Ruhrgebiet wird derzeit durch ein Firmenconsortium^[14] eine Pilotanlage zur Verarbeitung von 100 kg einer Mischung aus Altkabel, Litzen, Säureharzen und Altreifen in der Stunde errichtet. Die Pyrolysebedingungen sollen hinsichtlich einer maximalen Ausbeute an flüssigen Kohlenwasserstoffen, maximalen Ausbeute an ungesättigten Kohlenwasserstoffen der C₅- bis C₁₀-Fraktion und Erzeugung von möglichst einheitlichen Depolymerisationsprodukten optimiert werden, wobei gleichzeitig die Bedingungen für die zwingende Zuordnung der Schadstoffe zu einem der Prozeßausgänge zu bestimmen sind. Bei der Betrachtung der festen Pyrolyseprodukte steht neben der Prüfung der Bedingungen und Möglichkeiten der Rückgewinnung der Metalle in hinreichender Qualität die Rückgewinnung des Zinkoxides im Vordergrund^[41].

Untersuchungen über eine Verwendbarkeit des anfallenden Kohlenstoffes und Erzeugung eines Kohlenstoffproduktes mit adsorptionsaktiven Eigenschaften werden durchgeführt.

Takamura et al.^[42] haben unter anderem gezeigt, daß der bei der Reifenpyrolyse anfallende Kohlenstoff sowohl zu Aktivkohle aufgearbeitet als auch als Reifenfüllstoff wiederverwendet werden kann.

Für Altreifen sind auch die Vergasung im Autoklaven^[39] und die Pyrolyse im Vakuum vorgeschlagen worden^[43]. Hier ist jedoch die Verfahrensentwicklung noch am Anfang. Die bisher beschriebenen Verfahren arbeiten mit stückigem Einsatzgut. Die Zerkleinerung besonders der Altreifen erfordert nicht unerheblichen Aufwand. Aufgrund unserer Beobachtungen mit grobstückigem Einsatzgut bei der Wirbelschichtpyrolyse ist es wahrscheinlich, daß in einer entsprechend dimensionierten Sandwirbelschicht Autoreifen ohne Vorzerkleinerung pyrolysiert werden können, und zwar 1.3 Tonnen pro Stunde und Kubikmeter Wirbelschicht.

6. Zwischenergebnis

Es ist nicht überraschend, daß Polymere in Sandwirbelschichten pyrolysiert werden können. Die in sehr feinkörnigen Wirbelschichten aufgetretenen relativ hohen Aromatenausbeuten werden aufgrund der Untersuchungen an Einzelkörnern verständlich. Die Pyrolyse mit indirekter Beheizung unter O₂-Abschluß hat zwar wärmetechnisch Nachteile, erlaubt es aber möglicherweise, die Abbauprodukte mit zureichender Reinheit preiswert voneinander zu trennen und in die chemische Produktion rückzuführen. Dies könnte ökonomisch sein, wenn Einsatzstoffe für die chemische Produktion auch künftig teurer sein werden als Energieträger oder wenn Kohlenwasserstoffe ihre Funktion als Energieträger verlieren. Um die Trennkosten zu minimieren und darüber hinaus Korrosions- und Emissionsschäden zu vermeiden, erscheint es zweckmäßig, aus Kunststoffmischungen hydrolysierbares Material durch Hydrolyse bei Temperaturen unter 200°C zu

entfernen^[53–80], den Rest bei ca. 350°C zu dehydrochlorieren und die dabei entstehenden Polyene gemeinsam mit kohlenwasserstoffreicherem Polymeren zwischen 600 und 800°C zu pyrolyseren. Der eigentlichen Pyrolysewirbelschicht können auch katalytisch wirksame Wirbelschichten folgen, mit deren Hilfe das Produktpektrum der Pyrolyse vereinfacht und vereinheitlicht wird. Über Arbeiten in dieser Richtung und die Betriebsergebnisse der in Abschnitt 3 vorgestellten Technikumsapparatur wird in einer zweiten Arbeit berichtet.

Die Autoren danken den Mitarbeitern der Arbeitsgruppe „Pyrolyse“ (W. Balcerek, J. Döring, J. Fritz, H. Krebs, H. Rost, H. Schacht, H. Timmann, S. Tysarczyk und M. Wentzel) sowie dem Verband Kunststofferzeugende Industrie und dem Bundesministerium für Forschung und Technologie für die Bereitstellung der Mittel für die Durchführung des Projektes in Hamburg, ebenso dem Fonds der Chemischen Industrie für die allzeit gewährte Unterstützung. Wir danken ferner für die großzügigen Informationen, die wir sowohl bei einer Reise durch die USA (J. Janning) als auch in Japan^[21] erhalten konnten. Die Literaturzusammenstellung zur Hydrolyse von Kunststoffabfällen (Zitate^[53–80]) verdanken wir Herrn Dr. E. Grigat, Bayer AG, Werk Dormagen. Endlich danken wir der Max-Buchner-Forschungsstiftung namens mehrerer Mitarbeiter der Arbeitsgruppe für die zum Beginnen des Projektes gewährte Unterstützung.

Eingegangen am 5. August 1976 [A 135]

- [1] Materialien zum Abfallwirtschaftsprogramm 175/III: „Kunststoffabfälle“. Umweltbundesamt, Materialien 2/76.
- [2] Conversion of Refuse to Energy. Montreux, 3.–5. Nov. 1975, Conference Papers. IEEE, Catalog Number 75 CH 1008-2CRE Eiger AG, Zürich.
- [3] E. Dirks in [2], dort S. 580.
- [4] F. Mayer: Erdöl-Weltatlas, herausgegeben von Esso AG, Hamburg. Verlag Gg. Westermann, Braunschweig. S. 113, aktualisierte Angaben.
- [5] R. K. Tanner in [2], dort S. 214.
- [6] B. J. Flanagan in [2], dort S. 220.
- [7] S. J. Levy in [2], dort S. 226; vgl. C. S. Iney u. D. E. Garrett, Annual Meeting Am. Inst. Chem. Eng., Philadelphia, Nov. 1973; vgl. auch G. M. Mallan, Chem. Eng. 83, Nr. 15, S. 90 (1976).
- [8] O. H. Willerup in [2], dort S. 325.
- [9] Firmenprospekte Black Clawson, Franklin, Ohio (USA); vgl. B. Mertens, W. Schenkel u. O. Tabasaran, Müll u. Abfall 6, 189 (1974).
- [10] Firmenprospekt Krauss-Maffei; vgl. P. Needner u. K. Hillekamp, Umwelt 4, Nr. 6, S. 37 (1974).
- [11] M. J. Spendlo, Umsch. Wiss. Tech. 73, 366 (1973).
- [12] H. Hoberg u. E. Schulz, Müll u. Abfall 6, 263 (1974).
- [13] T. Aoyagi in [2], dort S. 79; vgl. Chem.-Ing.-Tech. 46, 581 (1974), dort Abb. 7.
- [14] Angaben der Arbeitsgemeinschaft: Eisen und Metall AG, Gelsenberg Mannesmann Umweltschutz GmbH, Rütgerswerke AG.
- [15] K. Matsumoto, S. Kurisu u. T. Oyamoto in [2], dort S. 538.
- [16] T. Oda, K. Chiba u. H. Hosokawa in [2], dort S. 561.
- [17] Y. Kitaoka u. H. Sueyoshi in [2], dort S. 555.
- [18] Y. Shimizu, H. Ando, T. Abe, O. Inomata u. S. Matsuzawa, Bull. Natl. Res. Inst. Pollution Resources 2, Nr. 1, S. 43 (1972).
- [19] S. Speth, Chem. Ind. (London) 1973, 557; Chem.-Ing.-Tech. 45, 526 (1973).
- [20] S. Tsutsumi, Osaka University, Veröffentlichung der Sanyo Electric Co., Environmental Division.
- [21] H. Sinn, Chem.-Ing.-Tech. 46, 579 (1974).
- [22] S. Tsutsumi in [2], dort S. 567.
- [23] Angaben der Entwickler: Japan Gasoline, Agency of Industrial Science u. Technology's Hokkaido Industrial Development Lab.
- [24] Sumitomo Machinery and Shipbuilding Co. Ltd., Sonderdruck „Techniques for Pyrolyzing Plastics Waste“ aus „Japan Plastics“, Okt. 1973.
- [25] Dr. Uno, Osaka, persönliche Mitteilung.
- [26] Chem. Ind. (Düsseldorf) 26, 24 (1974); Handelsblatt, 28. Jan. 1976 (Nr. 4).
- [27] Dr. E. Grigat, Bayer AG, Werk Dormagen, persönliche Mitteilung.
- [28] J. Menzel, Dissertation, Universität Hamburg 1974; vgl. Chem.-Ing.-Tech. 46, 607 (1974) (Mikrofiche MS 111/74).
- [29] H. Perkow, Dissertation, Universität Hamburg 1975.
- [30] Bewilligung CV 1074 durch das Bundesministerium für Forschung und Technologie.

- [31] Vgl. Achema-Jahrbuch 1973–76, S. 232 sowie Plastic and Rubber Processing, Juni 1976, S. 69, und [21, 28].
- [32] Th. Schmidt, Tech. Mitt. 59, 365 (1966).
- [33] H. Krebs, Diplomarbeit, Universität Hamburg 1975.
- [34] G. Bock, Diplomarbeit, Universität Hamburg 1975.
- [35] J. Döring, Diplomarbeit, Universität Hamburg 1976.
- [36] H. W. Schnecko, Chem.-Ing.-Tech. 48, 443 (1976).
- [37] „Blick durch die Wirtschaft“ 31, 6. Febr. 1975, S. 3.
- [38] Waste Tire Treatment by Thermal Cracking. Cobe Steel, Jpn. chem. Week, 26. Juli 1973, S. 3.
- [39] Angaben der Firma Cobe Steel Co., Ltd.; vgl. [21].
- [40] Firmenschrift O. Herbold, Maschinenfabrik, Meckesheim.
- [41] J. Menzel, H. Perkow u. H. Sinn, Proceedings of the S.C.I.-DECHEMA Conference, Trinity College, Cambridge 1973.
- [42] A. Takamura, K. Inoue u. T. Sakai in [2], dort S. 532; vgl. auch [36].
- [43] F. Zeplichal, Chem.-Anlagen + Verf. Sept. 1971, 61.
- [44] Brit. Pat. 1 338 130 (1971).
- [45] E. Douglas, M. Webb u. G. R. Daborn, Symposium, Institute of Solid Waste Management, Manchester, Jan. 1974; vgl. [21].
- [46] F. Fink, Umsch. Wiss. Tech. 74, 56 (1974).
- [47] R. Rasch, Chem.-Ztg. 98, 253 (1974).
- [48] E. Zulver u. E. D. Stewart in [2], dort S. 238.
- [49] J. E. Anderson, National Incinerator Conference, Miami, Florida, Mai 1974.
- [50] E. Legille, F. A. Berczynski u. K. G. Heiss in [2], dort S. 232.
- [51] W. S. Sanner, US Bur. Mines Rep. Invest. 7428, Aug. 1970; P. Schmidt, Umwelt 4, Nr. 4, S. 39 (1974).
- [52] J. E. Browning, Chem. Eng. 78, Nr. 15, S. 44 (1971).
- [53] US-Pat. 2 937 151 (1960), Goodyear Tire & Rubber Comp.
- [54] US-Pat. 3 117 940 (1964), Mobay; US-Pat. 3 123 577 (1964), Mobay.
- [55] US-Pat. 3 404 103 (1968), Bridgestone Tire.
- [56] US-Pat. 3 441 616 (1969), Wyandotte.
- [57] DAS 1 595 321 (1972), Bridgestone Tire.
- [58] Business Week, 6. Mai 1972, S. 64.
- [59] Urethane Plast. Prod. 2, Nr. 6, S. 9 (1972).
- [60] US-Pat. 3 708 440 (1973); US-Pat. 3 738 946 (1973); DOS 2 304 444 (1973); DAS 2 238 109 (1975), alle Upjohn.
- [61] Plastec Rep. R 37 A, Aug. 1973.
- [62] DOS 2 207 379 (1973), Phoenix Gummi.
- [63] DOS 2 362 919 bis 2 362 921 (1974), Ford.
- [64] Dt. Pat.-Anm., interne Nummer LeA 15983 (1974), Bayer.
- [65] Polym. Plast. Technol. Eng. 3, Nr. 2, S. 215 (1974).
- [66] Environ. Sci. Technol. 8, Nr. 2, 135 (1974).
- [67] Plastics Focus 6, Nr. 37 (1974).
- [68] Chem. Eng. News 52, 4. Nov. 1974, S. 18.
- [69] Rubber & Plastics News, 18. Nov. 1974.
- [70] Plast. Eng., Dez. 1974, S. 16.
- [71] Can. Plast., Dez. 1974, S. 45.
- [72] Rubber Age, Juni 1975, S. 52.
- [73] Mod. Plast. Int. 5, Nr. 6, S. 14 (1975).
- [74] Kunststoff-Journal 5/75, S. 22–24.
- [75] Chem. Engl. 9, S. 46, Juni (1975).
- [76] Upjohn Report Nr. 9 (1975).
- [77] Polym. Age 6, Nr. 7/8, S. 215 (1975).
- [78] Jpn. Plast. 9, Nr. 2, 36 (1975).
- [79] DOS 2 414 091 (1975), Bayer AG.
- [80] DOS 2 516 863 (1975), Upjohn.

Doppelwellenlängen-Spektrophotometrie

Von Shozo Shibata^[*]

Neue analytische Methoden (8)

Gegenwärtig ist die Doppelwellenlängen-Spektrometrie wahrscheinlich die am wenigsten bekannte Methode der Absorptions-Spektrophotometrie. Die neuesten Fortschritte in der Anwendungstechnik haben aber gezeigt, daß die Doppelwellenlängen-Spektrophotometrie bei der Analyse mannigfaltiger organischer sowie anorganischer Stoffe hinsichtlich Empfindlichkeit und Selektivität der konventionellen Spektrophotometrie überlegen ist. Dieser Beitrag gibt eine Übersicht über die Prinzipien und Möglichkeiten der Doppelwellenlängen-Spektrophotometrie – einschließlich Derivativ-Absorptionsspektrometrie – in der Hoffnung, daß diese Techniken in Zukunft öfter zur Lösung vieler analytischer Probleme benutzt werden.

1. Einführung

Im Jahre 1951 schlug Chance^[1, 2] eine neue Methode zur Messung trüber Proben in der biochemischen Analyse vor: die „Doppelwellenlängen-Spektrophotometrie“. Seither erschienen auf diesem Spezialgebiet zahlreiche wichtige Veröffentlichungen über Arbeiten, die auf dieser Technik beruhen. Obwohl die Doppelwellenlängen-Methode in erster Linie zur raschen und präzisen Messung von kleinen Absorptionsveränderungen bei zwei festgelegten Wellenlängen in trüben Suspensionen verwendet wird, eignet sie sich auch zur Messung an klaren Lösungen. Bis zu unseren systematischen Untersuchungen^[3–12] war die neue Technik jedoch in der analytischen und auf anderen Gebieten der allgemeinen Chemie nicht sehr geläufig. Dies lag vielleicht hauptsächlich daran, daß man in Gedanken „Doppelwellenlänge“ mit „Doppelstrahl“ verwechselte und irrtümlich annahm, Doppelwellenlänge sei mit Absorptionsmessungen bei zwei Wellenlängen

verbunden und bedeute Konzentrationsbestimmung mit simultanen Gleichungen. Zu solchem Mißverständnis kam noch, daß viele Chemiker die eigentliche Bedeutung der differentiellen Absorption ΔA nicht begriffen. Der vorliegende Fortschrittsbericht über Doppelwellenlängen-Spektrophotometrie, einschließlich der Differentialabsorptions-Spektrometrie (Derivativ-Spektrometrie), möge dazu beitragen, daß diese Technik in der Zukunft eher zur Lösung analytischer Probleme herangezogen wird.

2. Prinzip der Methode

Da die Doppelwellenlängen-Technik in der analytischen Chemie noch nicht zum Üblichen gehört, sei hier zunächst das Prinzip vorgestellt.

Bei der Doppelwellenlängen-Messung wird das von einer hochstabilisierten Wolframiodid- oder Deuteriumlampe ausgehende Licht in zwei Gittermonochromatoren in zwei Strahlen zerlegt. Die von den beiden Gittern kommenden Lichtstrahlen unterschiedlicher Wellenlänge erfahren durch einen rotierenden Sektor eine Zeitverschiebung und treten nach-

[*] Dr. S. Shibata
Government Industrial Research Institute
1-Chome, Hirate-machi, Kita-ku, 462 Nagoya (Japan)