

## Neue Wege im Kunststoffrecycling

Walter Kaminsky\* und Frank Hartmann

Kunststoffabfälle werden heute nach vielfältigen Verfahren wiederverwertet, aufgearbeitet oder als Rohstoff oder Heizmaterial genutzt. In Deutschland fördert das Kreislaufwirtschaftsgesetz und die Technische Anleitung Siedlungsabfall ein Recycling der Kunststoffabfälle. Einen Überblick über die Methoden und Prozesse gibt das Buch von Brandrup.<sup>[1]</sup> Hierbei stehen mechanische Aufbereitungen zu Recyclaten oder die Verbrennung unter Energienutzung im Vordergrund des wirtschaftlichen Interesses. Für verschmutzte oder vermischt Kunststoffe und insbesondere für Verbundkunststoffe sind außer der energetischen Nutzung noch keine befriedigenden Lösungen gefunden worden, da aus solchen Altkunststoffen hergestellte Gebrauchsgegenstände meist Nachteile in den mechanischen Eigenschaften aufweisen. Andererseits stellt Kunststoffabfall angesichts der großen und noch kräftig wachsenden Menge an produziertem Kunststoff eine bedeutende Rohstoffquelle dar, die für die Gewinnung chemischer Wertprodukte bisher nur unzureichend erschlossen ist. Diese Form der rohstofflichen Nutzung könnte wirtschaftliche Vorteile bieten und entspricht dem Recycling-Gedanken, denn der Stoffkreislauf wird so geschlossen.

Gerade Polyolefine, die mengenmäßig die größte Gruppe der Kunststoffe bilden, finden häufig als Verpackungsmaterial Verwendung und werden schnell zu Abfall. Weil sie nur aus Kohlenstoff- und Wasserstoffatomen bestehen, werden sie auch als „schnittfestes Erdöl“ bezeichnet.

Schon in der Vergangenheit haben sich daher viele Forschungsgruppen in Universitäten und Industrie darum bemüht, neben einer direkten Wiederverwertung auch eine rohstoffliche Nutzung zu untersuchen, wobei die Polymermoleküle zu kleinen organischen Grundstoffen abgebaut werden, die durch Destillation oder auf andere Weise gereinigt werden können.

Aufgrund chemischer und verfahrenstechnischer Probleme, aber auch aufgrund ökonomischer und gesetzlicher Rahmenbedingungen waren jedoch alle Verfahren des rohstofflichen Recyclings von Massenkunststoffen bisher unwirtschaftlich. Hier haben nun katalytische Abbaureaktionen, wie sie kürzlich von Dufaud und Basset,<sup>[2]</sup> Uemichi et al.<sup>[3]</sup> sowie Pifer und Sen<sup>[4]</sup> veröffentlicht wurden, neue Impulse gesetzt.

[\*] Prof. Dr. W. Kaminsky, F. Hartmann  
Institut für Technische und Makromolekulare Chemie  
Bundestraße 45, 20146 Hamburg (Deutschland)  
Fax: (+49) 40-42838-6008  
E-mail: kaminsky@chemie.uni-hamburg.de

Besonders spektakulär ist der von Dufaud und Basset<sup>[2]</sup> beschriebene gezielte Abbau von Polyethylen mit Zirconiumhydrid-Katalysatoren bei nur 150 °C unter Zugabe von Wasserstoff, der die Polymerisation mit Ziegler-Katalysatoren umkehrt und zu kurzkettigen Kohlenwasserstoffen führt. Dieser Befund trägt der Bestrebung Rechnung, aus den Kunststoffabfällen möglichst die jeweiligen Monomere zurückzugewinnen.

Leider können gerade aus den Massenkunststoffen, darunter auch Polyethylen (PE) und Polypropylen (PP), die Monomere nicht ohne weiteres quantitativ zurückgewonnen werden. Dagegen gelingt die Monomerrückgewinnung aus speziellen Kunststoffen wie Polymethylmethacrylat (PMMA), Polystyrol (PS) und Polytetrafluorethylen (PTFE) bereits in hohen Ausbeuten und wird vereinzelt auch technisch genutzt, wobei wertvollere Monomere die Wirtschaftlichkeit erhöhen. Die chemische Forschung ist deshalb darauf gerichtet, das jeweilige Monomer in hoher Ausbeute und Reinheit wiederzugewinnen.

### Derzeitiger Stand des rohstofflichen Kunststoff-Recyclings

Aufgrund der geringen Wirtschaftlichkeit des rohstofflichen Recyclings von Kunststoffen sind technische Anwendungen bisher kaum erfolgt. Daher wird Kunststoffabfall heute immer noch überwiegend

- deponiert (Totalverlust von Stoffen und Energie);
- werkstofflich recycelt zu meist minderwertigeren Produkten (Qualitätsverlust), insbesondere wenn Kunststoffmischungen verwendet werden;
- thermisch recycelt in Müllverbrennungsanlagen oder Stahlwerken (Stoffverlust).

Bei Massenkunststoffen haben die bereits entwickelten Methoden des rohstofflichen Recyclings nur in geringem Umfang Eingang in die industrielle Praxis gefunden. Dennoch ist das wissenschaftliche Interesse an diesem Thema ungebrochen. Die Gründe dafür liegen auf der Hand:

- Durch hohe Deponierungskosten und gesetzliche Auflagen zur Kreislaufführung bestehen enorme wirtschaftliche Interessen am vollständigen Abbau der Kunststoffe und an der Gewinnung höherwertiger Produkte.
- Die ungelösten chemischen Probleme stellen eine Herausforderung für moderne Wissenschaftler dar. Besonders erwähnt seien die Inertheit der Polyolefine und thermodynamische Beschränkungen bei Umkehr der Polymerisation.

Entscheidend für ein rohstoffliches Recycling wird die Trennung und Reinigung von Kunststoffmischungen sein. Bei Spezialkunststoffen gelingt die Monomerrückgewinnung bereits in einigen Fällen hervorragend und wird auch technisch in größerem Maßstab angewandt. So lässt sich aus PMMA mit einem Wirbelschichtverfahren bei 450 °C bis zu 97 % des Monomers zurückgewinnen.<sup>[5]</sup> Es ist beabsichtigt, Anlagen, die zurzeit noch mit der Depolymerisation in Bleibädern arbeiten, auf dieses Verfahren umzustellen. Auch Polystyrol lässt sich bei 550 °C weitgehend zu Monomeren depolymerisieren, wobei neben 77 % Styrol auch 13 % Oligomere gebildet werden. Die damit erzielte Reinheit ist jedoch immer noch zu gering, um einen wirtschaftlichen Betrieb zu ermöglichen.

Erstaunlich ist die Pyrolyse von PTFE. In der Vergangenheit konnten hier nur 16 % des Monomers zurückgewonnen werden. Durch Prozessoptimierungen wurden kürzlich mit einem Wirbelschichtverfahren bei einer Spaltungstemperatur von 605 °C 78 % Tetrafluorethen, 5 % Hexafluorpropen und 4 % Perfluorcyclobutan erhalten.<sup>[6]</sup> Entscheidend für diese hohen Ausbeuten an verwertbaren Fluorolefinen war die Verwirbelung mit Wasserdampf.

Neben der thermischen Spaltung findet auch die Solvolyse (Alkoholyse) von Polyethylenterephthalat (PET) als wichtigstem Polyester zu Terephthalsäurederivaten und Glycol eine technische Anwendung.<sup>[1]</sup>

Die technische Umsetzung des chemischen Recyclings greift im Wesentlichen auf bewährte Verfahrenskonzepte zurück. Die Pyrolyse wird entweder in der Schmelze im Rührkessel, in der Wirbelschicht oder im Drehrohrofen, die Solvolyse gewöhnlich im Rührkessel unter Druck durchgeführt. Problematisch bei allen Verfahren ist die Verschmutzung gebrauchter Kunststoffe und die Sortenreinheit der eingesetzten Materialien. Schwierigkeiten bereiten in diesem Zusammenhang immer noch hohe PVC-Anteile aufgrund von HCl-Bildung und Korrosion, obwohl es an Versuchen zur Enthalogenierung nicht gefehlt hat. Auch Verbundwerkstoffe, besonders solche mit Metallen, können die Wiederverwertung beeinträchtigen. Gebrauchte, vermischt und verschmutzte Kunststoffe müssen deshalb in der Regel mechanisch aufbereitet und teilweise auch thermochemisch vorbehandelt werden.

Eine interessante Möglichkeit zur Trennung von Kunststoffgemischen könnte die von Bockhorn untersuchte abgestufte Pyrolyse bieten: Mit einem Temperaturprogramm werden unterschiedliche Bestandteile nacheinander depolymerisiert oder zersetzt.<sup>[7]</sup> Es muss sich noch zeigen, welches Entwicklungspotential dieser Methode innewohnt.

## Katalysatoren im rohstofflichen Polyolefin-Recycling

Die aus Olefinen hergestellten Polyolefine wie PE und PP sind kinetisch verhältnismäßig inert und entsprechen in ihrem chemischen Verhalten eher den Paraffinen. Bislang gibt es keinen Weg, sie bei niedrigen Temperaturen selektiv zu einheitlichen Kohlenwasserstoff-Produkten (insbesondere zu Olefinen) abzubauen.

Im Unterschied dazu ist die thermische Spaltung (Pyrolyse) ein gutbekannter Weg zum Abbau von Polyolefinen: Unter

drastischen Reaktionsbedingungen (> 450 °C) läuft der Bruch der Polymerkette als Primärreaktion mit ausreichender Geschwindigkeit ab, wobei erhebliche Wärmemengen für die Spaltung der C-C-Bindungen aufgebracht werden müssen. Die gebildeten radikalischen Bruchstücke gehen komplizierte und wenig selektive Sekundärreaktionen ein, die unter den Reaktionsbedingungen der Primärreaktion schwer zu beeinflussen und im Wesentlichen den Reaktionen des Erdöl-Crackens analog sind. Das Produktspektrum der Pyrolyse wird weitgehend durch diese Sekundärreaktionen bestimmt, so dass man hier bisher besonders bestrebt war, Katalysatoren zur Reaktionslenkung einzusetzen.

Wie überall beruht die Wirkung des Katalysators darauf, durch Bildung reaktiver Zwischenprodukte die Aktivierungsenergie der jeweiligen Teilreaktion herabzusetzen und damit die Reaktionsgeschwindigkeit zu erhöhen. Die Enthalpie der Bindungsspaltung kann durch Katalysatoren nicht beeinflusst werden. Der Gedanke liegt nahe, zum Abbau von Polyolefinen dieselben oder ähnliche Katalysatoren zu benutzen wie zu ihrer Herstellung. Aus mechanistischer Sicht ist die Umkehr der Ziegler-Natta-Polymerisation, gemäß dem Prinzip der Mikroreversibilität, theoretisch möglich. Aus thermodynamischen Gründen ist diese Reaktion allerdings eingeschränkt, denn die gezielte Übertragung der verhältnismäßig hohen Depolymerisationsenthalpie auf die Reaktanden ist schwierig.

In diesem Zusammenhang ist es Dufaud und Basset gelungen, mit einem stark elektrophilen Ziegler-Natta-Katalysator die C-C-Bindungen in PE katalytisch zu aktivieren und durch Wasserstoffeinwirkung bei 150 °C zu spalten.<sup>[2]</sup> Als Katalysator wurde ein Zirconiummonohydrid verwendet, das durch Kondensation von Tetraneopentylzirconium mit den Silanolgruppen auf der Oberfläche eines partiell dehydroxylierten Alumokieselgels und anschließende Hydrierung mit H<sub>2</sub> erhalten wurde. Dufaud und Basset schlagen zwei Strukturen vor, die durch die räumliche Nähe des Zirconiumhydrids zu Siliciumdihydrid oder Aluminiumhydrid gekennzeichnet sind (Abbildung 1). Diese Verbindung vermochte

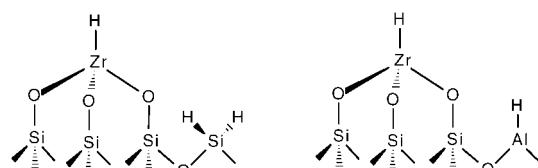


Abbildung 1. Vorgeschlagene Strukturen für Zirconiumhydrid auf Alumokieselgel (nach Dufaud und Basset<sup>[2]</sup>).

sowohl Ethen als auch Propen zu polymerisieren. Das so gebildete und an den Katalysator gebundene Polymer konnte in einer Wasserstoffatmosphäre bei 150 °C hydrogenolytisch zu niederen Alkanen gespalten werden. Nach 15 h war das Polymer vollständig zu Ethan und Methan abgebaut. Auf gleiche Weise wurde nicht nur *in situ* hergestelltes, sondern auch handelsübliches Polyethylen abgebaut. Dabei bildeten sich zuerst Oligomere, die bis zu niederen Alkanen weiter gespalten wurden.

Der von Dufaud und Basset aufgestellte Mechanismus basiert auf dem endothermen  $\beta$ -Alkyltransfer und der an-

schließenden exothermen Hydrierung (Abbildung 2). Es ist klar, dass diese Abbaureaktion keine „echte“ Depolymerisation, d.h. Retro-Polymerisation ist, bei der ausgehend von

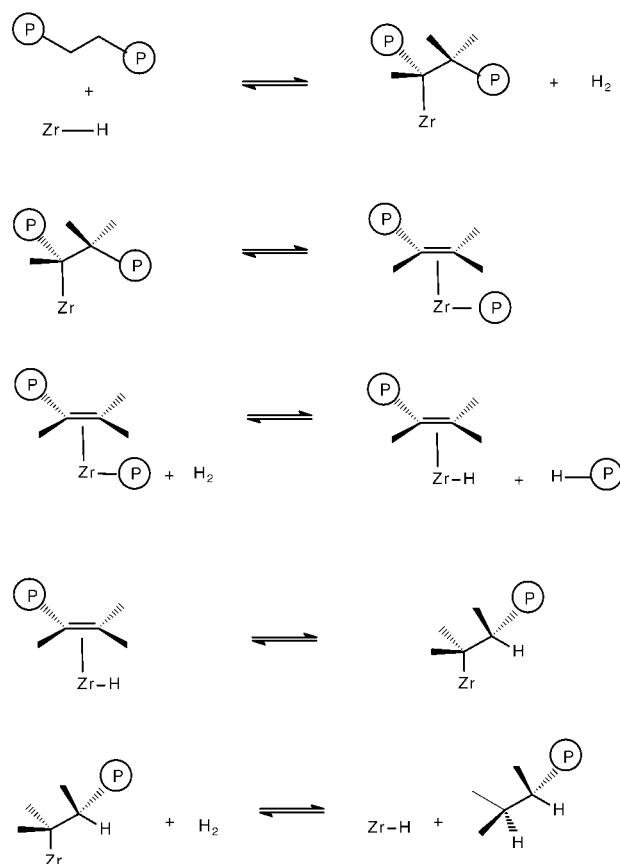


Abbildung 2. Mechanismus der Hydrogenolyse von Polyethylen (nach Dufaud und Basset<sup>[2]</sup>). P = Polymerkette.

einem aktivierten Ende nur Monomere abgespalten werden. Stattdessen handelt es sich hier formal gesehen um eine statistische Kettenabspaltung, die wegen der Beteiligung von Wasserstoff sogar als Retro-Polykondensation aufzufassen ist. Nichtsdestoweniger ist diese Entdeckung sensationell, weil erstmals ein Katalysator gefunden wurde, der wirksam in die Primärreaktion eingreift. Wenn auch in diesem Fall gar keine Monomere erhalten wurden, ist man der katalytischen Monomerrückgewinnung doch einen großen Schritt nähergekommen. Als Hauptproblem für die Verwirklichung der Retro-Polymerisation ist die gezielte Produktion von Olefinen mit geeigneter Zuführung der Spaltungsenergie anzusehen.

Eine andere Möglichkeit des Katalysatoreinsatzes besteht darin, aus der Erdölverarbeitung bekannte Crack- oder Super-Acid-Katalysatoren zu verwenden und auf ihre Eignung in der Kunststoff-Pyrolyse zu prüfen.<sup>[8]</sup> Gebräuchlich sind z.B. Zeolith-Katalysatoren, die häufig aktive Metallzentren aufweisen. Es verwundert daher nicht, dass auch neuere Arbeiten zum Kunststoffabbau sich mit ähnlichen Systemen beschäftigen. So untersuchten Uemichi et al. den katalytischen Abbau von Polyethylen niedriger Dichte (PE-LD) mit verschiedenen Katalysatoren.<sup>[3]</sup> Dabei wurde eine

PE-Schmelze langsam in einen heliumdurchströmten Festbettreaktor gefördert, der auf 525°C temperiert war. Die entstandenen Produkte wurden aufgefangen und analysiert. In Abhängigkeit vom Katalysator wurden im Vergleich zur nichtkatalysierten Reaktion aromatische Öle in erhöhten Anteilen gebildet, Olefine jedoch kaum. Die Höhe der Pyrolysetemperatur von 400–525°C verdeutlicht, dass auf diesem Weg Sekundärreaktionen effektiv katalysiert werden, die Primärreaktion aber weitgehend unverändert abläuft.

Ibrahim und Seehra untersuchten mit ESR-Spektroskopie die Spaltung von PE/PP-Gemischen unter Zusatz von Schwefel, dem Zeolith HZSM-5 und Nickel/Molybdän auf Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.<sup>[9]</sup> Dabei bestimmten sie die Menge der auftretenden Radikale in Abhängigkeit von Temperatur und Katalysator. Sie fanden, dass durch Zusatz von Schwefel oder Schwefel mit NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> eine deutliche Bildung von Radikalen bereits bei 280°C bzw. 240°C auftritt, während diese bei reinem PE/PP oder bei Zusatz von HZSM-5 erst bei 360°C beobachtet werden konnte. Die Radikalmenge war bei Zusatz von Schwefel um ein Mehrfaches höher als ohne Katalysatorzusatz, bei Verwendung der anderen Katalysatoren jedoch deutlich geringer. Es ist noch unklar, worauf der Effekt des Schwefelzusatzes im Einzelnen beruht. Die Wirkung von HZSM-5 und NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> wird auf die Hydrierung der freien Radikale zurückgeführt.

Nicht unerwähnt bleiben soll die ungewöhnliche Methode, durch Einwirkung von Stickstoffoxiden und Sauerstoff die teilweise oxidative Zersetzung von Kunststoffen zu initiieren. Pifer und Sen konnten zeigen, dass so bei 170°C aus verschiedenen Polyolefinen z.B. geringe Mengen wertvoller organischer Säuren erhalten werden können.<sup>[4]</sup> Formal kann hier nicht mehr von Katalyse gesprochen werden, denn NO<sub>x</sub> und O<sub>2</sub> gehen nicht unverändert aus der Reaktion hervor. Stattdessen sollte man besser den Begriff der Initiierung verwenden. Interessant ist aber das Prinzip, weil die Kohlenstoffkette bei niedriger Temperatur aufgebrochen wird.

Wenngleich die hier vorgestellten, vielversprechenden Entwicklungen für Polyolefine und Kunststoffmischungen noch keine direkte industrielle Anwendung finden werden, zeigen sie doch einen Weg auf, der beim rohstofflichen Recycling zu wertvolleren Produkten führt und damit die Wirtschaftlichkeit dieser Prozesse verbessert.

- [1] *Recycling and Recovery of Plastics* (Hrsg.: J. Brandrup), 1. Aufl., Hanser/Gardner, München, 1996.
- [2] V. Dufaud, J.-M. Basset, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 848–852; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 806–810.
- [3] Y. Uemichi, K. Takuma, A. Ayame, *Chem. Commun.* **1998**, 1975–1976.
- [4] A. Pifer, A. Sen, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 3500–3502; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 3306–3308.
- [5] a) J. R. MacCallum, *Makromol. Chem.* **1965**, *83*, 137–147; b) W. Kaminsky, J. Franck, *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **1991**, *19*, 311–318.
- [6] C. M. Simon, W. Kaminsky, *Polym. Degrad. Stab.* **1998**, *62*, 1–7.
- [7] H. Bockhorn, A. Hornung, U. Hornung, *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **1998**, *46*, 1–14
- [8] a) W. Ding, J. Liang, L. L. Anderson, *Fuel Process. Technol.* **1997**, *5*, 47–62; b) D. W. Park, E. Y. Hwang, J. R. Kim, J. K. Choi, Y. A. Kim, N. C. Woo, *Polym. Degrad. Stab.* **1999**, *65*, 193–198.
- [9] M. M. Ibrahim, M. S. Seehra, *Energy Fuels* **1997**, *11*, 926–930.