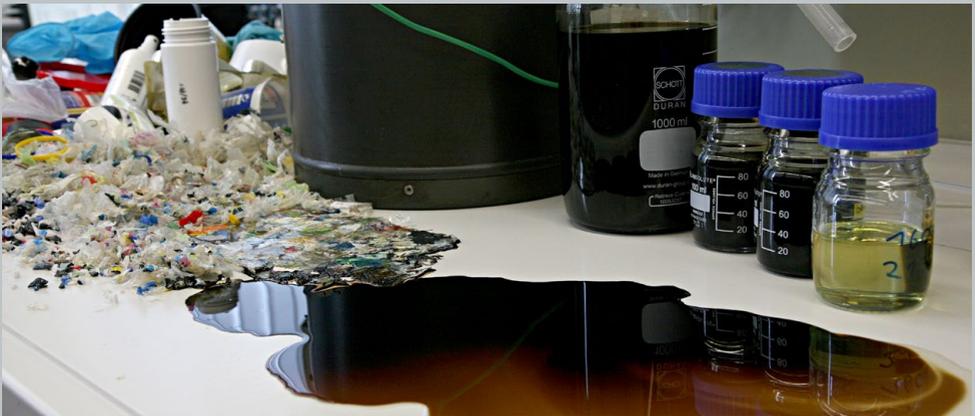




Mathias Seitz, Valentin Cepas, Markus Klätte, Dirk Thamm, Martin Pohl

Evaluierung unter Realbedingungen von thermisch-chemischen Depolymerisationstechnologien (Zeretzungsverfahren) zur Verwertung von Kunststoffabfällen



Beauftragt und fachlich begleitet von der
Deutschen Bundesstiftung Umwelt

gefördert durch



Deutsche
Bundesstiftung Umwelt

www.dbu.de

HOME
HOCHSCHULE
MERSEBURG

University of
Applied Sciences

*Mathias Seitz, Valentin Cepus, Markus Klätte,
Dirk Thamm, Martin Pohl*

Evaluierung unter Realbedingungen von
thermisch-chemischen Depolymerisations-
technologien (Zersetzungsverfahren)
zur Verwertung von Kunststoffabfällen

Autoren

Prof. Dr.-Ing. Mathias Seitz (Hochschule Merseburg)

Prof. Dr. Valentin Cepas (Hochschule Merseburg)

Markus Klätte (Steinbeis-Transferzentrum R.T.M.)

Dr. Dirk Thamm (Hochschule Merseburg)

Dr.-Ing. Martin Pohl (ENVERUM Ingenieurgesellschaft
für Energie- und Umweltverfahrenstechnik mbH)

Mitarbeitende

Jan Klapproth (Hochschule Merseburg)

Armin Engelhardt (Hochschule Merseburg)

Timo Stam-Creutz (Hochschule Merseburg)

Andreas Kohlsmann (Hochschule Merseburg)

Dr. Uwe Saueremann (Steinbeis-Transferzentrum R.T.M.)

Liane Aue (Hochschule Merseburg)



**Steinbeis-Transferzentrum
Ressourcen-Technologie
und Management**

**Mathias Seitz, Valentin Cepus, Markus Klätte,
Dirk Thamm, Martin Pohl**

Evaluierung unter Realbedingungen von thermisch-chemischen Depolymerisati- onstechnologien (Zeretzungsverfahren) zur Verwertung von Kunststoffabfällen

**Beauftragt und fachlich begleitet von der
Deutschen Bundesstiftung Umwelt**

gefördert durch



Deutsche
Bundesstiftung Umwelt

www.dbu.de

HoME
HOCHSCHULE
MERSEBURG

University of
Applied Sciences

Hinweis im Sinne des Gleichbehandlungsgesetzes: Aus Gründen der leichteren Lesbarkeit wird auf eine geschlechtsspezifische Differenzierung verzichtet. Entsprechende Begriffe gelten im Sinne des Gleichbehandlungsgesetzes für alle Geschlechter.

Impressum

© 2020 Steinbeis-Edition

Alle Rechte der Verbreitung, auch durch Film, Funk und Fernsehen, fotomechanische Wiedergabe, Tonträger jeder Art, auszugsweisen Nachdruck oder Einspeicherung und Rückgewinnung in Datenverarbeitungsanlagen aller Art, sind vorbehalten.

Mathias Seitz, Valentin Cepus, Markus Klätte, Dirk Thamm, Martin Pohl
Evaluierung unter Realbedingungen von thermisch-chemischen Depolymerisationstechnologien
(Zersetzungsverfahren) zur Verwertung von Kunststoffabfällen

1. Auflage, 2020 | Steinbeis-Edition, Stuttgart

ISBN 978-3-95663-234-1

Schriftenreihe „Ressourcen-Technologie und Management“ des Steinbeis-Transferzentrums R.T.M. (Hrsg.)

Satz: Steinbeis-Edition | Titelbild: Mathias Seitz (Hochschule Merseburg)

Grafiken und Fotos: Die Autoren, sofern nicht anders angegeben.

Grafische Unterstützung: Carolin Weißelberg (Hochschule Merseburg)

Steinbeis ist mit seiner Plattform ein verlässlicher Partner für Unternehmensgründungen und Projekte. Wir unterstützen Menschen und Organisationen aus dem akademischen und wirtschaftlichen Umfeld, die ihr Know-how durch konkrete Projekte in Forschung, Entwicklung, Beratung und Qualifizierung unternehmerisch und praxisnah zur Anwendung bringen wollen. Über unsere Plattform wurden bereits über 2.000 Unternehmen gegründet. Entstanden ist ein Verbund aus mehr als 6.000 Experten in rund 1.100 Unternehmen, die jährlich mit mehr als 10.000 Kunden Projekte durchführen. So werden Unternehmen und Mitarbeiter professionell in der Kompetenzbildung und damit für den Erfolg im Wettbewerb unterstützt. Die Steinbeis-Edition verlegt ausgewählte Themen aus dem Steinbeis-Verbund.

215424-2020-12 | www.steinbeis-edition.de

Danksagung

Diese Studie wurde nur durch die Unterstützung von vielen Partnern möglich. Zunächst möchten wir dem Auftraggeber dieser Studie, der Deutschen Bundesstiftung Umwelt, danken, die zum größten Teil auch die Finanzierung dieses Projektes übernommen hat.

Besonders danken wir dem Beirat, Herrn Franz-Peter Heidenreich (DBU), Herrn Dr. Thomas Probst (bvse) und Herrn Prof. Dr. Peter Quicker (RWTH Aachen) für die fachliche und z. T. organisatorische Unterstützung, auch und gerade in schwierigen Situationen. Nicht zuletzt auch unseren herzlichen Dank an Herrn Markus Gleis vom Umweltbundesamt für seine begleitende Beratung des Vorhabens.

Herzlich danken möchten wir auch den Unternehmern der Logmed Cooperation GmbH, Herrn Göldner, sowie der Biofabrik GmbH, Herrn Riedel für Ihre Bereitschaft, Versuche durchzuführen.

Zuletzt einen ganz besonderen Dank an das Team der Hochschule Merseburg, das den Löwenanteil des Projektes getragen hat.

Die Autoren, September 2020

Inhaltsverzeichnis

Abbildungsverzeichnis	10
Tabellenverzeichnis	13
Abkürzungsverzeichnis.....	15
Definitionen (Glossar)	25
1 Einleitung	33
2 Hintergrund und gesellschaftliche Rahmenbedingungen.....	34
2.1 Europäische und deutsche Strategie zum Kunststoffrecycling.....	35
2.1.1 Europäische Ebene	35
2.1.2 Deutsche Ebene.....	38
2.2 Die Haltung von Verbänden und NGOs	41
2.2.1 Abfallhierarchie	41
2.2.2 Maßnahmen zur Einführung einer Circular Economy	42
2.3 Studien zur Verfahrenseinordnung und -bewertung.....	45
2.3.1 Kurzbeschreibung der Verfahren zum chemischen Recycling	45
2.3.2 Bewertungen von Verfahren	47
2.3.3 Bewertung durch Lebenszyklusanalysen (LCA)	50
2.4 Gesellschaftliche Rahmenbedingungen – Fazit	52
3 Ziel und Gegenstand der Studie	53
3.1 Studienansatz.....	54
3.2 Festlegungen für diese Studie	55
4 Ausgangslage.....	57
4.1 Analyse zur Verfügbarkeit der Einsatzstoffe.....	57
4.1.1 Produktion von Polyolefinen.....	58
4.1.2 Kunststoffströme Deutschland	60
4.1.3 Kunststoffsammlung, -sortierung und -verwertung.....	62
4.1.4 Bewertung der Rohstoffverfügbarkeit von Polyolefinen	68
4.2 Analyse zur Qualität der Einsatzstoffe	69
4.2.1 Qualität	70
4.2.2 Bewertung der Rohstoffqualität.....	73

4.3	Analyse zur Wirtschaftlichkeit.....	74
4.3.1	Verwertbarkeit der Depolymerisationsprodukte.....	74
4.3.3	Preise für die Einsatzstoffe.....	75
4.3.3	Preise für die Depolymerisationsprodukte.....	76
4.3.4	Qualitätsanforderungen für die Depolymerisationsprodukte	79
4.3.5	Bewertung der Wirtschaftlichkeit	80
4.4	Bewertung der Rahmenbedingungen.....	84
4.4.1	Bewertung aus heutiger Sicht	84
4.4.2	Bewertung aus postfossiler Sicht.....	85
4.4.3	Fazit.....	87
5	Stand der Technik	88
5.1	Grundlagen	91
5.1.1	Energieaufwand.....	91
5.1.2	Energieeintrag in die Anlage.....	93
5.1.3	Kinetik.....	94
5.1.4	Einfluss der Einsatzstoffe	97
5.2	Beschreibung der Depolymerisationstechnologien	107
5.2.1	Vorgehensweise.....	108
5.2.2	Beschreibung der Verölungsverfahren	109
5.2.3	Beschreibung der Pyrolyseverfahren	118
5.2.4	Verfahrenstechnische Herausforderungen.....	119
5.2.5	Bilanzierung.....	121
6	Bilanzierung von Depolymerisationsanlagen zur Verifizierung	123
6.1	Beschreibung der Anlagen und der Untersuchungsmethodik	124
6.1.1	LogOil – Verölung.....	124
6.1.2	Biofabrik Technologies GmbH – Pyrolyse.....	127
6.2	Analyse der Eingangsstoffe	130
6.3	Analyse der Produkte.....	132
6.3.1	Produktöle	133
6.3.2	Gaszusammensetzung.....	143
6.3.3	Anorganische Spurenanalytik.....	143
6.3.4	Schadstoffsenken	147
6.3.5	Bewertung.....	148

6.4	Massen- und Energiebilanz	149
6.4.1	Untersuchungen an der Verölungsanlage LOGOIL	149
6.4.2	Untersuchungen an der Biofabrik-Prototyp- Pyrolyseanlage	152
6.5	Bewertung der untersuchten Technologien	155
6.5.1	LogOil	155
6.5.2	Biofabrik	156
6.5.3	Bewertung im Vergleich zum Stand der Technik	160
7	Zusammenfassung und Bewertung	162
7.1	Bewertung aus heutiger Sicht	164
7.2	Bewertung aus postfossiler Sicht	167
7.3	Schlussfolgerungen und Handlungsempfehlungen	169
	Literaturangaben	171
	Anhang	185
	A. Analyse Eingangsstoffqualität (Ergänzung)	185
	B. Analyse der Produkte (Ergänzung)	192

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Stoffströme in einer Circular Economy für unterschiedliche Recyclingwege	47
Abbildung 2: Europäische Kunststoffproduktion der vergangenen Jahre, Anteil Kunststoffherstellung an Erdölverbrauch.....	59
Abbildung 3: Anteil von Recyclingmaterial für unterschiedliche Stoffe nach Inputquote Post-Consumer- und Post-Industrial-Abfälle	61
Abbildung 4: Stoffstrom der Verwertung von Leichtverpackungen allein aus dem Dualen System	64
Abbildung 5: Vereinfachter Stoffkreislauf für Kunststoffe	65
Abbildung 6: Preisentwicklung Basischemikalien in der Erdölchemie.....	78
Abbildung 7: Ermittlung des break even auf Basis der verfügbaren Datenlage, preis- und währungsbereinigt	83
Abbildung 8: Darstellung des Erdölpreises von 1987–2019 mit break even für Depolymerisationsverfahren.....	84
Abbildung 9: Einordnung der unterschiedlichen Verwertungsarten in eine Circular Economy unter Berücksichtigung der Qualität und der Anwendungsbreite	87
Abbildung 10: Abhängigkeit des minimalen Energiebedarfs zum Aufheizen und Spalten von PE-HD zu linearen 1-Olefinen und die daraus berechnete Energieeffizienz ohne Wärmerückgewinnung aus den Spaltprodukten	93
Abbildung 11: Thermische und katalytische Verölung mit unterschiedlichen Katalysatoren bei 1 % Katalysatorzugabe	102
Abbildung 12: Thermische und katalytische Verölung mit unterschiedlichen Katalysatoren bei 1 % Katalysatorzugabe mit und ohne PA 6-Verunreinigungen von 1 %.....	103
Abbildung 13: Einfluss von 1 % PA 6 auf die Ausbeute für die thermische und katalytische Pyrolyse (1 % Katalysator) im Drehrohrreaktor bei 500 °C	104
Abbildung 14: Ausbeute für die katalytische Pyrolyse im Drehrohrreaktor bei 500 °C, 1 % Katalysator bei verschiedenen Zugaben von Störkomponenten.....	105

Abbildung 15: Produktverteilung für eine katalytische Verölung und Pyrolyse bei gleichen Bedingungen (390 °C, 1 % Pulverkatalysator MFI M240, PE-HD); Olefinanteil ca. 83 %....	107
Abbildung 16: LogOil-Anlage	126
Abbildung 17: Schema der LogOil-Anlage mit Dosierung, Reaktor (1), Kolonne (2), Kondensator (3) und zwei Umlaufsystemen...	127
Abbildung 18: Prototypanlage Biofabrik Dresden mit einem Modul.....	128
Abbildung 19: Anlagenschema geplante kommerzielle P1000 Anlage Biofabrik.....	129
Abbildung 20: Totalionenchromatogramm der Pyrolyseprodukte Ö11BF1 (oben) und Ö1008/2018 (unten).....	134
Abbildung 21: Totalionenchromatogramme der Öl-Mischprobe 008/2018.....	135
Abbildung 22: Totalionenchromatogramm Ö11BF1 (org. Phase aus dem Versuch Biofabrik 1) mit Angabe der Anzahl an Kohlenstoffatomen je Signalgruppe ab C9	136
Abbildung 23: Differentielle Molmassenverteilung für die Ölproben 008/2018 (Startöl korrigiert), Ö11BF1 und Ö11BF2; (keine Wachsprodukte)	137
Abbildung 24: Totalionenchromatogramme der Proben Ö12BF1 und Ö12BF2 (jeweils die wässrigen Phasen der Versuche BF1 und BF2)	139
Abbildung 25: Reaktorinhalt über die Versuchszeit – defekte Füllstandssensoren führen zu einer Verringerung des Reaktorinhaltes	150
Abbildung 26: Bilanzierung der Anfahrphase der LogOil-Technologie....	152
Abbildung 27: Bilanzierung der Versuche am 24.10.2019 – Einsatz von DSD-Material	153
Abbildung 28: Bilanzierung der Versuche am 25.10.2019 – Einsatz von handsortiertem DSD-Material	154
Abbildung 29: Mögliche, perspektivische Effizienzsteigerung durch direkte Verwertung olefinreicher Pyrolysegase beim Einsatz von Katalysatoren	166
Abbildung 30: Prozentuale Verteilung einer exemplarischen Sammlung von Wertstoffen nach visueller Kategorisierung	190

- Abbildung 31:** Prozentuale Verteilung einer exemplarischen Sammlung von Wertstoffen nach IR-spektroskopischer Bestimmung... 191
- Abbildung 32:** Lichtmikroskopische Abbildung eines Querschnitts einer Lebensmittelverpackung aus Folienverbundmaterial..... 192
- Abbildung 33:** Chromatogramm der Massenspur $m/z=78$ u der Öl-Mischprobe 008/2018 193
- Abbildung 34:** Chromatogramm von Ö11BF1 (organische Phase des Produktes aus dem Pyrolyseversuch Biofabrik 1) im Vergleich zwischen Totalionenchromatogramm (alle Ionen als Summenparameter) und den Zeigerionen (57 und 56) im Vergleich (Ausschnitt 23–25 min Retentionszeit)..... 194
- Abbildung 35:** Chromatogramm von Ö11BF1 (organische Phase aus dem Versuch Biofabrik 1) im Vergleich zu Totalionenchromatogramm (alle Ionen als Summenparameter) und den Zeigerionen im Vergleich (vorderer Teil von 0–10 min Retentionszeit)..... 195
- Abbildung 36:** Totalionenchromatogramm und Chromatogramme der Massenspuren $m/z=56, 57, 58, 78, 91, 115$ und 128 u der Öl-Mischprobe 008/2018 196
- Abbildung 37:** Chromatogramm von Ö11BF1 (organische Phase des Produktes aus dem Pyrolyseversuch Biofabrik 1) im Vergleich zwischen Totalionenchromatogramm (alle Ionen als Summenparameter) und den Zeigerionen (115, 128 und 178) im Vergleich 197
- Abbildung 38:** Totalionenchromatogramme von Ö11BF1 (organische Phase des Produktes aus dem Pyrolyseversuch Biofabrik 1) und Ö11BF2 (organische Phase des Produktes aus dem Pyrolyseversuch Biofabrik 2)..... 198

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Produktion von Petrochemikalien; Produktionsvolumen ausgewählter petrochemischer Primärprodukte in Deutschland im Jahr 2017	59
Tabelle 2: Stoffströme Polyolefine gesamt nach	66
Tabelle 3: Produktpreise bei einem Erdölpreis von 420 €/t (64 \$/bbl), Annahme, dass die Gase vollständig für den Prozess verwendet werden.	77
Tabelle 4: Spezifikation unterschiedlicher Zwischenprodukte zum Einsatz in der chemischen Industrie	80
Tabelle 5: Plausibilität Wirtschaftlichkeit bei 75 % Naphthausbeute ohne Preisbereinigung	82
Tabelle 6: Mechanismen zur thermischen Zersetzung ausgewählter Kunststoffe und Monomerausbeute nach.....	96
Tabelle 7: Verfahrensübersicht; geschätzte Angaben sind mit (g) gekennzeichnet. Die Datenqualität wurde mit ++ (gesichert), + (plausibel), 0 (schwer bewertbar, weil Technologievertriebsangaben) und – (inkonsistent) gekennzeichnet	113
Tabelle 8: Verfahrensübersicht zur Pyrolyse mit Angaben zu Einsatzstoffen, Produkten und Energiebedarf. Mit Ausnahme der DPR beruhen alle Angaben auf Veröffentlichungen der Technologieanbieter (Bewertung Datenqualität Tab. 7)	119
Tabelle 9: Analyse der Eingangsstoffe	131
Tabelle 10: Zusammenfassung mittlere molare Masse, Dichte und Anteile Alkan, Alken, Aromaten in den Produktölen.....	138
Tabelle 11: Organischen Schadstofffracht aller Produkte	140
Tabelle 12: Ergebnisse der Bestimmung PAK nach DIN 38414 in den verschiedenen Produktfraktionen bei LogOil und der Biofabrik.....	142
Tabelle 13: Ergebnisse der anorganischen Spurenanalytik im Verlauf des Versuches LogOil 008/2018	144
Tabelle 14: Ergebnisse der anorganischen Spurenanalytik im Verlauf des Versuches Biofabrik 1; (w) wässrige Phase	146

Tabelle 15: Ergebnisse der anorganischen Spurenanalytik im Verlauf des Versuches Biofabrik 2; (w) wässrige Phase	147
Tabelle 16: Vergleich der Versuche LogOil und Biofabrik	159
Tabelle 17: Übersicht der Massenanteile von Additiven	186
Tabelle 18: Ergebnisse der Bestimmung der leichtflüchtigen aromatischen Kohlenwasserstoffe (eingeschlossen BTEX) nach DIN ISO 22155	199
Tabelle 19: Gaszusammensetzung BF1 und BF2.....	200
Tabelle 20: Elemente im Einsatzstoff und dem Koks BF1.....	201
Tabelle 21: Elemente im Einsatzstoff und dem Koks BF2.....	202

Abkürzungsverzeichnis

ABS	Acrylnitril-Butadien-Styrol-Copolymer
ASA	Acrylester-Styrol-Acrylnitril
bbI	Barrel (159 l)
BMU	Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit
BTEX	die aromatischen Kohlenwasserstoffe Benzol, Toluol, Ethylbenzol und die Xylole
CFK	Carbonfaserverstärkter Kunststoff
DSD	Duales System Deutschland
EBS	Ersatzbrennstoff
EPDM	Ethylen-Propylen-Dien-Kautschuke
EPS	Expandiertes Polystyrol
EROEI	Energy Returned on Energy Invested (Erntefaktor)
EVAC	Ethylen-Vinylacetat-Copolymere (früher auch EVA)
FCC	Fluid Catalytic Cracking (flüssiges katalytisches Cracken)
FOB	Free On Board (frei an Bord) internationale Handelsklausel nach INCOTERMS
GC	Gaschromatographie
GC-MS	Gaschromatographie mit Massenspektrometrie-Kopplung
GFK	Glasfaserverstärkter Kunststoff
GWP	Global warming potential, greenhouse warming potential (Treibhauspotenzial)
HCN	Cyanwasserstoff (Blausäure)
HY	HY Modul HY Zeolith
KST	Kunststoff
LCA	Life Cycle Assessment (Lebenszyklusanalyse, auch Umweltbilanz oder Ökobilanz)
LVP	Leichtverpackungen
Ma.-%	Massenprozent
MCM	Mobil Composition of Matter – Gruppe mesoporöser Katalysatoren (Zeolithe)
MFI	zeolithischer Katalysatortyp
MKS	Mischkunststoff
MPO	Mischpolyolefine
MTG	Methanol To Gasoline (Methanol zu Benzin)
MTO	Methanol To Olefins (Methanol zu Olefinen)
MVA	Müllverbrennungsanlage
NBR	Nitrile Butadiene Rubber (Nitril-Butadien-Kautschuk)

NGO	Non-governmental organization (Nichtregierungsorganisation)
ORA	Ocean Recovery Alliance
PA	Polyamid
PAK	Polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe
PBT	Poly-Butylen-Terephthalat
PC	Polycarbonat
PCB	Polychlorierte Biphenyle
PEF	Polyethylendicarboxyfuranat
PE	Polyethylen
PE-HD	Polyethylen hoher Dichte – High Density Polyethylen
PE-LD	Polyethylen niedriger Dichte – Low Density Polyethylen
PE-LLD	lineares Polyethylen niedriger Dichte – Linear Low Density Polyethylen
PET	Polyethylenterephthalat
PHA	Polyhydroxyalkanoate
PLA	Polylactid Acid (Polymilchsäuren)
PMMA	Polymethylmethacrylat (bekannt als Plexiglas)
PO	Polyolefine; unter diesem Begriff werden die Kunststoffsorten PE (PE-HD/PE-LD) und PP zusammengefasst
POM	Polyoxymethylene (auch Polyacetale)
PP	Polypropylen
PS	Polystyrol
PVC	Polyvinylchlorid
PVDC	Polyvinylidenchlorid
RFA	Röntgenfluoreszenzanalyse
REACH	Registrierung, Bewertung, Zulassung und Beschränkung chemischer Stoffe (Registration, Evaluation, Authorisation of Chemicals)
RZA	Raumzeitausbeute
SAN	Styrol-Acrylnitril
SBR	Styrene-butadiene rubber (Styrol-Butadien-Kautschuk, auch Styrol-Butadien-Copolymer)
SPS	Speicherprogrammierbare Steuerung
TCDD	2,3,7,8-Tetrachlordibenzodioxin und 1,3,6,8-Tetrachlordibenzo-p-dioxin
THG	Treibhausgas
TOC	Total Organic Carbon (gesamter organischer Kohlenstoff)
TRL	Technology Readiness Level (Technologie-Reifegrad)

UBA	Umweltbundesamt
UNEP	UN Environmental Programme
UV	Ultraviolettstrahlung
VCC	Veba Combicracking
VCI	Verband der Chemischen Industrie e.V.
VEBA	s. VCC

Zusammenfassung

Eine möglichst effiziente und vollständige Kreislaufwirtschaft ist bei allen Rohstoffen, nicht zuletzt auch bei Kunststoffen, erklärtes Ziel. Im Gegensatz zu anderen Materialien wie Papier oder Metallen wird im Kunststoffrecycling bisher nur ein kleiner Teil des Kunststoffabfalls wiederverwertet. Ein großer Teil landet weltweit in der Umwelt, was die Dringlichkeit des Themas weiter verstärkt. In Deutschland werden nur etwa 12 % werkstofflich wiederverwertet, ein viel geringerer Anteil wird einer rohstofflichen Verwertung zugeführt und die überwiegende Menge der Kunststoffabfälle wird thermisch verwertet. Bei bestimmten Abfallströmen wird gänzlich auf den Versuch verzichtet, entsprechende Kunststoffe der stofflichen Verwertung zugänglich zu machen.

Ziel der Studie ist es, die Positionierung der Depolymerisation von Polyolefinen im Gesamtsystem des Kunststoffrecyclings zu betrachten. Dazu wurde untersucht,

- welche Mengen und welche Qualitäten von Polyolefinabfällen für die Depolymerisation zur Verfügung stehen, sodass entsprechend der Abfallhierarchie keine Konkurrenzsituation zum werkstofflichen Recycling besteht;
- wie Pyrolyseprodukte hinsichtlich ihrer Marktfähigkeit als chemischer Rohstoff zu bewerten sind;
- welchen Entwicklungsstand Depolymerisationstechnologien aufweisen;
- wie Depolymerisationstechnologien bewertet werden können;
- welche Chancen und Risiken für die Depolymerisation von Polyolefinen bestehen und
- welche Rahmenbedingungen und Maßnahmen für Veränderungen bei Wertungskaskaden und Kreislaufpfaden beim Kunststoffrecycling hinsichtlich der Depolymerisation notwendig wären.

Um bestimmte Aussagen zu validieren, wurden Laborversuche und Versuche an Pilotanlagen der Firma LogOil (Verölung) und Biofabrik (Pyrolyse) durchgeführt.

Damit die Bedeutung der Depolymerisation von Polyolefinen als Beitrag zum chemischen Recycling im Betrachtungszeitraum 2020–2050 eingeordnet werden kann, wird in dieser Studie von zwei Ansätzen ausgegangen: Erstens dem Status quo, wobei die aktuelle Rolle und das derzeitige Potenzial der Depolymerisation im Rahmen der rohstofflichen Nutzung betrachtet wird, und zweitens wird die Bedeutung der Depolymerisation in einer postfossilen Gesellschaft beleuchtet.

Einsatzstoffe

Als Einsatzstoffe für die Depolymerisation kommen Polyolefinabfälle in Frage, die degradiert oder aus verschiedenen Gründen verunreinigt vorliegen (Additive, Produktanhaftungen, Kleberreste, Farben, Etiketten, Compounds). Sortenreine Fraktionen sind werkstofflich gut zu verwerten. Für die Depolymerisation kommen vor allem Fraktionen in Frage, die heute thermisch genutzt werden. Das chemische Recycling wird also als ergänzendes Recyclingverfahren zum mechanischen Recycling gesehen, wobei Schadstoffe aus dem Stoffkreislauf ausgeschleust und hochwertige Neumaterialien hergestellt werden können. Nur durch das chemische Recycling können aus verunreinigten Rezyklaten polyolefinische Kunststoffe in Neuwarenqualität hergestellt werden.

Quantität

Entsprechende Einsatzstoffe stehen prinzipiell in ausreichender Menge zur Verfügung. 3,4 Mio. t an Polyolefinen werden derzeit thermisch verwertet. Auch für die Zukunft wird trotz der Zunahme des werkstofflichen Recyclings ein hohes Aufkommen von polyolefinischen Abfällen prognostiziert. Derzeit werden Mischkunststoffe nach der Sortierung mit Zuzahlung gehandelt.

Qualität

Polyolefinabfälle weisen unterschiedlichste Arten von Verunreinigungen auf. Problematisch sind chlorhaltige Verbindungen wie PVC, und andere Kunststoffe mit Heteroatomen. Ein möglichst hoher Polyolefinanteil ist vorteilhaft.

Gemäß der Qualität der Eingangsstoffe und der Prozessbedingungen werden entsprechende Produktreinheiten erzielt. Es stellt sich die Frage, welche Qualität die erzeugten Depolymerisate aufweisen und wo sich Schadstoffe aufkonzentrieren, sodass sie aus dem Prozess entfernt werden können. Die Analysen der Einsatzstoffe und Produkte bezüglich der verschiedenen Schadstoffkategorien zeigen, dass die organischen Produktöle neben ca. 35 % Olefinen und 55% Paraffinen auch ca. 10% leichtsiedende aromatische Kohlenwasserstoffe beinhalten. Je nach Einsatzstoff finden sich in den Produktölen Halogenverbindungen (Chlor) und andere Heteroatome. In den Wachs- und Koksfraktionen sammeln sich PAK, BTEX und anorganische Schadstoffe.

Zum Einsatz der Depolymerisationsprodukte in der Raffinerie oder chemischen Industrie ist ein Hydrotreating mit verbundener Schadstoffabtrennung sinnvoll. Der Aufwand für alle Verarbeitungsschritte wird dabei von der Qualität der zur Depolymerisation eingesetzten Kunststoffabfälle, dem Leistungsvermögen der Abfallaufbereitung und des Depolymerisationsverfahrens sowie den Veredelungsverfahren der Depolymerisationsprodukte abhängen. Eine Optimierung zwischen all diesen Schritten ist erforderlich.

Wirtschaftlichkeit

Wirtschaftlich gesehen sind Depolymerisationsprodukte nur bei hohen Erdölpreisen konkurrenzfähig. Insbesondere muss dabei die Reinheit der Abfallströme, der dafür benötigte Aufwand und der Aufbereitungsaufwand der Depolymerisationsprodukte berücksichtigt werden. Prinzipiell gehen Schätzungen davon aus, dass bei einem Preis von 80 \$/bbl Erdöl Depolymerisationsverfahren wirtschaftlich ohne gate fees betrieben werden können.

Laborversuche

Laborversuche trugen dazu bei, dass sowohl die Verölung als auch die Pyrolyse unter definierten und vergleichbaren Bedingungen durchgeführt werden konnte. Für die Verölung und Pyrolyse wurden auch Katalysatoren getestet. Bei reinen Einsatzstoffen zeigen Katalysatoren eine katalytische Wirkung. Die Zersetzungstemperatur kann durch Zeolithe vom MFI-Typ deutlich herabgesetzt werden. HY-Zeolithe zeigen wenig Wirkung, was an einer zu schnellen Deaktivierung liegt. Sind Verunreinigungen wie Polyamid, Polyester und PVC im Einsatzstoff, dann haben diese große Auswirkung auf die Ausbeute und das Deaktivierungsverhalten der eingesetzten Katalysatoren. Auch für nicht-katalysierte Systeme konnte der negative Einfluss derartiger Störstoffe auf die Ausbeute nachgewiesen werden. Besonders Polyamide wirken hier als Radikalfänger, sodass bei der thermischen Spaltung für eine gleiche Zersetzungsrate eine höhere Temperatur benötigt werden würde.

Technikumsversuche

Technikumsversuche wurden an den Anlagen von LogOil und einem Versuchsprototyp der Biofabrik durchgeführt. Beide Verfahren sind noch in der Entwicklungsphase, standen jedoch zeitlich eingeschränkt für Tests zur Verfügung. Die Versuchsergebnisse aus den Technikumsanlagen und die Laborergebnisse sind konsistent. Bestimmte Herausforderungen für die technische Umsetzung von Depolymerisationsverfahren konnten dadurch erkannt und verifiziert werden.

Literaturrecherche

Eine Literaturrecherche und Auswertung verfügbarer Daten zu Depolymerisationstechnologien wurde durchgeführt. Anhand der Daten sollten exemplarisch die Versuchsergebnisse, die an den Technikumsanlagen gewonnen wurden, verglichen werden. Als Kennzahlen wurden der Einsatzstoff, die (Raumzeit-)Ausbeute und der Energieeinsatz pro Masse Zielprodukt (typisch 2–2,5 kWh/kg) herangezogen.

Im Vergleich zum Stand der Technik sind beide betrachteten Verfahren nur bedingt für die großtechnische stoffliche Nutzung von Polyolefinen aus Mischkunststofffraktionen geeignet. Zum einen konnte keine sichere Massen- und Energiebilanz erstellt werden, weil trotz einer Versuchsdauer von acht Tagen kein stationärer Zustand aufgrund des Startöls erreicht werden konnte. Zum anderen weisen die Produkte vor allem langkettige Stoffe (Wachse) auf, die für einen Einsatz in einem Steamcracker nicht in Frage kämen. Beide Technologien haben spezielle Zielmärkte, die keinen direkten Vergleich zu großtechnischen Anlagen zulassen.

Hinsichtlich der verfahrenstechnischen Herausforderungen gibt es viele Hinweise:

- Beim Eintrag der Kunststoffabfälle in das System kommt es häufig zu Brückenbildung, Verstopfungen, Sauerstoffeintrag oder sogar zum Bruch.
- Halogene wie Chlor beeinträchtigen die Depolymerisation und die weiteren Prozessschritte.
- Der Wärmeeintrag muss gewährleistet sein, damit eine genügend hohe Raumzeitausbeute möglich ist. Ein Anhaltspunkt ist ein spezifischer Energieeintrag von 2–3 kWh/kg Produkt.
- Bei der Verölung muss mit dem Schäumen der Polymermischung und einer Akkumulation von Stoffen im Sumpf gerechnet werden. Problematisch können Aluminiumflakes, Teerkondensate, Verkokung und Ablagerungen (z. B. Terephthalsäure) in den Rohrleitungen und Apparaten sein. Die Produkte müssen entsprechend aufgereinigt werden, sodass sie den entsprechenden Standards entsprechen.
- Die Produktöle neigen entsprechend ihrer Zusammensetzung (Wahl der Eingangsstoffe) zur Repolymerisation. Halogene oder organische Säuren als Produktbestandteile können zu Korrosion führen. Prinzipiell ist ein Hydro-treatment im Prozess zu empfehlen. Allgemein muss ein sicherer Umgang mit den Produkten gewährleistet sein.

Grundsätzlich sollten die Technologien deshalb robust und wenig störanfällig gestaltet sein.

Status quo

Derzeit stehen keine Depolymerisationsverfahren im industriellen Maßstab zur Verfügung. Der Nachweis der Technologiereife und der Beitrag für eine hochqualitative stoffliche Verwertung muss noch erbracht werden. Die Herausforderungen sind vielfältig und können nur durch die Zusammenarbeit aller Akteure gemeistert werden. Verfahren im industriellen Maßstab werden bis 2030 erwartet, weil viele Chemiefirmen derzeit in das chemische Recycling investieren.

Zur weiteren Bewertung von Depolymerisationsverfahren wird vorgeschlagen, Energie- und Stoffbilanzen mit definiert verunreinigten Einsatzstoffen zu erstellen. Erst durch eine objektive Bewertung unter der Berücksichtigung aller Einflussfaktoren wie Eingangsstoffzusammensetzung, Verfahren und Eignung der Depolymerisationsprodukte in der chemischen Industrie kann der Beitrag der Depolymerisation zur Steigerung der Effizienz im Gesamtsystem ermittelt werden.

Postfossile Bewertung

Eine effiziente Kreislaufwirtschaft muss in einer postfossilen Welt zu einer tragenden Säule der Stoffwirtschaft werden. Die Depolymerisation von Polyolefinen kann als Teil des chemischen Recyclings einen wertvollen Beitrag zur stofflichen Verwertung von Kunststoffen liefern, weil der Rohstoffbedarf von ca. 15 Mio. t Erdöl allein für die chemische Industrie in einer postfossilen Gesellschaft nicht nur aus regenerativen Ressourcen gedeckt werden kann.

Dem chemischen Recycling und damit auch der Depolymerisation kommt dabei die Aufgabe zu, verunreinigte, nicht für das werkstoffliche Recycling geeignete Abfallkunststoffe zu nutzen und als Einsatzstoff für die chemische Industrie aufzubereiten. Aus diesen Produkten kann wieder hochqualitative Neuware produziert werden. Der Anteil der thermischen Verwertung an der Verwertung von Polyolefinabfällen kann damit sinken, sodass dem Kreislauf weniger Wertstoff entzogen wird. Die Depolymerisation von Polyolefinen stellt damit ein ergänzendes Recyclingverfahren zum mechanischen Recycling dar.

Grundsätzlich wird die Forderung nach möglichst reinen Kunststofffraktionen auch durch die Anforderungen der Depolymerisation von Polyolefinen unterstrichen, damit der Prozessaufwand möglichst gering bleibt und möglichst viele Produkte auf einem möglichst hohen Niveau am Ende der Nutzung in die stoffliche Verwertung zurückgeführt werden können (hohe Recyclingquote und hohe Qualität).

Empfehlungen

In einer klimafreundlichen Wirtschaft nimmt das chemische Recycling und damit auch die Depolymerisation von Polyolefinen eine Schlüsselstellung ein. Die Entwicklung von Depolymerisationsverfahren ist deshalb zu begrüßen. Damit die Depolymerisation von Polyolefinen als Verfahren des chemischen Recyclings neben dem mechanischen Recycling optimal genutzt und betrieben werden kann, sollte:

- der aktuelle Trend, Depolymerisationstechnologien zu entwickeln, nicht behindert werden;
- die Gestaltung der nationalen Verordnungen und Gesetze zukunftsorientiert auf die Etablierung einer *Circular Economy* ausgerichtet sein, die durch den *Green Deal* der Europäischen Kommission schon vorgezeichnet ist. Das chemische Recycling sollte darin hinsichtlich der Verwertung verunreinigter Kunststoffabfälle und der Herstellung hochqualitativer Neuware angemessen gewürdigt werden;
- die Erhebung valider Bilanzierungsdaten zur Anerkennung des Beitrags der Depolymerisationsverfahren für eine *Circular Economy* forciert werden;
- die Verfügbarkeit möglichst reiner Kunststoffabfallströme zur Effizienzsteigerung gewährleistet werden. Damit wird sowohl beim mechanischen als auch beim chemischen Recycling der Aufwand zur Aufarbeitung der Einsatzstoffe und der Produkte reduziert. Die aus der Kunststoffstrategie erarbeiteten Ziele und Maßnahmen auf unterschiedlichen EU-Ebenen, wie das verstärkte Sammeln sortenreiner Abfallkunststoffe, ein recyclinggerechtes Produktdesign und eine bessere Sortierung sind demzufolge zu begrüßen.

Definitionen (Glossar)

Das Glossar enthält Erläuterungen sowohl zu den im Text verwendeten Begriffen, als auch zu Verordnungen, Richtlinien und Gesetzen. Die Begriffe Kunststoff und Plastik werden in dieser Studie synonym verwendet.

Abfallhierarchie

Die fünfstufige Abfallhierarchie ist ein zentraler Bestandteil des neuen KrWG (§ 6) [1]. Die Vorgabe dazu legt die EU-Abfallrahmenrichtlinie (AbfRRL) [2] fest. Dort ist definiert, in welcher Reihenfolge mit Abfällen umgegangen werden muss:

1. Vermeidung,
2. Vorbereitung zur Wiederverwendung,
3. Recycling,
4. sonstige Verwertung, insbesondere energetische Verwertung und Verfüllung,
5. Beseitigung.

Bei der Auswahl der Maßnahmen ist immer die Option zu wählen, die Mensch und Umwelt am besten schützt. Dabei sind auch technische, wirtschaftliche und soziale Gesichtspunkte zu berücksichtigen.

***Circular Economy* versus Kreislaufwirtschaft**

Bei einer kreislaufforientierten Wirtschaft oder *Circular Economy* geht es darum, den Wert von Produkten, Stoffen und Ressourcen innerhalb der Wirtschaft so lange wie möglich auf einem möglichst hohen Qualitätsniveau zu erhalten und möglichst wenig Abfall zu erzeugen. Sie ist ein wesentlicher Beitrag zu den Bemühungen der EU um eine nachhaltige, CO₂-arme, ressourceneffiziente und wettbewerbsfähige Wirtschaft [3]. Das Konzept der *Circular Economy* geht damit über den derzeit verwendeten Begriff Kreislaufwirtschaft [1] hinaus, weil nicht nur die Vermeidung und bestmögliche Verwertung von Abfällen, sondern

der gesamte Wertschöpfungskreislauf mit dem systemischen Ansatz der Werterhaltung im Zentrum steht.

Depolymerisation

Ist die Abfolge von chemischen Reaktionen, in denen ein Polymer in seine Monomere oder in Bruchstücke der Polymerkette zerlegt wird, die anschließend wieder zu Makromolekülen zusammengesetzt werden können.

Bei der Kettenspaltung von Polyolefinen (*PO*) fallen wenige Monomere an, weil der Kettenbruch statistisch erfolgt und Nebenreaktionen das Reaktionsgeschehen überlagern. Auch wenn die Ausbeute an Monomeren zum Teil gering ist oder nicht genutzt werden kann, so wird Depolymerisation als Begriff für den Kettenbruch von Polyolefinen zu Produkten und deren Verwendung zur Herstellung von Monomeren, z. B. über den Steamcracking-Prozess, verwendet. Die Depolymerisation umfasst damit den Kettenbruch und Prozesse, die wieder zu Monomereinheiten führen können. Im Fokus dieser Studie steht jedoch der erste Schritt, die Herstellung von Ölen und Gasen zum stofflichen Einsatz in der petrochemischen Industrie.

Neuware (Virgin Material) versus Rezyklat

Kunststoffneuware (auch: Virgin Material, Primärware) sind durch Polymerisation hergestellte Formmassen (z. B. Pulver, Granulat), die an die weiterverarbeitende Industrie vertrieben werden. Rohstoffe, die aus dem mechanischen Recycling von Produktions-, Verarbeitungs- oder Post-Consumer-Abfällen gewonnen werden, sind hier nicht eingeschlossen.

Kunststoffrezyklat wird aus dem >Recycling von Produktions-, Verarbeitungs- oder Post-Consumer-Abfällen gewonnen. Die Aufbereitung zu Rezyklat erfolgt in Form von Mahlgütern, Regranulaten, Regeneraten bzw. Compounds, Agglomeraten oder Kompaktaten. Das hergestellte Rezyklat wird erneut in der Verarbeitung zu Kunststoffprodukten eingesetzt und kann materialidentische Neuware (für die Bewertung der Recyclingfähigkeit von Produkten nach [4] gebraucht) oder andere Materialien wie Holz und Beton ersetzen. [5]

Post-Consumer-Kunststoffabfälle

Entstehen durch die privaten oder gewerblichen Endverbraucher.

Post-Industrial-Kunststoffabfälle

Entstehen während der Herstellung und Verarbeitung. (Für manche Umweltschützer gehört post-industrieller Abfall, der direkt vor Ort recycelt, wiederverwendet oder gesammelt wird, nicht zum echten Recycling.)

Recycling

Jedes Verwertungsverfahren, durch das Abfallmaterialien zu Erzeugnissen, Materialien oder Stoffen entweder für den ursprünglichen Zweck oder für andere Zwecke aufbereitet werden. Die Aufbereitung organischer Materialien ist dabei eingeschlossen, aber nicht die energetische Verwertung und die Aufbereitung zu Materialien, die für die Verwendung als Brennstoff oder zur Verfüllung bestimmt sind. [6]

Gemäß KrWG [1] sind unter Recycling die Verwertungsverfahren zu verstehen, durch die Abfälle zu Erzeugnissen, Materialien oder Stoffen entweder für den ursprünglichen Zweck oder für andere Zwecke aufbereitet werden (§ 3 (25)). Recycling umfasst sowohl werkstoffliche als auch rohstoffliche Verfahren.

In der CONVERSIO Studie [5] wird Recycling der stofflichen Verwertung gleichgesetzt, wobei diese sich in werkstoffliche und rohstoffliche Verwertung unterteilt.

Chemisches Recycling

Der Begriff chemisches Recycling ist derzeit nicht definiert, wird aber gern dazu verwendet, um sich vom rohstofflichen Recycling abzugrenzen. Während beim chemischen Recycling die Stoffe im Sinne der *Circular Economy* überwiegend in Recyclingprodukten wiederzufinden sind, beinhaltet das >rohstoff-

liche Recycling auch die Verwertung zu Energieträgern und damit auch eine energetische Nutzung als Treibstoff oder Reduktionsmittel.

Beim chemischen Recycling erfolgt zuerst eine >(thermo)chemische Umwandlung des Abfallmaterials in chemische Grundbausteine. Bei Kunststoffabfällen (bzw. organikreichen Abfällen) wird dies durch Solvolyse, Pyrolyse oder Vergasung realisiert. Im Anschluss müssen die daraus erhaltenen Zwischenprodukte aufbereitet werden, damit sie über herkömmliche Verfahren der chemischen Industrie wieder zu Grundbausteinen aufgearbeitet werden können (z. B. Steamcracking-, MTO-Prozess). Die erzeugten Grundbausteine entsprechen nach dem gesamten Veredelungsprozess qualitätsmäßig den Originalbausteinen und können wieder für die Produktion von Kunststoffen in Neuwarequalität eingesetzt und so in den Stoffkreislauf zurückgeführt werden. Der Nachweis der Stoffrückgewinnung kann über geeignete Allokationsverfahren erfolgen.

Mechanisches Recycling

Siehe Werkstoffliches Recycling

Rohstoffliches Recycling

Umwandlung kunststoffhaltiger Abfallmaterialien zu Rohstoffen, die fossile Rohstoffe ersetzen [7]. Darunter fällt die Herstellung neuer Materialien aus diesen Rohstoffen, der Einsatz als Reduktionsmittel und die Herstellung von Energieträgern. Die thermische Nutzung ist ausgeschlossen. [5]

Starkes und schwaches Recycling

Von hochwertigem Kunststoffrecycling wird dann gesprochen, wenn Kunststoffabfälle zum selben oder zu einem anderen Zweck eingesetzt werden können. Der Kunststoff bleibt dabei unverändert, sodass ein >geschlossener oder offener Kreislauf (siehe werkstoffliches Recycling) gewährleistet bleibt. Beim chemischen Recycling erfährt das Material eine stoffliche Veränderung.

Starkes Recycling wird im Text dann gebraucht, wenn mechanisch oder chemisch recycelte Stoffe wieder analog zum hochwertigen Kunststoffrecycling für die Herstellung von Monomeren oder verwandter organischer Chemikalien eingesetzt werden. Der Kohlenstoffkreislauf bleibt beim starken Recycling, abgesehen von dissipativen Verlusten, ebenfalls wie beim hochwertigen Kunststoffrecycling erhalten (z. B. [8]).

Der Begriff **Schwaches Recycling** wird verwendet, wenn recycelte Stoffe zwar wiederverwendet werden, aber der Einsatz dieser Rezyklate kein erneutes Recycling erlaubt (z. B. Straßenbau, Hochofen, Treibstoffe).

Thermochemisches Recycling

Als thermochemisches oder auch rohstoffliches Recycling wird die Umwandlung von Kunststoffpolymeren in ihre Monomere bzw. chemischen Grundbausteine mittels thermochemischer bzw. chemischer Prozesse verstanden. Zu den thermochemischen Recyclingtechniken gehören die Pyrolyse, Vergasung und Verölung. [9]

Werkstoffliches (=mechanisches) Recycling

Unter werkstofflichem Recycling (=Verwertung) wird die Verarbeitung von spezifizierten Kunststoffabfällen zu Sekundärrohstoffen oder Produkten ohne signifikante Veränderung der chemischen Struktur des Materials verstanden. Dies kann durch mechanisches Recycling (oft Synonym für werkstoffliches Recycling) oder andere Prozesse wie solvolytische Verfahren, die die Polymerstruktur nicht verändern, erreicht werden.

Werkstoffliches Recycling kann so durchgeführt werden, dass ein geschlossener Kreislauf erhalten bleibt. Die Rezyklate können in derselben Anwendung materialidentische Neuware ersetzen. Im offenen Kreislauf können die Rezyklate nicht mehr in der ursprünglichen Anwendung eingesetzt werden, weil ein Qualitätsverlust die Folge wäre. Häufig wird hier von Downcycling gesprochen. Auf einer qualitativ gesehen niedrigeren Ebene kann wieder ein geschlossener Kreislauf existieren [10].

Beim Begriff „werkstoffliches Recycling“ steht die Nutzung, beim Begriff „mechanisches Recycling“, bei dem die Kunststoffe sortiert, separiert, von Fremdstoffen befreit und meist auch regranuliert werden, steht das Verarbeitungsverfahren im Vordergrund.

Recyclingfähigkeit

Als recyclingfähig wird die stoffliche Eignung eines Produktes beschrieben, im Rahmen etablierter Erfassungs- und Verwertungsstrukturen zur Schließung von Stoffkreisläufen beizutragen. Recyclingfähigkeit ist die individuelle graduelle Eignung einer Verpackung oder eines Erzeugnisses, nach Gebrauch tatsächlich materialidentische Neuware zu substituieren. Dabei meint „tatsächlich“, dass Erfassungs- und Verwertungsstrukturen im industriellen Maßstab vorhanden sind. [4]

Recyclingquote/-rate vs. Substitutionsrate

Anteil eines dem Recycling zugeführten Stoffes an der Menge des als Abfall insgesamt verfügbaren Stoffes. (Inputquote)

Die Recyclingquote ist eine Beziehungszahl, die ausdrücken soll, zu welchem Anteil ein Stoff oder Abfall stofflich recycelt wird. Für einige Abfallströme gibt es gesetzlich vorgegebene Recyclingquoten, die nicht unterschritten werden dürfen. Welche Bezugswerte für die Berechnung genau verwendet werden, ist allerdings ebenso vielfältig wie umstritten.

Bisher gibt es keine allgemeingültige Berechnungsart von Recyclingquoten. So wird die Recyclingquote beispielsweise errechnet, indem die Menge von in Verkehr gebrachten Gütern/Stoffen ins Verhältnis zu der Menge der recycelten Abfälle derselben Stoffgruppe gesetzt wird. Diese Zahlen sind aber vor allem bei den Stoffen nicht repräsentativ, die eine lange Lebensdauer haben. Andere Ansätze berechnen die Quote aus den anfallenden Abfallmengen im Verhältnis zur recycelten Menge. Das statistische Bundesamt berechnet die Recyclingquote aus dem Quotienten der Inputmenge aller stofflichen Behandlungsanlagen und dem gesamten Abfallaufkommen [7].

Aufgrund der genannten geringen Aussagekraft bei den Verwertungsquoten zur Leistungsfähigkeit einer Recyclingwirtschaft werden sogenannte >Substitutionsquoten vorgeschlagen. [11]

Sekundärrohstoffe

Sekundärrohstoffe sind Rohstoffe, die durch Aufarbeitung (Recycling) aus entsorgtem Material (Abfall) gewonnen werden. Sie dienen als Ausgangsstoffe für neue Produkte und unterscheiden sich dadurch von primärem (aus der Natur gewonnenem) Rohstoff. Es handelt sich dabei um Stoffe, die im Rahmen der Rohstoffwirtschaft in einer Kaskade zum zweiten oder wiederholten Mal genutzt werden.

Substitutionsquote

Die Substitutionsquote definiert das Verhältnis von eingesetzten Sekundärrohstoffen zum insgesamt genutzten Materialaufwand (Primärrohstoffe und Sekundärrohstoffe). [12]

Verwertbarkeit

Eignung von Abfällen, stofflich, energetisch oder rohstofflich verwertet werden zu können.

Verwertung (von Abfällen)

Nach Artikel 3 Nr. 15 der EU-AbfRRL ist Verwertung „jedes Verfahren als dessen Hauptergebnis Abfälle einem sinnvollen Zweck zugeführt werden, indem sie andere Materialien ersetzen, die ansonsten zur Erfüllung einer bestimmten Funktion verwendet worden wären, oder die Abfälle so vorbereitet werden, dass sie diese Funktion erfüllen.“ [6] Die Definition ist inhaltsgleich mit der im KrWG (s. dort § 3 Abs 23) [1].

Verwertung versus Recycling

Die Definition des Begriffes Verwertung zielt auf die (sinnvolle) Nutzung von Abfällen ab, während die Definition für das >Recycling mehr auf die Verfahrensaspekte der stofflichen Verwertung abzielt (Recycling ist ein Verwertungsverfahren)

Rohstoffliche Verwertung

Siehe rohstoffliches Recycling

Stoffliche Verwertung

Bei einer stofflichen Verwertung wird die Nutzung der stofflichen Eigenschaften der Abfälle angestrebt. Es werden dabei Sekundärrohstoffe erzeugt. Im Sprachgebrauch wird die stoffliche Verwertung auch als >Recycling bezeichnet. Dabei kann zwischen der werkstofflichen und der rohstofflichen Verwertung unterschieden werden.

Bei der werkstofflichen Verwertung wird der Abfall als Wertstoff für ein neues Produkt genutzt, z. B. Kunststoffgranulate, Recyclingpapier und Glas. Wird der Abfall chemisch in seine Bestandteile zerlegt und werden diese dann als Rohstoffersatz genutzt, spricht man von rohstofflicher Verwertung. [7]

Thermische (= energetische) (Verwertung von Kunststoffen)

Rückgewinnung der in den Kunststoffen enthaltenen Energie durch Verbrennung bei gleichzeitiger Nutzung dieser Energie zur Erzeugung von Strom und/oder Dampf bzw. zur Bereitstellung von Prozesswärme.

Werkstoffliche Verwertung (s. Recycling)

Die Verwertung durch Verfahren, bei denen stoffgleiches Neumaterial ersetzt wird oder das Material für eine weitere stoffliche Nutzung verfügbar bleibt (§ 3 Abs. 19 VerpackG) [13].

1 Einleitung

Seit 2016 sind die „Nachhaltigen Entwicklungsziele“ („Sustainable Development Goals“) der Vereinten Nationen in Kraft. In dieser Agenda 2030 wurden 17 Ziele für nachhaltige Entwicklung auf ökonomischer, sozialer und ökologischer Ebene formuliert. Dazu gehören u. a. der Klimaschutz und die Erhaltung der natürlichen Ressourcen [14]. Der Klimawandel und die Zerstörung der natürlichen Ressourcen sind nach international geführten Umfragen des Weltwirtschaftsforums die größte globale Herausforderung (48 % der Befragten [15]). Das Pariser Klimaschutzabkommen hat noch einmal das 2 °C-Limit bekräftigt und sogar 1,5 °C als neues Ziel formuliert. Das ist gleichbedeutend mit dem schnellstmöglichen Ausstieg aus der Förderung und Nutzung fossiler Energieträger. Die Bundesregierung versucht deshalb Strategien zur Umsetzung der Energiewende zu entwickeln. Dies betrifft neben der reinen Energie- auch die Stoffwirtschaft. Eine besondere Bedeutung kommt dabei der Herstellung von Kunststoffen zu. Neben effizienteren Herstellungsmethoden wird auch das chemische Recycling von Kunststoffabfällen genannt, da durch die Schließung von Kohlenstoffkreisläufen Kohlendioxid-Emissionen reduziert werden können [16].

Neben dem Grund Klimaschutz wächst auch der gesellschaftliche Druck, gebrauchte Kunststoffe wiederzuverwerten. Bilder, die zeigen, wie Plastikmüll in die Umwelt gelangt, erschrecken und dokumentieren ein unverantwortliches Handeln. Auch die Verschmutzung der Meere mit Plastik und die Gefahren von Mikroplastik erzwingen eine Verwertung von Kunststoffabfällen. Neben den Problemen mit Kunststoffen stellt ihre Verwendung jedoch auch einen Beitrag zum Umwelt- und Klimaschutz dar. Sie reduzieren Gewicht und damit den Kraftstoffverbrauch, schützen Lebensmittel vor dem Verderb und ermöglichen regenerative Stromerzeugung sowie Elektromobilität. Die Legislative hat den Handlungsbedarf hinsichtlich der Etablierung einer sinnvollen Kreislaufwirtschaft bei Kunststoffen erkannt. Die EU-Kommission veröffentlichte im Januar 2018 ihre Strategie für Kunststoffe in der Kreislaufwirtschaft (Kunststoffstrategie) [17]. In der Umsetzung dieser Strategie wird neben dem werkstofflichen auch das chemische Recycling als Zukunftsoption genannt. Im Kontext

des Klima- und Umweltschutzes sowie der Ressourcenschonung stehen damit neben den etablierten mechanischen (werkstofflichen) Verfahren zunehmend auch thermochemische Verfahren im Zentrum des Interesses. Damit könnten neue Abfallströme, die nicht für das werkstoffliche Recycling in Frage kommen, als Rohstoff für die chemische Industrie erschlossen werden. Die chemische Industrie hat daran großes Interesse, da sie einerseits als Hersteller von Kunststoffen in der Kritik steht, andererseits aber mit den durch rohstoffliches Recycling erzeugten Produkten fossile Rohstoffe ersetzen kann.

Ziel dieser Studie ist es zu untersuchen, inwieweit thermochemische Depolymerisationsverfahren zur Herstellung von Rohstoffen für die chemische Industrie insbesondere aus Polyolefinen beitragen können, die in Europa fast die Hälfte aller Kunststoffabfälle, bei den Kunststoffverpackungen sogar rund 70 % ausmachen. Beleuchtet werden neben technischen Aspekten auch die Randbedingungen, die für den Erfolg derartiger Verfahren zu beachten sind. Die Verfahren und Randbedingungen werden anhand zweier Szenarien, dem Status quo und einem postfossilen Zustand, bewertet. Am Ende führt die Studie zu Vorschlägen, wie die Depolymerisation von Polyolefinen in Zukunft einen sinnvollen Beitrag für die Rohstoffbereitstellung aus Abfällen leisten kann.

2 Hintergrund und gesellschaftliche Rahmenbedingungen

Um die Rahmenbedingungen für die Depolymerisation von Polyolefinen zu klären, wurde zuerst die gesellschaftliche Diskussion im Umgang mit dem chemischen Recycling im Kontext des mechanischen Recyclings und der thermischen Verwertung ausgewertet. Da neben der Skizzierung des Status quo auch ein Blick in den postfossilen Zustand geworfen werden soll, wird zusätzlich die Etablierung einer *Circular Economy* betrachtet und erörtert, inwieweit die Depolymerisation von polyolefinischen Kunststoffabfällen dazu beitragen kann.

2.1 Europäische und deutsche Strategie zum Kunststoffrecycling

2.1.1 Europäische Ebene

Im Jahr 2015 stellte die EU-Kommission einen *Aktionsplan für die Kreislaufwirtschaft* vor. Das Ziel ist eine stärker kreislauforientierte Wirtschaft, wodurch Ressourcen nachhaltiger genutzt werden sollen, was zu Rohstoff- und Energieeinsparung sowie reduzierten Treibhausgasemissionen führen soll. In dem Aktionsplan von 2015 wurden Schlüsselmaßnahmen definiert. Eine davon ist die *Europäische Strategie für Kunststoffe in der Kreislaufwirtschaft*. Darin wird unter anderem die Recyclingfähigkeit von Kunststoffen behandelt. [3]

In der *Europäischen Strategie für Kunststoffe in der Kreislaufwirtschaft* (im Folgenden Europäische Kunststoffstrategie) [18] legte die Kommission 2017 den Schwerpunkt auf die kreislauffähige Herstellung und Verwendung von Kunststoffen. Im Sinne eines nachhaltigen Wirtschaftswachstums sollen Kunststoffabfälle vermieden, kreislauffreundliche Produktdesigns vermehrt und moderne Technologien für Sammlung, Sortierung und Recycling etabliert werden. So wurde auf der Basis einer EU-weiten Selbstverpflichtungskampagne das Ziel formuliert, darauf hinzuarbeiten, dass bis 2030 alle Kunststoffverpackungen recyclingfähig sind.

Diese Forderungen nach einem nachhaltigen Wirtschaftswachstum unterstützt auch das Europäische Parlament. Es fordert alle Interessenträger auf, die Vermeidung von Kunststoffabfällen als Chance für Investitionen in modernste Anlagen zu betrachten, die der Sammlung, der Sortierung und dem Recycling dienen. Unter Einbeziehung von Interessenträgern wurden Maßnahmen zur Umsetzung der Kunststoffstrategie erarbeitet. Diese geben an, unter welchen Voraussetzungen die geforderten Recyclingquoten erfüllt werden können. Dabei spielen unter anderem die Reinheit der Rezyklate und die Anforderungen an den Herstellungsprozess eine große Rolle. [19]

Für die konkrete Umsetzung klimaschonender Konzepte zur Etablierung einer Kreislaufwirtschaft müssen die gesetzlichen Rahmenbedingungen auf europäischer und nationaler Ebene betrachtet werden. Die Herstellung, Nutzung und Verwertung von Kunststoffen wird durch gesetzliche Rahmen im Bereich des Chemikalien-, Lebensmittel-, Produkt- und Abfallrechts geregelt. Im Kontext der Europäischen Kunststoffstrategie hat das Europäische Parlament eine umfangreiche Liste von Texten (Mitteilungen, Aktionspläne, Richtlinien, Regelungen u. a.) angenommen [19], darunter den Aktionsplan der EU für die Kreislaufwirtschaft [3] und die Richtlinie über Verpackungen und Verpackungsabfälle [20].

Die Forderungen und Feststellungen zu den Themen sind:

- vom Recycling- zum Kreislaufdesign
- Schaffung eines echten Binnenmarktes für recycelte Kunststoffe
- Vermeidung von Kunststoffabfällen
- Forschung, Innovation und weltweite Maßnahmen

Als Randbedingung wird an der Schnittstelle zwischen Chemikalien-, Produkt- und Abfallrecht gefordert, dass sich keine besorgniserregenden Stoffe wie Gifte in den Rezyklaten akkumulieren [21].

Die EU verfolgt damit das verbindliche Ziel, bis 2030 55 % der Kunststoffverpackungen tatsächlich zu recyceln. Ab 2030 dürfen Kunststoffabfälle nicht mehr deponiert werden. Deshalb fordert das Europäische Parlament alle Interessenträger der Branche auf, konkrete Maßnahmen einzuleiten, damit bis dahin sämtliche Verpackungskunststoffe wiederverwendbar sind oder kosteneffektiv recycelt werden können [18].

Zur Umsetzung der Kunststoffstrategie wurde ein Bündel von Maßnahmen der EU (Anhang I) und zentrale Maßnahmen für nationale und regionale Behörden und die Industrie (Anhang II) vorgeschlagen und die Akteure aufgefordert, substantielle Selbstverpflichtungen einzugehen (Anhang III), wobei die Rah-

menbedingungen erörtert wurden, die zu einer Selbstverpflichtung der Industrie notwendig sind [22].

Dabei wurden unter anderem auch wesentliche Hindernisse für höhere Recyclingquoten benannt. Diese sind aus technischer Sicht das mögliche Vorhandensein von besorgniserregenden Chemikalien (z. B. Flammschutzmittel), Kontaminierungen aus verschiedenen Quellen, die undefinierte chemische Zusammensetzung recycelter Kunststoffe und deren unklare Eignung für vorgesehene Verwendungen. Hier will die Kommission Anstrengungen an den Schnittstellen zwischen Chemikalien-, Abfall- und Produktpolitik unternehmen, die unmittelbar zu einer verstärkten Nutzung von recycelten Kunststoffen führen sollen [18].

Ein Schlüssel zum Erreichen höherer Recyclingquoten ist also die Verbesserung der Rezyklatqualität, sodass idealerweise eine für Lebensmittel geeignete Qualität (insbesondere beim Recycling von Kunststoffverpackungen) erreicht werden kann. Entsprechende Maßnahmen, wie die getrennte Sammlung und Sortierung von Kunststoffabfällen sowie die Verbesserung der Recyclingfähigkeit von Kunststoffmaterialien und -produkten, sollten dazu wesentlich beitragen. Der Aufwand bei der Herstellung und Verwendung von Rezyklaten muss dabei wettbewerbsfähig sein. Neben den bereits genannten Maßnahmen wird das chemische Recycling als Lösungsansatz zum Erreichen der Ziele, insbesondere in Hinblick auf verunreinigte Kunststoffabfälle, genannt. [23]

Viele Interessenträger unterstrichen, dass freiwillige Maßnahmen zur Bewältigung der festgestellten Bedingungen nicht wirksam sind, wenn sie nur von einzelnen Akteuren in der Wertschöpfungskette ergriffen und nicht koordiniert werden. Um beispielsweise die Recyclingfähigkeit von Kunststoffprodukten zu verbessern, müssen sich Recycler, Verarbeiter und Hersteller auf Designrichtlinien und -standards einigen. Um den notwendigen Dialog und die Zusammenarbeit innerhalb der Kunststoff-Wertschöpfungsketten zu fördern, wurde deshalb im Dezember 2018 die *Circular Plastics Alliance* gegründet [24]. Arbeitsgruppen wurden zur Erarbeitung konkreter Lösungen gebildet und formulierten eine Deklaration, mit deren Unterzeichnung Stakeholder und Interessengruppen der *Alliance* beitreten können [25].

Innerhalb der *Alliance* sollen folgende Themen bearbeitet werden:

- Recyclinggerechtes Produktdesign
- Sammlung und Sortierung von Kunststoffabfällen
- Erhöhung des recycelten Kunststoffanteils in Produkten
- FuE und Investitionen, einschließlich chemisches Recycling
- Monitoring und Governance [24]

Unterstützung finden die Maßnahmen durch den aktuell von der Europäischen Kommission entwickelten *Green Deal*. Im Mittelpunkt steht die Etablierung einer Kreislaufwirtschaft, die eine schrittweise Anpassung der Gesetzgebung hinsichtlich Ressourcen und Abfallwirtschaft erfordert. Weitere Schritte des *Green Deal* werden ein zweiter *Circular Economy Action Plan* sowie ein *Ecode-sign Working Plan* sein. [26]

2.1.2 Deutsche Ebene

Deutschland ist beim Kunststoffrecycling und insbesondere beim Recycling von Verpackungen, die den größten Kunststoffabfallstrom bilden, Vorreiter. 1990 wurde vom Gesetzgeber die Produktverantwortung eingeführt und damit die Grundlage für das weltweit erste duale System zur Sammlung und Verwertung von Verpackungsabfällen geschaffen – der Grüne Punkt, heute das Duale System Deutschland (DSD).

Mit dem Kreislaufwirtschaftsgesetz (KrWG) von 2012 [1] wurde die EU-Abfallrahmenrichtlinie [6] in deutsches Recht umgesetzt und damit ein zentrales Bundesgesetz des deutschen Abfallrechts geschaffen. Ziel des neuen Gesetzes ist eine nachhaltige Verbesserung des Umwelt- und Klimaschutzes sowie der Ressourceneffizienz in der Abfallwirtschaft durch Stärkung der Abfallvermeidung und des Recyclings von Abfällen.

Die letzte Novelle zum Kreislaufwirtschaftsgesetz ergänzte die Zielhierarchie für den Umgang mit Abfällen (Abfallhierarchie). Entsprechend den Vorgaben

der neuen EU-Abfallrichtlinie wurde auch die (in der Praxis wenig bedeutende) Vorbereitung der Wiederverwendung erwähnt. Die werkstoffliche Verwertung hat nun als „Recycling“ Vorrang vor der energetischen Verwertung von Abfällen [27]. Daraus ergibt sich beim Umgang mit Abfällen folgende Zielhierarchie:

- Vermeidung
- Vorbereitung zur Wiederverwendung
- Recycling (stoffliche Verwertung)
- Sonstige Verwertung, insbesondere energetische Verwertung und Verfüllung
- Beseitigung

In Deutschland regeln vor allem folgende Gesetze und Verordnungen die Verwertung und Wiederverwendung von Abfällen, darunter auch die von Kunststoffen: das EU-Abfallpaket [2], die EU Rahmenrichtlinie für Abfälle [6], das KrWG [1] und das Verpackungsgesetz [13].

Im Verpackungsgesetz (VerpackG) [13] wurden die Vorgaben für die Zuführung zum Recycling gegenüber der vorherigen Verpackungsverordnung (VerpackV) deutlich erhöht. Kunststoffverpackungen (Gelbe Tonne/Gelber Sack) müssen ab 2019 zu 58,5 % und ab 2022 zu 63 % dem werkstofflichen Recycling zugeführt werden. In den folgenden Jahren werden die Verwertungsquoten nicht wie bisher auf Basis der Inputmengen für den Recyclingprozess (i. d. R. Ausgang der Sortieranlage), sondern nach den Vorgaben der EU erst bei der Zuführung zum abschließenden Recycling erfasst. Wichtige Prämisse ist dabei, dass das Recycling nicht Selbstzweck ist, sondern mit den Rezyklaten Primärkunststoffe ersetzt werden.

Um die geforderten Quoten zu erreichen, werden die gleichen Maßnahmen wie auf EU-Ebene vorgeschlagen. Produktdesign zur Erhöhung der Sortier- und Recyclingfähigkeit, weniger Schad- und Störstoffe (z. B. verschiedene Additive), eine geringere Stoffvielfalt sowie weniger Materialmischungen in den Ausgangsmaterialien sollen dazu beitragen. Ebenso notwendig sind auch eine

verbesserte Getrenntsammlung und die Trennung von gemischten Kunststoffen. [28, 29]

Daneben wird in der Diskussion um die Erfüllung der anspruchsvollen Quoten auf das chemische (thermochemische, rohstoffliche) Recycling verwiesen. In der Abfallhierarchie des EU-Rechts steht das chemische Recycling über der energetischen Verwertung von Kunststoffen. Das VerpackG räumt dem mechanischen Recycling den Vorrang vor der energetischen Nutzung ein, wobei die werkstoffliche Verwertung eine Verwertung ist, bei der stoffgleiches Neumaterial ersetzt wird oder das Material für eine weitere stoffliche Nutzung verfügbar bleibt (§ 3 Abs. 19 VerpackG). Nach Auffassung von BMU und UBA kann das (thermo-)chemische Recycling zwar auf die von der EU vorgegebenen Verwertungsquoten und die Gesamtverwertungsquote des VerpackG, nicht aber auf die Quote der werkstofflichen Verwertung des VerpackG angerechnet werden (§ 16 Abs. 2 Satz 3 VerpackG), da das Material Kunststoff beim chemischen Recycling nicht erhalten bleibt. [9]

Gegenwärtig gibt die deutsche Politik damit der werkstofflichen Verwertung den Vorrang gegenüber den chemischen Verfahren, da sie grundsätzlich ökologisch und ökonomisch vorteilhafter bewertet wird. Der Nachweis der ökologischen Vorteilhaftigkeit, der Wirtschaftlichkeit und der großtechnischen Umsetzung wurde jedoch noch nicht eindeutig erbracht.

Unstrittig ist allerdings, dass die rohstofflichen Verfahren (Pyrolyse, Verölung, Vergasung) für Kunststoffabfälle, die nicht werkstofflich recycelt oder bisher energetisch verwertet werden, eine sinnvolle Alternative darstellen können. Für eine künftige Einordnung des chemischen Recyclings in die Verwertungshierarchie sind detaillierte Energie- und Massenbilanzen der Anlagen (Ökobilanz) und der Nachweis der großtechnischen Umsetzung der Verfahren erforderlich.

2.2 Die Haltung von Verbänden und NGOs

Die Haltung von Verbänden und NGOs zum Thema Kunststoffabfälle ist sehr unterschiedlich. Dennoch ist beobachtbar, dass es Schnittmengen im Verständnis vom Umgang mit Kunststoffabfällen gibt und gemeinsame Lösungen verfolgt werden können. Besonders kontrovers diskutiert wird jedoch das chemische Recycling. Im Folgenden sollen Gemeinsamkeiten und Differenzen zu bestimmten Teilthemen erörtert werden.

2.2.1 Abfallhierarchie

Alle wesentlichen Stakeholder sind sich darin einig, dass die Vermeidung von Abfällen entsprechend der Abfallhierarchie KrWG in § 6 höchste Priorität hat. Die Wiedernutzung steht vor dem Recycling. Um eine effiziente Kreislaufwirtschaft zu ermöglichen, wird analog zur EU (Plastic Alliance) auf Produktdesign und die Generierung möglichst reiner Abfallströme Wert gelegt. Für die Etablierung einer Kreislaufwirtschaft wird grundsätzlich gefordert, dass die verwendeten Materialien auf einem möglichst hohen Niveau und damit mit dem höchsten Wert im Kreislauf gehalten werden müssen (u. a. [10, 30 bis 32]). Eine Erweiterung der Abfallhierarchie in der Reihenfolge „mechanisches Recycling in geschlossenen Kreisläufen – mechanisches Recycling in offenen Kreisläufen – chemisches Recycling“ wird von der MacArthur Foundation vorgeschlagen. [10]

Das mechanische Recycling in geschlossenen Kreisläufen ist dabei die wert-erhaltendste Schleife. Die Qualität der Materialien bleibt fast unverändert. Die Materialien bleiben in derselben Anwendung oder in Anwendungen, die Materialien ähnlicher Qualität erfordern. Das mechanische Recycling im geschlossenen Kreislauf erhält somit nicht nur den Wert des Materials, sondern auch die Bandbreite möglicher Anwendungen für künftige zusätzliche Kreisläufe. [10]

Im Vergleich dazu bewirkt das mechanische Recycling in offenen Kreisläufen („Kaskadierung“) einen Qualitätsverlust hinsichtlich der Kunststoffeigenschaften. Die Polymerstruktur bleibt erhalten, aber die Verschlechterung von

Qualität und Materialeigenschaften erfordert Anwendungen mit geringeren Anforderungen. Eine Kaskadierung zu den Anwendungen mit dem höchsten möglichen Wert in jedem Zyklus kann dazu beitragen, die Werterhaltung und die Anzahl der möglichen Schleifen zu maximieren [10]. Der Wertverlust wird in manchen Lebenszyklusbetrachtungen mitberücksichtigt. Neben einer ungewichteten Analyse werden zusätzlich die Kohlendioxideinsparungen bei Neumaterial mit 100 %, der Einsatz von Sekundärmaterial nur mit 50 % gewichtet [33].

Beim chemischen Recycling werden die Polymere in einzelne Monomere oder andere Kohlenwasserstoffprodukte zerlegt, die dann als Bausteine oder Ausgangsmaterial zur erneuten Herstellung von Polymeren dienen können. Als solches ist es weniger werterhaltend als das mechanische Recycling, ermöglicht aber die Herstellung von Neumaterial von höchster Qualität. Chemisches Recycling stellt damit eine Option dar, um insbesondere verunreinigte Kunststoff- und Mischmaterialien im Stoffkreislauf zu halten. [10]

2.2.2 Maßnahmen zur Einführung einer *Circular Economy*

Zur Etablierung einer *Circular Economy* gelten im Vergleich zum Recycling darüber hinausgehende Anforderungen, weil nicht nur die Wiederverwertung allgemein (schwaches Recycling), sondern die Kreislauffähigkeit, also die Verwendung der Rezyklate auf dem Niveau des Vorgängerprodukts (starkes Recycling) erreicht werden soll. In erster Linie muss der Wert bzw. die Komplexität der verwendeten Materialien erhalten werden. Kommen rezyklierte Materialien in den Recyclingprozess, so muss auch dort das Qualitätsniveau möglichst hoch gehalten werden. Ein Kriterium ist dabei, dass Schad- und Fremdstoffe nicht akkumulieren, sodass die Produkteigenschaften gewahrt bleiben. Auch der Aufwand und insbesondere der energetische Aufwand für das Ausschleusen muss so mitberücksichtigt werden, dass in Summe ein minimaler Ressourcenverbrauch gewährleistet wird. Die absolut recycelte Menge als Kriterium ist damit nur bedingt aussagekräftig. [10, 30, 34]

Die geforderten Maßnahmen sind konsistent zu den oben genannten Plänen der EU und den Vorschlägen regierungsnaher Ämter [28, 29]. Für eine Bewertung des Recyclingerfolgs schlagen unterschiedliche Verbände dazu eine outputbezogene Recyclingquote vor (u. a. [35]), wodurch die Werterhaltung und die Effizienz des Kreislaufwirtschaftssystems besser gemessen werden können.

Recyclinggerechtes Produktdesign

Das Produktdesign muss so gestaltet sein, dass eine bestmögliche Nachverwertung erfolgen kann. Dazu gehören die Auswahl der Materialien, die Größe der Teile und die Demontierbarkeit. Verpackungen sollten mehrweg- und recyclingfähig sein und Rezyklate enthalten. Auf unnötige Materialien und Materialkombinationen sowie Additive sollte verzichtet werden (u. a. [4, 28, 29, 35 bis 37]).

Materialien wie PVC, EPS und PS sollten in Verpackungen ersetzt werden. Dies würde die Recyclingökonomie verbessern und die möglichen negativen Auswirkungen von bedenklichen Stoffen verringern [10]. Auch Polycarbonat wird aufgrund des Gehalts an Bisphenolen als problematisch angesehen [31]. Zur Bewertung der Recyclingfähigkeit von Verpackungen wurden Methoden entwickelt [4]. In der Beschreibung wird dargelegt, welche Produkte wie recycelt werden können und welche Stoffe zu vermeiden sind. Anhand des Stands der Sortier- und Recyclingtechnik wurde eine aktualisierte Beurteilung vorgenommen. Das chemische Recycling ist darin allerdings nicht berücksichtigt.

Getrenntsammlung, bessere Sortierung und mechanisches Recycling

Um hohe Rezyklatqualitäten in größeren Mengen zu erzielen, können sortenreine Sammelsysteme (PET-Flaschen) oder aufwändige Sortier- und Reinigungssysteme angewendet werden. Damit können auf mechanischem Weg hochwertigere Regranulate, Mahlgut und Agglomerate für Neuware hergestellt werden. [4, 18, 35, 36, 38, 39]. Ein Instrument zur Erhöhung der Sortenreinheit ist auch der Ausbau von Pfandsystemen. Das zeigen vorbildhaft die etablierten Pfandsysteme bei PET-Getränkeverpackungen [31]. Die Ergebnisse

der regionalen Einführung sogenannter Wertstofftonnen können ein Mehr an Recycling und eine bessere Mülltrennung bringen.

Chemisches Recycling

Bei unterschiedlichen Stakeholdern und Interessengruppen bestehen hinsichtlich des chemischen Recyclings erhebliche Meinungsverschiedenheiten, die naturgemäß interessengetrieben sind. Während Umweltverbände dem chemischen Recycling kritisch gegenüber stehen [40], wird es von der chemischen Industrie als Möglichkeit zur Schließung von Stoffkreisläufen propagiert [38] und in einigen Studien als Schlüsseltechnologie für den Klimaschutz aufgeführt [16, 41, 42].

Die Befürworter führen an, dass das chemische Recycling im Vergleich zum mechanischen Recycling einen erweiterten Kreislauf bildet, bei dem Kontaminationen ausgeschleust werden können. Weiterhin ermöglicht das chemische Recycling die Herstellung von Neuware, was eine Option zur Schließung der Stoffkreisläufe insbesondere für verunreinigte Kunststoffe und Mischmaterialien darstellt [10]. Den verunreinigungs- und degenerationsbedingten Limitierungen für die werkstoffliche Verwertung von Kunststoffabfällen kann damit begegnet werden [30, 43]. Die Zwischenprodukte wie Pyrolyseöle weisen einen geringeren Materialwert als Produkte des mechanischen Recyclings auf. Das chemische Recycling wird damit als erweiterter Kreislauf und Ergänzung zum mechanischen Recycling, jedoch nicht als „Allheilmittel“ aufgeführt [10, 30, 32, 43].

Kritiker führen an, dass die Technologien nicht als verfügbar eingestuft werden können. Die mögliche Verwendung der Produkte des chemischen Recyclings als Brennstoff (Treibstoffe) wird ebenfalls als nicht zielführend angesehen. Recycling sollte als stoffliche Wiederverwertung zur Schließung der Stoffkreisläufe gesehen werden [40].

Dem widerspricht auch nicht die Einschätzung des Verbands der Chemischen Industrie (VCI), der im chemischen Recycling die stoffliche Wiederverwertung fokussiert. Durch sie könne ein essentieller Beitrag zur *Circular Economy* und

der damit verbundenen Chance auf die zukünftige klimaneutrale Entwicklung der Branche (*Chemie 4.0*) erreicht werden. [38, 44]. Gestützt werden diese Aussagen auch durch internationale Studien [45]. Der VCI betont, dass jede nachhaltige Abfallverwertung eine optimale Verwertungsmethode benötigt. Je nach Aufwand hat neben dem mechanischen und dem chemischen Recycling auch die energetische Nutzung eine Berechtigung. Das chemische Recycling wird damit als ergänzender Baustein zum mechanischen Recycling vor der energetischen Nutzung angesehen. Als Kriterium für die Rangfolge der Recyclingverfahren sollten Lebenszyklusanalysen herangezogen werden. [35, 38].

2.3 Studien zur Verfahrenseinordnung und -bewertung

Für eine objektive Bewertung der Zielpositionierung der Depolymerisation sind Entwicklungsstand, Nutzen und Bedeutung der einzelnen Verfahren zu betrachten. Die Grundlage dafür bildet eine Reihe vorhandener Studien und Analysen.

2.3.1 Kurzbeschreibung der Verfahren zum chemischen Recycling

Wie bereits oben erwähnt werden als Recyclingmethoden das mechanische und das chemische Recycling genannt. Beim mechanischen Recycling bleibt die Struktur der Polymere erhalten (Herstellung von Regranulaten, Mahlgut und Agglomeraten), sodass ein direkter Einsatz als Kunststoff wieder möglich ist. Zum mechanischen Recycling können auch einige solvolytische Verfahren gezählt werden, bei denen bestimmte Polymere als Ganzes gelöst werden. Beim chemischen Recycling hingegen werden die Polymerketten zerstört (Solvolyse, Pyrolyse, Verölung, Vergasung). Als Zerfallsprodukte können Monomere und Öle, aber auch gasförmige Produkte (z. B. Synthesegas) entstehen.

Die chemische Depolymerisation durch geeignete Lösungsmittel, Säuren oder Basen (Solvolyse) kann für das chemische Recycling von PET, PU, PA, PLA,

PC, PHA und PEF in Betracht gezogen werden [43]. Da dieses Verfahren aber nicht für die Depolymerisation von Polyolefinen geeignet ist, wird es in dieser Studie nicht berücksichtigt. Durch den Lösungs-, Aufreinigungs- und Repolymerisationsprozess ist dieser Weg länger und aufwändiger als das klassische mechanische Recycling.

Für das chemische Recycling zur Herstellung von Neumaterial aus Polyolefinen durch die Depolymerisation müssen die Polymerketten mithilfe thermischer oder katalytischer Verfahren gespalten werden. Dies erfordert den Einsatz von Energie, da der Kunststoff aufgeschmolzen und die Bindungen gebrochen werden müssen. Bei der Depolymerisation von Polyolefinen kann man zwischen Pyrolyse und Verölung unterscheiden (siehe Abschnitt 2.3.1). Als Produkt wird ein breites Produktspektrum von Kohlenwasserstoffen erzeugt. Zielprodukt bei beiden Verfahren sind in der Regel Pyrolyseöle. Enthaltene Heteroatome aus realen Kunststoffabfällen und Olefinen müssen entfernt werden, bevor sie in der Raffinerie als Erdölersatz oder in einem Steamcracker in größeren Mengen als Naphtha eingesetzt werden können [46]. Bei der Pyrolyse und insbesondere, wenn Katalysatoren verwendet werden, fallen auch Gase an, die zum Teil einen hohen Anteil an Monomeren wie Ethen, Propen, Buten enthalten. Diese Gase könnten ohne Hydrierung nur physikalisch aufgereinigt und ohne zusätzlichen Spaltschritt in die Gastrennung einer Steamcrackeranlage eingeschleust werden (Monomerweg – Abbildung 1). Verglichen mit der Pyrolyseölrouten ist dieser Weg um mindestens eine Hochtemperaturstufe (Steamcracker $>800\text{ °C}$) kürzer und damit energieschonender. Als Nebenprodukte fallen Wachse bzw. Koks an, die thermisch oder in einer Vergasung stofflich verwertet werden können. Im Gegensatz zur Pyrolyse und Verölung zielt die Vergasung auf die stoffliche Verwertung gemischter Kunststoffabfälle ab. Der Syntheseweg, bestehend aus Vergasung, Gasreinigung, Methanolsynthese und dem MTO-Prozess (Methanol to olefin) hin zu Olefinen und Neumaterial, ist aufwändiger als kürzere Wege, wie die direkte Depolymerisation zu Monomeren, und damit prinzipiell mit den höchsten Verlusten behaftet. Die Vergasung wird im Rahmen dieser Studie nicht betrachtet.

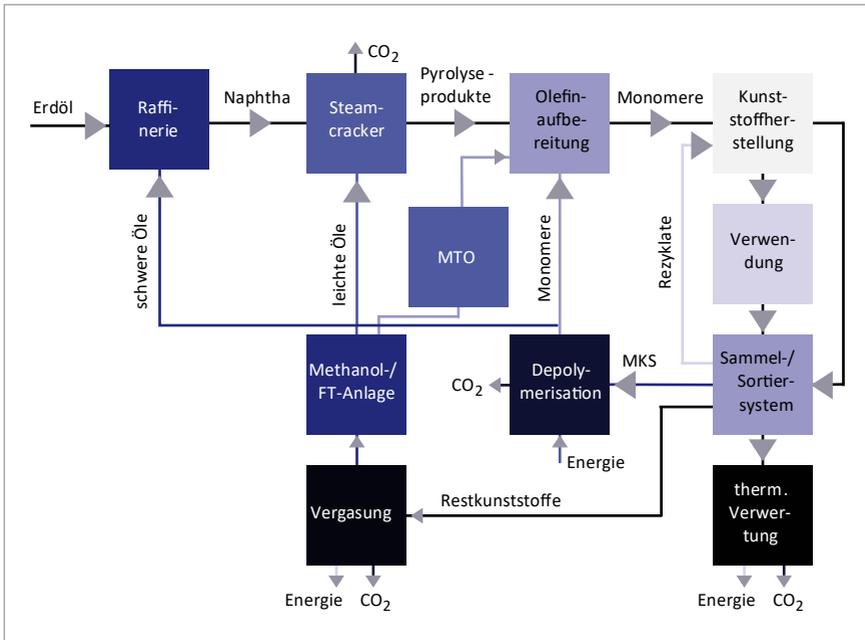


Abbildung 1: Stoffströme in einer Circular Economy für unterschiedliche Recyclingwege.
Quelle: Eigene Darstellung

2.3.2 Bewertungen von Verfahren

Hinsichtlich der Technologiereife gibt es eine Reihe von Studien, die auf verschiedene Weise mit unterschiedlichen Zielstellungen, Methoden und Studiendesigns realisiert wurden. Bei allen Studien wird deutlich, dass bei der Bewertung sehr häufig auf Annahmen oder Betreiberangaben zurückgegriffen werden muss. Vergleiche sind damit schwierig und die Zuverlässigkeit der Aussagen eher gering. Dennoch können diese Studien einen wertvollen Beitrag zur Einordnung von Depolymerisationsverfahren liefern.

Bei einer schottischen Studie wurden Literatur- und Herstellerangaben hinsichtlich Größe, Ausgangsmaterial, Ausbeuten, Qualität, Kapital- und Betriebskosten erfasst und anhand einer Nutzwertanalyse bewertet. Eine unabhängige Begutachtung wurde nicht durchgeführt. Auffallend war, dass keine Techno-

logie nachweisen konnte, dass sie mit minderwertigen Kunststoffen umgehen kann. Stattdessen konzentrieren sich Technologieentwickler zum Nachweis der Machbarkeit auf reine Materialien. Die Leistung der Technologien kann deshalb nur in einem engen Bereich von Einsatzmaterialien nachgewiesen werden [47].

Eine ähnliche Studie wurde von der *Ocean Recovery Alliance* (ORA) für das American Chemistry Council durchgeführt. Dazu wurden 38 Anbieter zur Vorqualifizierung angefragt, wovon 13 an der Studie teilnahmen. Nur drei Systeme erfüllten die ORA-Kriterien für eine Ortsbesichtigung, wo deren Betriebsbereitschaft im Pilotmaßstab bestätigt werden konnte. ORA konnte nicht unabhängig überprüfen, ob tatsächlich Altkunststoffe verarbeitet wurden. Die Produktöle können nach Angaben von PK Clean und Agilyx in Raffinerien in den USA verkauft werden. Nexus Fuels nutzt ihr Endprodukt vor Ort. Weitere Anlagen, die eine kommerzielle Größe erlangen könnten, waren Vadxx, Cynar, RES Polyflow. [48]

Eine Studie des UBA von 2017 zur thermischen Abfallverwertung betrachtete alternative, für die Müllverbrennung relevante thermische Verfahren, die eine Dauerbetriebszeit unter industriellen Rahmenbedingungen nachweisen konnten oder kurz davorstanden. Datengrundlage waren eine Literaturrecherche, eine Betreiberbefragung und Anlagenbesuche. Abgefragt wurden Prozessparameter, Energieaufwand, Produkte, Emissionen und Faktoren zur Wirtschaftlichkeit. Im Anschluss wurde unter anderem der Entwicklungsstand beurteilt. Verglichen mit der Müllverbrennung weisen Verölungs- und Pyrolyseverfahren, die für die Depolymerisation von Polyolefinen in Frage kommen, eine erheblich höhere Komplexität und einen Mehraufwand auf. Der Aufwand für die Einsatzstoffvor- und Produktnachbehandlung darf dabei nicht unterschätzt werden. Der sinnvolle und wirtschaftliche Einsatz solcher Verfahren als Alternative zur thermischen Verwertung für gemischte Haushaltsabfälle wurde ausgeschlossen. Hinsichtlich der betrachteten Pyrolyseverfahren ist die Handhabung der Teerkondensate als technische Herausforderung zu sehen und die als beherrschbar bewertete Abdichtung bei Drehrohren muss gewährleistet sein. Das Karbonisat muss einer weiteren Verwertung zugeführt werden. Verölungsverfahren erscheinen beim Einsatz von hochaufbereiteten sortenreinen

Kunststofffraktionen sinnvoll. Die Produkte müssen dennoch einer Raffination unterzogen werden [49].

Die grundsätzlichen Herausforderungen sind auch auf die Depolymerisation von Polyolefinen übertragbar. Eine Untersuchung zu Verölungsverfahren wurde ebenfalls als UBA-Studie veröffentlicht. Die Anlagen wurden anhand von Daten, die von den Betreibern zur Erstellung von Energie- und Massenbilanzen zur Verfügung gestellt wurden, bewertet. Die Produkte wurden mit der Qualität von Primärprodukten verglichen. Für die Öle als Hauptprodukt ist eine Raffination unerlässlich. Auch wenn keine finalen Bilanzen erstellt werden konnten, wurden alle Verfahren grundsätzlich als geeignet bewertet, um spezifische Einsatzstoffe zu verwerten. Zu berücksichtigen ist jedoch die Qualität der Einsatzstoffe, die einen unmittelbaren Einfluss auf die Produktqualität hat. Besonders die Eignung von sauerstoffreichen Einsatzstoffen erscheint zweifelhaft. Zur Validierung der Eignung werden Langzeittests und unabhängige Untersuchungen Dritter empfohlen, damit belastbare Aussagen hinsichtlich Bilanzen, Ausbeuten, Produktqualitäten und der Prozessstabilität möglich sind. [50]

Zur Bewertung des Standes der Technik von Verfahren zum chemischen Recycling ließ auch der BKV eine Studie durchführen [51]. Um zu qualitativen Aussagen zu kommen, wurde verstärkt auf eigene Erfahrungen bei der Pyrolyse zurückgegriffen. Aus den Untersuchungen geht hervor, dass hinsichtlich der stofflichen Nutzung durch Pyrolyseverfahren weiterer Entwicklungsbedarf besteht, aber eine industrielle Umsetzung im laufenden Jahrzehnt möglich ist [51]. Zu demselben Ergebnis kommen auch der vom BMWi geförderte Technologiebericht des Wuppertal Instituts [16, 42] und die Agora Energie-wende Studie [41], wobei kommerzielle Verfahren für die Pyrolyse bis zum Ende dieses Jahrzehnts aufgrund stärkerer Ambitionen der Industrie erwartet werden. Die Studien zeigen, dass technisch und wirtschaftlich Grenzen für das chemische Recycling bestehen. Seine Entwicklung wird durch diese Studien beobachtet. Die Frage, unter welchen Rahmenbedingungen ein rohstoffliches Recycling sinnvoll ist, wird nicht beantwortet.

Dabei scheint es von großer Bedeutung zu sein, welche Inputmaterialien in welchen Mengen und Qualitäten für das chemische Recycling zur Verfügung stehen, damit technisch und wirtschaftlich erfolgreich chemisch verwertbare Produkte erzeugt werden können.

2.3.3 Bewertung durch Lebenszyklusanalysen (LCA)

Inwieweit das chemische Recycling und auch die Depolymerisation von Polyolefinen im Rahmen einer Kreislaufwirtschaft gegenüber dem mechanischen Recycling und der thermischen Verwertung gerechtfertigt sind, muss durch Lebenszyklusanalysen, die die ökologische Sinnhaftigkeit wiedergeben, bewertet werden. Dazu müssen essentiell Stoff- und Energiebilanzen aufgestellt werden, sodass geeignete Wirkungsindikatoren wie das GWP berechnet werden können. Da für das chemische Recycling nur Annahmen und Anbieterangaben herangezogen werden können, sind alle bekannten Lebenszyklusanalysen mit Vorsicht zu betrachten. Auch die Prozessketten müssen kritisch hinterfragt werden, weil die meisten Studien die Aufbereitung der Produkte nicht miteinbeziehen.

Grundsätzlich gilt, dass unter den Verfahren das mechanische Recycling die geringsten Kohlendioxidemissionen zeigt. Diese Aussage wird relativiert, wenn viel Material beim mechanischen Recycling verloren geht (Ersatzbrennstoff) oder die Rezyklate Beton oder Holz ersetzt werden, wo geringere Gutschriften aus den Produkten erfolgen. Die Pyrolyse schneidet meist schlechter als die Verwendung als Holzersatz, aber oft besser als Vergasungsverfahren ab (u. a. [52 bis 59]). Zu beachten ist dabei immer, was als funktionelle Einheit definiert wird, in welcher Form die Gutschriften erfolgen und wie die Systemgrenzen definiert sind.

Hinsichtlich der rohstofflichen Nutzung gibt es auf einer verlässlichen Datenbasis gute Vergleiche zwischen der Verwendung im Hochofenprozess, der Vergasung, dem BASF-Prozess und dem Veba Combicracking (VCC) [52]. Die rohstoffliche Verwertung durch die Hydrierung zu Ölen (VCC und Hochofen) liegt dabei beim GWP gleich auf, während bei der Vergasung deutlich

mehr Treibhausgase emittiert werden. Als funktionelle Einheit wurde die Masse des zu behandelnden Abfalls [60] bzw. die Warenkorbmethode herangezogen [52], wobei ähnliche Ergebnisse erzielt wurden. Shonfield kommt bei der gleichen funktionellen Einheit zu dem Ergebnis, dass der Nettokohlendioxidausstoß bei der Pyrolyse gegen Null geht, weil die Emissionen die Gutschriften über das Pyrolyseöl in etwa ausgleichen [56]. Dabei muss beachtet werden, dass die Gutschriften aus der eingesparten Menge an Kohlendioxid aus der Erdölförderung kommen. Bei den mechanischen Verfahren, die deutlich besser abschneiden, werden die Gutschriften aus den eingesparten Kunststoffen generiert. Bei Synthesegas wird die Einsparung aus der Erzeugung aus Kohle oder Erdgas, bei denen mehr Kohlendioxid als bei der Erdölförderung emittiert wird, gutgeschrieben. Eine gleiche funktionelle Einheit bezogen auf das gleiche Produkt würde diesen Effekt über Gutschriften deutlich abmildern. Die BASF hat ihren eigenen ChemCycling-Prozess einer LCA unterzogen und von drei unabhängigen Gutachtern validieren lassen. Hier wurde ein deutlicher Vorteil des chemischen Recyclings durch Pyrolyse hinsichtlich Treibhausgasen im Vergleich zum Standardprozess aus Erdöl nachgewiesen, sodass die Sinnhaftigkeit des chemischen Recyclings bei der BASF zu verstärkten Investitionen auf diesem Gebiet führte [33].

Grundsätzlich kann festgestellt werden, dass das chemische Recycling im Vergleich zur thermischen Abfallverbrennung einen positiven ökologischen Aspekt aufweist. Auch gegenüber der Herstellung aus Erdöl besteht ein ökologischer Vorteil im Hinblick auf Treibhausgasemissionen. Die Unsicherheiten hinsichtlich der Systemgrenzen, der Datengrundlage, der funktionellen Einheit, der Gutschriften und der Einsatzstoffe sollten bei den einzelnen Analysen jedoch beachtet werden. Betrachtet man ein postfossiles Szenario, in dem es kein Erdöl zur Herstellung von Kunststoffen gibt, kann das chemische Recycling insbesondere dann einen sinnvollen Beitrag zur Ressourcenverfügbarkeit leisten, wenn regenerative Energien in die Prozesse eingebunden werden.

2.4 Gesellschaftliche Rahmenbedingungen – Fazit

- Klimaschutz ist ein verbindliches Ziel. 2050 soll weitestgehend auf fossile Rohstoffe verzichtet werden. Ressourceneffizienz und Kreislaufwirtschaft sowie die damit verbundenen THG-Minderungen werden auch auf dem Kunststoffsektor angestrebt.
- Auf deutscher und europäischer Ebene werden ambitioniertere Recyclingquoten als die bestehenden angestrebt.
- Verbände und regierungsnahe Einrichtungen (UBA) empfehlen, dass die Umsetzung höherer Recyclingquoten durch recyclinggerechte Verpackungen (Monomaterialien, leichte Trennbarkeit und Sortierbarkeit, Vermeidung von Störstoffen) vereinfacht wird.
- Das chemische Recycling wird als ergänzendes Recyclingverfahren zum mechanischen Recycling gesehen, wobei Schadstoffe aus dem Stoffkreislauf ausgeschleust und hochwertige Neumaterialien hergestellt werden können.
- Forderungen hinsichtlich der Recyclingfähigkeit für eine rohstoffliche Verwertung sind in bestehenden Studien bisher nicht enthalten.
- Lebenszyklusanalysen zeigen: je geringer der Aufwand ist, desto geringer sind die THG-Emissionen. Eine werkstoffliche Nutzung ist daher einer rohstofflichen Nutzung prinzipiell vorzuziehen.
- Erkenntnisse über eine große Vielzahl von Technologien liegen vor; die Abhängigkeiten vom Einsatzstoff und die Verwendung der Produkte in der chemischen Industrie sind jedoch nur unzureichend beschrieben.
- Bis heute fehlt das Gesamtverständnis dafür, ob, wie und unter welchen Bedingungen das rohstoffliche Recycling, und insbesondere die Depolymerisation, in ein Kreislaufsystem konkret eingebunden werden kann.

3 Ziel und Gegenstand der Studie

Im Rahmen der hier vorgelegten Studie sollte – auch am Beispiel eines realen, im Pilotmaßstab realisierten Prozesses – untersucht werden, ob und unter welchen Bedingungen die Depolymerisation von Polyolefinen als Beitrag zum chemischen Recycling von Kunststoffen eine Alternative zur energetischen Verwertung sein kann.

Vor diesem Hintergrund hat die Studie die Ziele zu klären

1. wie die Depolymerisation von Polyolefinen im Gesamtsystem des Kunststoffrecyclings positioniert werden kann;
2. wie Pyrolyseprodukte hinsichtlich ihrer Marktfähigkeit als chemischer Rohstoff zu bewerten sind;
3. welchen Entwicklungsstand aktuelle Depolymerisationstechnologien aufweisen;
4. wie Depolymerisationstechnologien bewertet werden können;
5. welche Chancen und Risiken für die Depolymerisation von Polyolefinen bestehen und
6. welche Rahmenbedingungen und Maßnahmen für Veränderungen bei Verwertungskaskaden und Kreislaufpfaden beim Kunststoffrecycling hinsichtlich der Depolymerisation notwendig wären.

Im Rahmen der Studie wurden Versuche mit repräsentativen Depolymerisationsverfahren aus dem Bereich der katalytischen Niedertemperaturpyrolyse wissenschaftlich evaluiert und begleitet. Dazu wurden die nach Angaben des Betreibers produktionsnahe LogOil-Technikumsanlage zur Verölung von Kunststoffabfällen am Standort Kaufbeuren sowie eine Prototyp-Pyrolyseanlage der Biofabrik genutzt. Die Grundlage für die Evaluierung waren die Erstellung von Energie- und Massenbilanzen, die Untersuchung der Einsatzstoffe und die Bewertung der erzeugten Produkte.

3.1 Studienansatz

Damit die Bedeutung der Depolymerisation von Polyolefinen als Beitrag zum chemischen Recycling im Betrachtungszeitraum 2020–2050 eingeordnet werden kann, geht diese Studie von zwei Ansätzen aus. Der erste Ansatz, der Status quo, betrachtet die aktuelle Rolle und das derzeitige Potenzial der Depolymerisation im Rahmen der rohstofflichen Nutzung. Dabei müssen die heute verfügbare Menge und Qualität an Polyolefinen, die technologischen Möglichkeiten der Depolymerisation zu im Stoffkreislauf einsetzbaren Produkten und die gesamtwirtschaftliche Situation beschrieben werden. Der zweite Ansatz soll die Bedeutung der Depolymerisation in einer postfossilen Gesellschaft beleuchten. Hier spielen weniger die wirtschaftlichen Zwänge, sondern viel mehr die Ressourcenschonung und Energieeffizienz eine Rolle.

Beschreibung des Status quo-Ansatzes

Der Status quo setzt beim derzeitigen Sammelsystem von Kunststoffabfällen und ihrer Verwertung an. Es stellt sich dabei die Frage, warum das chemische Recycling aktuell in Deutschland keine Rolle spielt. Dazu müssen die aktuellen Rahmenbedingungen für die Depolymerisation von Kunststoffabfällen im Hinblick auf Verfügbarkeit, Umfang und Qualität der Rohstoffe beschrieben und bewertet werden. Daraus lässt sich ableiten, ob das chemische Recycling durch Depolymerisationsverfahren zum gegenwärtigen Zeitpunkt zur Erhöhung der stofflichen Verwertung und zum Abbau der thermischen Verwertung gemäß der Abfallhierarchie beitragen kann. Darüber hinaus können Empfehlungen ausgesprochen werden, was heute notwendig wäre, um die Depolymerisation von Polyolefinen zu chemischen Produkten zu befördern.

Beschreibung des postfossilen Ansatzes

Im Jahr 2050, dem Ende des in dieser Studie betrachteten Zeitraums, soll Deutschland weitestgehend auf fossile Rohstoffe verzichten. Strategien dazu werden derzeit erarbeitet, dabei wird das chemische Recycling als eine Schlüsseltechnologie angesehen [41]. Sollte die gegenwärtige fossile Gesellschaft noch auf die erdölbasierte Kunststoffherstellung ohne Recycling, die wirtschaftlich

günstigste Stoffwirtschaft, fokussiert sein, so muss in Anbetracht der Endlichkeit von fossilen Ressourcen und aus Klimaschutzgründen über effiziente Wege des Recyclings im Allgemeinen und des chemischen Recyclings im Besonderen nachgedacht werden. Alle Recyclingwege können in einer Kaskadennutzung zur Stoffeffizienz beitragen, wobei auf jeder Recyclingstufe auf eine maximale Wertigkeit der Stoffe [10] im Sinne einer *Circular Economy* zu achten ist.

Insbesondere die Einbindung regenerativer Energien in die Recyclingverfahren kann eine Steigerung der Nachhaltigkeit und hohe Kohlenstoffrückgewinnungsraten ermöglichen. Dies ist für eine postfossile Gesellschaft essentiell. Dieser Denkansatz wird im Rahmen eines Paradigmenwechsels ebenso wie die aktuelle wirtschaftliche Situation innerhalb der vorliegenden Studie betrachtet. Durch eine derartige Betrachtungsweise kann die technologische und ökologische Sinnhaftigkeit beurteilt werden, weil sie das höchste Maß einer stofflichen Nutzung bei geringsten Treibhausgasmissionen unterstellt. Gegenwärtig dominierende wirtschaftliche Aspekte rücken hier in den Hintergrund. Die Grundlage für diesen Rahmen bilden der „Klimaschutzplan der Bundesregierung“ [61], laut dem die Bundesrepublik 2050 annähernd treibhausgasneutral wirtschaften soll, und die Endlichkeit fossiler Rohstoffe.

3.2 Festlegungen für diese Studie

In der Studie sollen möglichst aussagekräftige Ergebnisse anhand wesentlicher Einflussgrößen erzielt werden. Das bedeutet, dass sich die Studie vor allem mit den Hauptkunststoffabfallströmen und deren rohstofflicher Verwertung befasst. Weniger relevante Stoffströme spielen zugunsten der Übersichtlichkeit in der Gesamtbetrachtung nur eine untergeordnete Rolle.

Diese Studie beschränkt sich deshalb auf die Hauptabfallkomponente Polyolefine, welche mit ca. 55,5 % (2,38 Mio. t/a/38,7 % Polyethylen, 1,03 Mio. t oder 16,8 % Polypropylen) [5] den Löwenanteil der Kunststoffabfälle darstellen. Kann dieser stofflich verwertet werden, so entsteht dadurch ein Beitrag zur Erhöhung der Recyclingquote. Als Produkte werden Monomere, Basischemi-

kalien, Gase und Öle betrachtet, die stofflich zur Herstellung von chemischen Produkten und insbesondere von Kunststoffen veredelt werden können. Der Wert der Produkte und der Aufwand zu deren Herstellung müssen dabei mitberücksichtigt werden.

Die Möglichkeit, die Produkte auch als Kraftstoffe energetisch zu verwenden, bleibt außer Acht, weil damit kein Beitrag zur Etablierung einer *Circular Economy* beziehungsweise zum starken Recycling möglich ist. Im weiteren Verlauf wird deshalb chemisches Recycling als Begriff verwendet, der eine reine chemische Nutzung des im Produkt enthaltenen Kohlenstoffs, im Sinne eines starken Recyclings, beinhaltet.

Hinsichtlich der Verfahren werden Solvolyseverfahren, die zum Beispiel für die Depolymerisation von PET geeignet sind, nicht berücksichtigt. Ein Grund dafür ist, dass das werkstoffliche Recycling von PET durch ein vorbildliches Pfand- und Verwertungssystem im Vergleich zu polyolefinischen Abfällen sehr gut umgesetzt wird. Auch die Vergasung von gemischten Kunststoffabfällen soll hier nicht betrachtet werden, da sie keine ausgangsstoffspezifischen Produkte, sondern nur ein Gemisch aus Wasserstoff und Kohlenmonoxid erzeugt. Eine Studie des UBA, in der Vergasungsverfahren diskutiert werden, liegt zudem bereits vor [49].

Da reine Kunststofffraktionen ideal für das werkstoffliche Recycling geeignet sind, muss die vorliegende Studie reale Kunststoffabfälle wie zum Beispiel aus kommunalen Sammelsystemen wie der Gelben Tonne betrachten. Diese Kunststoffabfälle stellen ein heterogenes Gemisch aus unterschiedlichen Polymeren, Additiven, Zusatzstoffen und Verunreinigungen (Multilayermaterialien, Kleberresten, Etiketten, Anhaftungen, Lebensmittel- und Produktresten, Fehlsortierungen) dar. Der Umgang mit den beschriebenen Verunreinigungen in der Sortierung, Aufarbeitung und Ausschleusung sowie deren Auswirkungen durch enthaltene Chlor-, Schwefel-, Sauerstoff und Stickstoffverbindungen – um nur einige zu nennen – auf den Depolymerisationsprozess müssen zwingend berücksichtigt werden. Grund dafür ist die Auswirkung dieser Stoffe auf die technische Umsetzung und auf die Vermarktungsfähigkeit der Produkte unter Berücksichtigung der geforderte Reinheiten.

Als Verfahren werden katalytische und thermische Depolymerisationsverfahren für Polyolefine, wie die Pyrolyse und Verölung, betrachtet, die neben den werkstofflichen Verfahren eine Erhöhung der Recyclingquote ermöglichen könnten. Diese Verfahren sollten einen Beitrag liefern können, um Polyolefine, die nicht über das werkstoffliche Recycling genutzt werden, thermisch-chemisch zu chemischen Grundstoffen umzusetzen.

4 Ausgangslage

Zur Bewertung der Depolymerisation von Polyolefinen muss die Ausgangslage beschrieben werden. Inwieweit ein bestimmtes Verfahren Sinn macht, hängt grundlegend davon ab, welche Menge an Polyolefinabfällen zur Verfügung steht, welche Qualität diese Abfallströme aufweisen und ob diese dann auch für die entsprechenden Depolymerisationsverfahren geeignet sind. Ferner muss die Qualität und Vermarktbarkeit der durch die Depolymerisationsverfahren erzeugten Produkte beurteilt werden. Zusätzlich muss ein Blick vom derzeitigen Zustand auf die zukünftige Entwicklung geworfen werden.

4.1 Analyse zur Verfügbarkeit der Einsatzstoffe

Werden Depolymerisationsprodukte erzeugt, so müssen sie, wie bereits beschrieben, in die bestehenden Stoffströme integriert werden. Diese Kette besteht aus der Kunststoffproduktion, der Sammlung der verwendeten Kunststoffe und ihrer Aufbereitung. Anhand der zurückgewonnenen Abfallkunststoffe und ihrer Qualität kann die Einbindung der Depolymerisationsprodukte aus Polyolefinen in den Stoffkreislauf wirtschaftlich und technologisch diskutiert und bewertet werden.

4.1.1 Produktion von Polyolefinen

Ethen, Propen, Butene und Aromaten sind die Hauptbasischemikalien für die Kunststoffherstellung. Sie können entweder direkt polymerisiert werden (Polyethylen, Polypropylen) oder aber über weitere chemische Verfahren zu Monomeren verarbeitet werden (z. B. Styrol, Vinylchlorid, Terephthalsäure, Ethandiol). Als Rohstoffbasis dient in Deutschland fast ausschließlich Erdöl.

Der Hauptteil der Basischemikalien wird im Steamcracker erzeugt. Hier werden Alkane (Ethan, Propan, Butan) oder Naphtha (Rohbenzin aus der Raffinerie) bei über 800 °C mit Wasserdampf thermisch gespalten (Pyrolyse). Der Einsatzstoff für den Cracker sollte nur einen geringen Olefinanteil aufweisen, damit die Verkokung des Crackers gering und dadurch die Standzeit bis zum nächsten Regenerationsschritt möglichst lang ist. Die vielfältigen Produkte werden nach der Pyrolyse im Steamcracker aufwändig getrennt und gereinigt. Der Anteil der Wertprodukte liegt, je nach Betriebsweise, beim Einsatzstoff Naphtha bei ca. 62 % (25–30 % Ethen, 16 % Propen, 10 % Butene und Butadien, 10–14 % Aromaten). Der Energiebedarf des Steamcrackers beträgt beim Einsatzstoff Naphtha grob 2,5 kWh/kg und entspricht 17 % des Energieinhalts des Einsatzstoffes [62]. Zur Feuerung des Crackofens werden Nebenprodukte als Brenngas verwendet. Neben den Produkten des Steamcrackers fallen in den Erdölraffinerie Aromaten (Reformer) und Propen (FCC-Cracker) an, die als Nebenprodukte in einem angrenzenden Chemiestandort vermarktet werden können. Die damit produzierten Olefine und Aromaten (Auswahl in Tabelle 1) werden überwiegend für die Herstellung von ca. 20 Mio. t Kunststoffen pro Jahr verwendet. Davon fallen 3 Mio. t auf die Polyolefine Polyethylen (PE-LD/PE-HD) und 2,25 Mio. t auf Polypropylen, die vorwiegend für Verpackungen verwendet werden. [5]

Während die europäische und damit auch die deutsche Kunststoffproduktion stagniert, nimmt die weltweite Produktion an Kunststoffen stetig zu [63]. Der Anteil an Erdöl, der für die Kunststoffproduktion verwendet wird, kann mit 15 % geschätzt werden (Schätzung: 1 kg KS aus 2 kg Erdöl) (Abbildung 2). Zukünftig werden für Deutschland weitestgehend konstante Produktionsmengen an Kunststoffen prognostiziert [44].

	Produktion in Mio. t/a	Verwendung im Kunststoffbereich
Ethylen	5,234	56 % PE; 14 % PVC; 11 % PET; 7 % EB
Propylen	4,243	63,9 % PP
Benzol	2,140	52 % Ethylbenzol (EB)/Styrol
Butadien	0,889	90 % Kautschuk
Toluol	0,794	Lösungsmittel
Summe	13,300	

Tabelle 1: Produktion von Petrochemikalien; Produktionsvolumen ausgewählter petrochemischer Primärprodukte in Deutschland im Jahr 2017 [64].

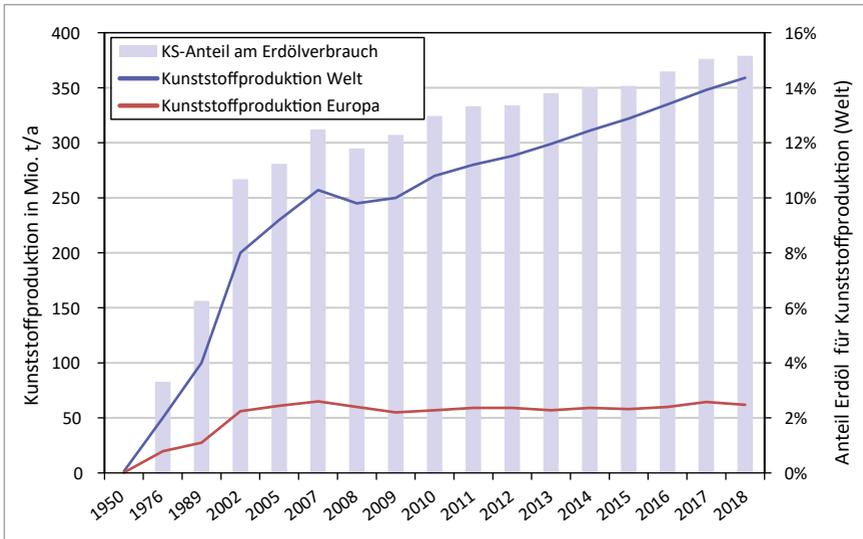


Abbildung 2: Europäische Kunststoffproduktion der vergangenen Jahre, Anteil Kunststoffherstellung an Erdölverbrauch. Eigene Darstellung nach [63] [65].

4.1.2 Kunststoffströme Deutschland

In Deutschland werden 6,15 Mio. t Kunststoffabfälle gesammelt. Das sind ca. 52% der in Deutschland durch private und gewerbliche Endverbraucher konsumierten Kunststoffe (siehe Abbildung 5). Bezogen auf die Gesamtkunststoffproduktion (inkl. Lacke, Kleber, etc.) sind es nur 28,2%. Von den gesammelten Kunststoffen werden 2,87 Mio. t (46,7%) stofflich verwertet, 1,1 Mio. t (17,9%) als Ersatzbrennstoff und 2,14 Mio. t (34,8%) in Müllverbrennungsanlagen thermisch genutzt. Dazu kommen ca. 0,35 Mio. t Produktionsreste aus der stofflichen Nutzung, 0,59 Mio. t der stofflich genutzten Kunststoffe und 0,09 Mio. t Rezyklate werden exportiert, sodass in Deutschland ca. 1,7 Mio. t Rezyklate verarbeitet werden [5].

Obwohl das werkstoffliche Recycling von 1994 bis 2017 mehr als verdoppelt wurde, ist die thermische Verwertung – auch aufgrund der starken Zunahme des Aufkommens von Altkunststoffen – um das Dreißigfache gestiegen [66]. Kunststoffabfälle entstehen als Produktionsabfälle (post-industrial) in kunststoffverarbeitenden Unternehmen, wenn diese nicht direkt im Unternehmen wiederverwertet, sondern auf dem Markt gehandelt werden müssen. Da sie im Allgemeinen eine hohe Sortenreinheit aufweisen, sind sie verhältnismäßig gut in den Recyclingkreislauf zu integrieren. Die Recyclingraten sind daher mit 68% sehr hoch. Dagegen werden die Post-Consumer-Abfälle aus privaten Haushalten und gewerblichen Anfallstellen nur zu einem deutlich geringeren Anteil von 16% recycelt [5]. Dies ist hauptsächlich auf die stärkere Verschmutzung (auch aufgrund der Art der Sammlung) und die höhere Heterogenität der Materialien zurückzuführen.

Von den 1,7 Mio. t Rezyklaten dienen 1,3 Mio. t zum Ersatz von Neuware. Davon stammen 0,9 Mio. t aus Post-Industrial-Abfällen, während nur 0,4 Mio. t aus Post-Consumer-Abfällen stammen. Weitere 0,4 Mio. t Rezyklate aus Post-Consumer-Abfällen werden zur Substitution anderer Werkstoffe (Holz, Beton) genutzt. [5]

Um jedoch eine echte Kreislaufwirtschaft zu erreichen, muss nicht nur die Recyclingquote, sondern auch die Substitutionsquote betrachtet werden. Hier sind verschiedene Bezugspunkte hinsichtlich der Anwendung möglich, aller-

dings sind die Substitution von Neuware und die Substitution anderer Werkstoffe schwer voneinander abzugrenzen. Im Sinne einer Kreislaufwirtschaft ist jedoch die Substitution von Neuware eine sinnvolle Kennzahl. [12]

Die Substitutionsquote für Glas, Papier und auch Stahl erreicht annehmbare Dimensionen, während sie bei Kunststoffen trotz Einberechnung der Produktionsabfälle nur 15 % beträgt (Abbildung 3). Die Substitutionsquote bei Kunststoffen spiegelt dabei eher eine Recyclingquote wider. Berücksichtigt man nur Rezyklate aus Post-Consumer-Abfällen die für den Ersatz von Neuware verwendet werden, so ist diese Quote mit 2,8 % deutlich niedriger. Gezählt wird bei einer Substitutionsquote von 15 % der Eingangsstrom in das Recycling (2,23 Mio. t/a), bezogen auf 14,37 Mio. t/a Neuware und Rezyklate. Bei einer Substitutionsquote von 2,8 % wird die Rezyklatmenge aus Post-Consumer-Abfällen (0,4 Mio. t/a Output), die für den Ersatz von Neuware verwendet werden herangezogen (keine Substitution von Holz und Beton). Auch wenn dies eine sehr grobe Betrachtung ist, kann geschlussfolgert werden, dass das Kunststoffrecycling noch weit von einer echten Kreislaufwirtschaft entfernt ist [5].

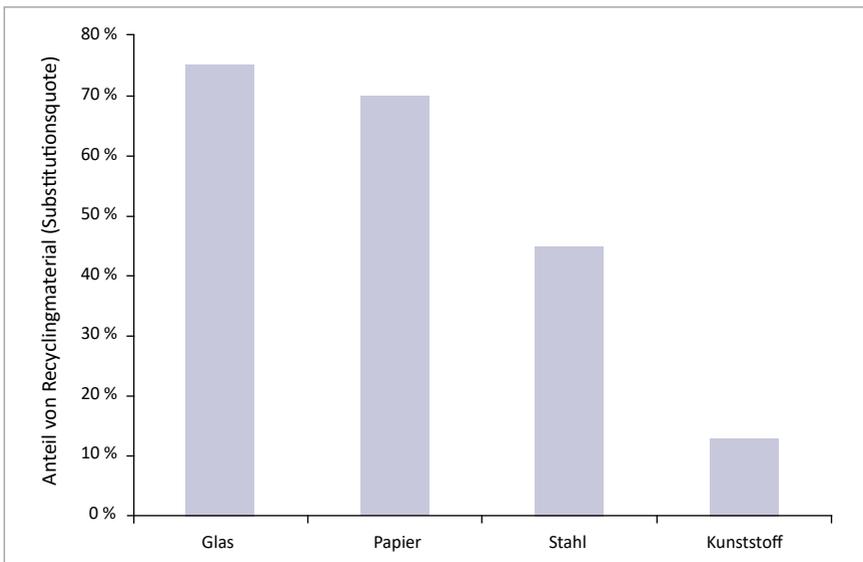


Abbildung 3: Anteil von Recyclingmaterial für unterschiedliche Stoffe nach Inputquote Post-Consumer- und Post-Industrial-Abfälle. Eigene Darstellung nach [5, 67]

Potenzialabschätzungen gehen davon aus, dass das klassische Recycling z. B. bei LVP tatsächlich 50 % erreichen könnte, allerdings nicht gemessen an der Substitutionsquote, sondern als Recyclingrate. [28]

4.1.3 Kunststoffsammlung, -sortierung und -verwertung

Die Quantität der möglichen Einsatzstoffe hängt vom Produktions-, Sammel- und Verwertungssystem ab. Nach dem Gebrauch der Kunststoffe werden die anfallenden Abfallströme u. a. als Mischkunststoff gesammelt, sortiert und zum Teil verwertet (siehe unten). Die betrachteten Kunststoffe sind Thermoplaste und weisen einen geringen Verzweigungsgrad der Polymerkette auf. Daher sind sie grundsätzlich für hochwertiges werkstoffliches Recycling geeignet. Dies setzt allerdings Sortenreinheit und eine hohe Qualität der Sekundärrohstoffe voraus, was insbesondere bei den Post-Consumer-Abfällen nicht immer gewährleistet werden kann. [68]

Die im Recycling einsetzbaren Kunststoffabfälle stammen hauptsächlich aus getrennten Erfassungssystemen. Kunststoffverpackungen werden insbesondere über die Dualen Systeme, brancheneigene und andere gewerbliche Sammelsysteme erfasst und sind damit für Recycling weitgehend geeignet. Besonders effektiv erweisen sich Rücknahmesysteme, wie beispielsweise das PET-Flaschen-Pfandsystem. Diese führen zu einem nahezu sortenreinen Kunststoffabfall. Im Allgemeinen fallen Kunststoffabfälle, wie bei der Sammlung von Leichtverpackungen, jedoch als Gemisch an. Über eine Sortierung werden nach Möglichkeit die jeweiligen Kunststoffsorten getrennt, sodass sie einer entsprechenden Verwertung zugeführt werden können.

Die Qualität der Eingangsstoffe für das chemische Recycling sollte auf Ströme zurückgreifen, die nach der Abfallhierarchie nicht für das werkstoffliche Recycling in Frage kommen, aber zu hochwertig sind, um thermisch verwertet zu werden. Das bedeutet, dass das chemische Recycling auf verunreinigte Fraktionen, die im Sortierprozess für das werkstoffliche Recycling als Nebenprodukt anfallen, zurückgreifen muss.

Inwieweit diese Fraktionen für das chemische Recycling dann aufgearbeitet werden müssen hängt von den jeweiligen Verfahren ab.

Im Bereich der Leichtverpackungen finden standardmäßig folgende Sortierprozesse statt, die die Reinheit der Stoffe bestimmen:

1. Händische Vorsortierung zur Fremdstoffentfrachtung, Klassifizierung, Windsichtung, wobei Folien und kleinteiliges Material < 20 mm abgetrennt werden, und Metallabscheidung
2. NIR-Trennung, wobei sortenreine Kunststoffe, die zum werkstofflichen Recycling besonders geeignet sind, von Mischkunststoffen abgetrennt werden.

Je nach Abfallstrom findet dann eine weitere Aufarbeitung für die Verwertung statt, wobei nach einer Zerkleinerung

1. eine Wäsche (Abtrennung von Etiketten, Kleber und sonstigen Verunreinigungen),
2. eine Schwimm-Sink-Sortierung zur Trennung von Kunststoffen verschiedener Dichte wie PE, PP, sowie PS, PA, PET und PVC und
3. das Umschmelzen/Filtrieren zu Rezyklat

durchgeführt wird. [4]

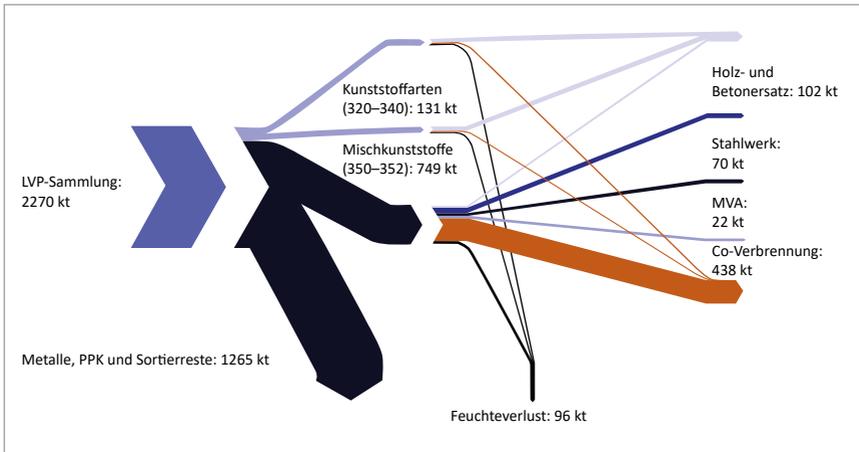


Abbildung 4: Stoffstrom der Verwertung von Leichtverpackungen allein aus dem Dualen System. Eigene Darstellung nach Dehoust und Christiani [66]

Bei der Sammlung und Sortierung von Leichtverpackungen wird nur ein geringer Teil als Reinkunststoff wiedergewonnen. Nach Dehoust und Christiani [66] wurden 2009 von zirka 1 Mio. t Kunststoffen aus Leichtverpackungen 0,232 Mio t sortenreine Kunststoffe als Rezyklat gewonnen. Daneben fielen 0,750 Mio. t als Mischkunststoffe an, aus denen nur ein geringer Teil von 0,048 Mio. t für den Ersatz von Neuware und 0,102 Mio. t für die Substitution von Beton und Holz werkstofflich genutzt wurde. Der überwiegende Anteil der Mischkunststoffe von 0,574 Mio. t wurde energetisch verwertet. Diese Fraktion – hauptsächlich aus den Sortierfraktionen 350 bis 352 – könnte auch zu einem großen Teil für die Depolymerisation geeignet sein. Auch neuere Zahlen zeigen, dass der Kunststoffabfall von zirka 3,08 Mio. t im Verpackungsbereich mit einem Polyolefinanteil von 71,9% im Wesentlichen thermisch verwertet wird. Nur ein geringer Teil der Post-Consumer-Abfälle (0,81 Mio. t), zu denen auch die PET-Flaschen gezählt werden, wird zu Regranulaten verarbeitet. Grob geschätzt besteht der thermisch verwertete Post-Consumer-Verpackungsabfall zu mindestens drei Vierteln aus Polyolefinen (ca. 2,31 Mio. t). Zusätzlich werden im Baubereich große Mengen an Polyolefinen (z. B. Profile, Rohre) verwendet, wobei diese deutlich zeitverzögerter als Abfall anfallen. Von derzeit 0,5 Mio. t pro Jahr Kunststoffabfällen aus dem Baubereich sind 0,12 Mio. t, also ein Viertel, Polyolefine. [5]

CONVERSIO [5] errechnet eine wiederverwendete Rezyklatmenge von 1,765 Mio. t, was ca. 12 % des Kunststoffeinsatzes in Deutschland entspricht. Davon kommen 54% aus Post-Industrial-Abfällen und 0,811 Mio. t (46%) aus dem Post-Consumer-Bereich. Allein 0,388 Mio. t Rezyklate wurden aus gesammelten Getränkeflaschen erzeugt [69]. Maximal die Differenz von 0,423 Mio. t kann damit aus den Dualen Systemen mit zirka 1,16 Mio. t. gesammelten Kunststoffen kommen (36,5%). Das entspricht in etwa den von Dehoust und Christiani ermittelten Zahlen (1 Mio. t Sammelmenge und 0,334 Mio. t Rezyklate in 2009: 33,4%). [66]

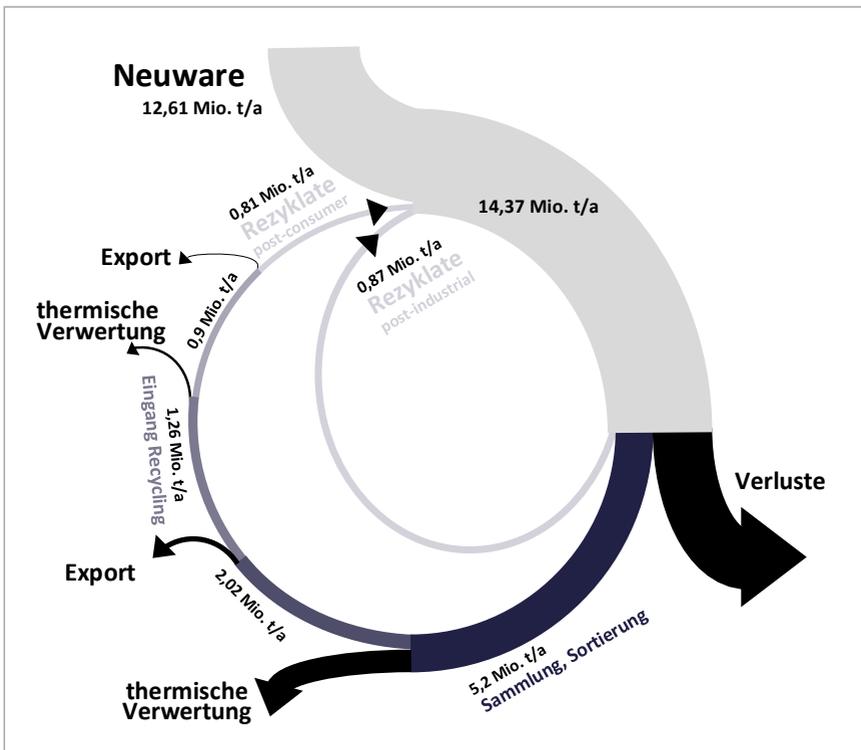


Abbildung 5: Vereinfachter Stoffkreislauf für Kunststoffe. Eigene Darstellung nach CONVERSIO [5]

Eine Studie aus dem Jahr 2019 [70], die nach Kunststoffarten aufgeschlüsselt ist, fällt hinsichtlich der Polyolefine noch dramatischer aus, weil die sortenreinen Rezyklate aus dem PET-Pfandflaschensystem in der Bilanz fehlen. Demnach fallen 4,57 Mio. t Polyolefine aus Post-Industrial- und Post-Consumer-Abfällen pro Jahr an (siehe Tabelle 2), wovon nur 0,5 Mio. t zu Rezyklaten verarbeitet, 0,62 Mio. t nach der Sortierung exportiert und 3,4 Mio. t thermisch verwertet wurden [70]. Aus den gesammelten Polyolefinabfällen werden damit nur 11 % zu Rezyklat verarbeitet, was in etwa der Substitutionsquote entspricht. Die in Tabelle 2 dargestellten Mengen an Polyolefinen beinhalten jedoch nicht nur die Sammlung von Leichtverpackungen im Rahmen der Dualen Systeme, sondern auch weitere Quellen, wie industrielle und gewerbliche Verpackungen, sonstige Sammlungssysteme (z. B. landwirtschaftliche Kunststoffe), aber auch den Rest- und Sperrmüll der privaten Haushalte.

Damit stehen in Deutschland mit 3,4 Mio. t pro Jahr aus der thermischen Verwertung theoretisch genügend Polyolefine für die Depolymerisation zur Verfügung. Dabei könnten allein über 2,3 Mio. t aus der Leichtverpackungsortierung kommen.

	Post-Consumer-Abfälle	davon in stoffl. Verwertung	Post-Produktion-Abfälle	Rezyklate	werkstoffl. Recyclingquote (output)	Export nach stoffl. Verwertung	therm. Verwertung
	Mio. t/a	Mio. t/a	Mio. t/a	Mio. t/a		Mio. t/a	Mio. t/a
	A	B	C	D	D/(A+C)	E	F
PP	1,23	0,21	0,14	0,28	20 %	0,01	1,07
PE-HD	0,98	0,28	0,10	0,11	10 %	0,28	0,70
PE-LD	2,00	0,364	0,12	0,12	6 %	0,33	1,65
Σ	4,21	0,85	0,36	0,51	10 %	0,62	3,41

Tabelle 2: Stoffströme Polyolefine gesamt nach [70]

Während die Dualen Systeme 1,6 Mio. t Kunststoffabfälle einsammelten und zu 75 % dem Recycling zuführten [5], wurden beispielsweise Kunststoffe aus dem Restmüll der Haushalte und den hausmüllähnlichen Gewerbeabfällen, die im

Verantwortungsbereich der öffentlich-rechtlichen Entsorger liegen (insgesamt ca. 1,25 Mio. t), bisher vollständig einer thermischen Verwertung zugeführt. Hier liegen noch ungenutzte Reserven. Auch bei der Erfüllung der Recyclingquoten nach dem Verpackungsgesetz (70% werkstoffliches Recycling) und einer dafür nötigen besseren Sortiertechnik würden in Zukunft ca. 1,6 Mio. t Polyolefine zur rohstofflichen Verwertung zur Verfügung stehen.

Das Anfallen großer Mengen an Polyolefinen, die in die energetische Verwertung gehen, legt nahe, dass nach der Sortierung eine bedeutende Masse gemischter Kunststoffabfälle (Spez. Nr. 350–352) zur Verfügung steht, die statt der thermischen einer rohstofflichen Verwertung zugeführt werden könnte, sofern sie dazu geeignet sind. Besonders Nr. 352 (neu) könnte eine Hauptfraktion darstellen. Jedoch muss hier die Priorität des werkstofflichen Recyclings beachtet werden. Es kann aber angezweifelt werden, ob derartig große Mengen werkstofflich genutzt werden können. Schon heute scheint es Probleme beim Absatz dieser Sortierfraktion zu geben. Zusätzlich müsste die Erhöhung der Rezyklatmenge aus den neuen Verwertungsquoten des Verpackungsgesetzes auch auf eine entsprechende Nachfrage treffen. Die Abnahme von Rezyklaten ist seit Jahren ein Problem der Recyclingbranche, da verschiedene Anwendungen ausscheiden. Lebensmittelverpackungen kommen aufgrund hygienischer Bedingungen und gesetzlichen Vorschriften nicht in Frage. Auch für Materialien mit höchsten Ansprüchen ist der Einsatz von Sekundärmaterial limitiert [59]. Als eines der größten Hemmnisse für den Rezyklateinsatz wird die geringe Verfügbarkeit von qualitativ hochwertigen Rezyklaten genannt, was zu Problemen bei der Anmutung und Gestaltbarkeit sowie für viele Anwendungen zu mangelnden physikalischen und mechanischen Eigenschaften führt. Selbst Mischungen mit Neumaterial erscheinen problematisch [69].

Für Kunststoffabfälle, die diesen Anforderungen im Recyclingprozess nicht oder nur mit sehr hohem Aufwand und großen Verlusten gerecht werden können, bietet das chemische Recycling eine Alternative. Im Vergleich zum mechanischen Recycling (trocken- und nassmechanische Aufbereitung, Trocknung sowie ggf. Extrusion und Granulierung zum Regranulat oder Mahlgut) sollte bei der Aufbereitung des Einsatzstoffes für die Depolymerisation deutlich weniger Voraufwand betrieben werden müssen, weil die Entfernung von

Gerüchen, Farben, Fetten, Kleberesten und Etiketten sowie organischen und anorganischen Verunreinigungen (Biomasse, Schimmel, Staub) entfallen kann. [28, 59]

Für die Zukunft (2030–2050) werden für Europa steigende Mengen an Kunststoffabfällen bei steigenden Recyclingquoten prognostiziert [71]. Das bedeutet, dass auch in Zukunft Kunststoffabfälle anfallen und stofflich genutzt werden. Vor allem im Ausland werden zunehmend Recyclingkapazitäten aufgebaut und Rezyklate auf den Markt gebracht. Die chemische Industrie geht davon aus, dass 2050 bei einer gleichzeitigen Steigerung der Rezyklatmenge um weitere 1,5 Mio. t aus dem mechanischen Recycling 11,1 % des Rohstoffbedarfs aus Kunststoffabfällen stammen werden. Das entspricht 2050 1,2 Mio. t an Produkten aus dem chemischen Recycling bzw. 2,5 Mio. t Kunststoffabfällen. Um diesen Bedarf zu decken müsste die größte Menge der derzeit thermisch genutzten Kunststoffabfälle stofflich genutzt werden [44]. Weltweit betrachtet schätzt die McKinsey-Studie, dass 2030 17 % der Kunststoffe chemisch und 22 % mechanisch zu Kunststoffprodukten verarbeitet werden können, was insgesamt 19,5 % der Kunststoffproduktion entspräche. 2050 könnten dies 60 % sein [72].

4.1.4 Bewertung der Rohstoffverfügbarkeit von Polyolefinen

Die derzeitige Vorgehensweise beim Recycling kann als „Rosinenpickerei“ bezeichnet werden. 3,4 Mio. t an Polyolefinen werden thermisch verwertet, 0,6 Mio. t exportiert. Nur 0,5 Mio. t hochwertige Polyolefinabfälle werden zu Rezyklaten, die gute Preise erzielen, verarbeitet. Der Depolymerisation stünden damit genügend Eingangsstoffe zur Verfügung, die der thermischen Verwertung entzogen werden könnten.

Die in Frage kommenden Fraktionen enthalten neben Polyolefinen Störstoffe wie PVC und PET. Deren Anteil kann durch eine Wäsche mit einer Schwimm-Sink-Sortierung reduziert werden, sodass auch für das chemische Recycling Eingangsstoffqualitäten mit guten Reinheiten und damit bessere Depolymeri-

sate erreichbar sind [73]. Inwieweit dieser spezielle Aufbereitungsaufwand notwendig und wirtschaftlich ist, hängt vom jeweiligen Depolymerisationsverfahren und den Anforderung an die Qualität der Depolymerisationsprodukte ab.

Da derzeit große Mengen an Polyolefinabfällen, wie die aus den Leichtverpackungen stammenden Folien- und Mischkunststoffe, zu niedrigen Preisen oder häufiger mit Zuzahlung einer Verwertung zugeführt werden müssen, bietet das chemische Recycling eine Chance für das gesamte Verwertungssystem. Der Aufwand der Sortierung und die Unkosten der minderwertigen Verwertungswege müssen über die Einnahmen des Grünen Punkts und der Wertstoffe mindestens gedeckt werden. Stünden durch das chemische Recycling, wie der Depolymerisation von Polyolefinen, Verwertungswege offen, bei denen weniger Zuzahlung nötig wäre oder sogar Erlöse für die nicht mechanisch verwertbaren Fraktionen erzielt werden könnten, so würde das bedeuten, dass auch die Preise für Rezyklate aus dem werkstofflichen Recycling aufgrund der breiter umgelegten Sortierkosten sinken und die Rezyklate einen größeren Absatzmarkt finden könnten.

Die Befürchtung, dass ein zunehmender Bedarf der chemischen Industrie an Mischkunststoffen das mechanische Recycling verdrängen könnte, ist aus rein wirtschaftlicher Hinsicht unbegründet, weil zum einen das chemischen Recycling erfahrungsgemäß ebenso einer Vorsortierung bedarf (Sortierkosten) und zweitens die Herstellung von Rezyklaten durch das mechanische Recycling energieeffizienter und kostengünstiger ist als der hohe energetische Aufwand des chemischen Recyclings.

4.2 Analyse zur Qualität der Einsatzstoffe

Die zur Verfügung stehenden Kunststofffraktionen liegen selten in Reinform vor. Den Kunststoffen, die teilweise als intermolekulare Mischungen (Blends), als intramolekulare Mischungen (Copolymere) oder als mehrphasige Systeme (Compounds oder Composites) angeboten werden, sind speziell anwendungsbezogen immer Additive unterschiedlicher chemischer Natur und Funktion

zugesetzt. Durch die weitere Verarbeitung beim Hersteller von Endkundenprodukten kommen zusätzliche Komponenten hinzu. Die sich daraus ergebende Vielfalt, die in den nachfolgenden Betrachtungen detaillierter untersucht wird, führt dazu, dass in den Sortierfraktionen selbst bei einer optimalen Trennung keine 100 % reinen Kunststofftypen vorliegen können. Die Qualität sortierter Kunststoffabfälle wird durch den Einfluss von Etiketten, Kleberrückständen, Bedruckungen und Anhaftungen von Produktresten, die allerdings teilweise durch Dekontaminations- und Waschprozesse wieder entfernt werden können, weiter herabgesetzt [54].

4.2.1 Qualität

Um die Inhaltsstoffe von realen, durch Wertstoffsammlung zugänglichen Polymerwerkstoffen realistisch zu erfassen, sind Fallunterscheidungen und quantitative Abschätzungen von Inhaltsstoffen erforderlich.

Additive

Der Begriff Additive bezeichnet in der Kunststofftechnik eine große Gruppe sehr unterschiedlicher Stoffe mit spezifischer Hilfsfunktion für den Polymerwerkstoff. Während die meisten Additive mit Massenanteilen im Bereich von 0–2 % eingesetzt werden, trifft dies für die Untergruppen der Füllstoffe und Weichmacher nicht zu. In Extremfällen können Füllstoffe Gehalte von bis zu 70 % erreichen und bestehen in der Mehrzahl aus Silicaten und Carbonaten (u. a. Glasfaser, Kaolin, Mica, Kreide, Dolomit) und Ruß. Auch bei Weichmachern können hohe Gehalte von bis zu ca. 40 % vorkommen. Der Einsatz von Weichmachern beschränkt sich aber auf eine geringe Anzahl von verschiedenen Kunststofftypen, von denen die massenmäßig relevantesten PVC, thermoplastische Elastomere und Elastomerwerkstoffe sind. Die Schwankungsbreite der Gehalte für Füllstoffe (0–70 %) und Weichmacher (0–40 %) erschwert allerdings eine verlässliche Vorhersage für die individuell zu beurteilende Kunststofffraktion. Im Bereich der organischen Additive im engeren Sinn treten in Kunststoffen vor allem Weichmacher, Antistatika, Mikrobiozide, Alterungsschutzmittel, Trenn-, Gleit- und Flammenschutzmittel mit Gehalten von vielfach

weniger als 1 % auf. [74] Im Bereich der Polyolefine, deren Vertreter sich charakteristisch voneinander unterscheiden, wird die zu erwartende Additivausstattung getrennt betrachtet.

Die Verarbeitung von Polyethylen führt massenmäßig hauptsächlich zu folienartigen Endprodukten mit Dicken zwischen 2 μm bis 2 mm. Speziell PE-HD, das eine etwas festere Grundstruktur besitzt, wird außer zu Lebensmittel- und anderen Verpackungsfolien auch zu Blasformprodukten wie Flaschen, Kanistern, Fässern und Rohren verarbeitet. PE-LD und PE-LLD, die eine weichere, duktilere Struktur haben, werden fast ausschließlich für Verpackungsmaterial genutzt, wie Folien, Säcke, Beutel, Tragetaschen und Mehrschichtfolien [75]. In der Konsequenz enthält PE eher sehr wenige Stabilisatoren (<1 %, UV-Stabilisatoren, Antioxidantien) und auch keine Weichmacher oder Füllstoffe, sondern vielmehr Farbstoffe, Gleitmittel und Antiblockmittel. Auch deren Konzentrationen liegen zumeist unter 2 %. Daher kann für PE-Folien eine recht hohe Reinheit erwartet werden, sofern sie nicht Teil von Mehrschichtsystemen sind.

Aufgrund der chemischen Struktur von Polypropylen (PP) mit einem tertiären Kohlenstoff an jedem zweiten Kohlenstoffatom der Hauptkette ist dieses im Vergleich zu PE oxidationsempfindlicher und muss folglich immer und mit einer etwas höheren Konzentration von Antioxidantien sowie UV- und Lichtschutzmitteln stabilisiert werden (ca. 2 %). Außerdem führt die Anwendung des als Strukturwerkstoff sehr gut geeigneten PP zu einem häufigen Zusatz von größeren Anteilen an Füll- und Verstärkungsstoffen. Als Füller werden Stoffe wie Talkum, Kreide, Holzmehl oder Glasfasern verwendet. Der Einsatz von PP ist äußerst vielschichtig und reicht von Fasern und Vliesen über Folien, Gehäusen für Geräte und dickwandige Behälter.

Blends und Copolymere

Aufgrund der komplexen Anforderungen an Polymerwerkstoffe kommen auch spezielle Materialien zur Anwendung, deren Polymermatrix aus mehr als einem Kunststofftyp zusammengesetzt ist. Polymermischungen (Blends, Polymerlegierungen) enthalten kein sortenreines Homopolymer als Basiskunststoff. Sol-

che Blends werden beispielsweise eingesetzt für elektrische Isolationen (PVC-NBR-Blends), für Treibstoffleitungen (PP-EPDM-Blends) und Fahrzeugteile in Form von Stoßfängern (PC-ABS-Blends). Copolymere sind Polymere aus mindestens zwei verschiedenen Monomeren und sind im Elastomerbereich weit verbreitet, z. B. NBR, EPDM und SBR. Aber auch im Thermoplastenbereich finden sich Copolymere, insbesondere auf Styrolbasis (z. B. SAN, ABS, ASA), die für Gehäusematerialien mit höheren mechanischen Anforderungen verwendet werden.

Compounds

Ein schwierig einzuschätzender Bereich sind die Polymercompounds oder Polymercomposite, die eine stoffschlüssige Kombination verschiedener Werkstoffe darstellen. Insbesondere im Bereich der Faserverstärkung und der Verbundfolien finden sie größere Verbreitung. Nach DIN EN ISO1043-2 werden die faserverstärkten Kunststoffe durch das Kürzel „FK“ gekennzeichnet, dem der Anfangsbuchstabe des Verstärkungsmediums vorangestellt wird, z. B. CFK (= kohlefaserverstärkter Kunststoff) oder GFK (glasfaserverstärkter Kunststoff). Die Fasern können anorganischer oder organischer Natur sein, wobei die beiden genannten Beispiele GFK und (eingeschränkt) CFK eine größere technische und kommerzielle Verbreitung zur Verstärkung der Kunststoffmatrix aufweisen. Verbundfolien sind Folien, die durch Extrusion, Coextrusion oder Laminierung, teilweise mit Verwendung eines Klebstoffs, aus mindestens zwei unterschiedlichen Kunststofffolien hergestellt sind. Im Bereich der Lebensmittelverpackungen sind die Verbundfolien häufig aus PET, PP und PA mit metallischen Barrierschichten und PE und PP aufgebaut. [75]

Anhaftungen, Produktreste und Fremdkunststoffe

Der größte Teil der Verpackungen aus Polyolefinen kommt mit Wurst, Fleisch, Fisch und Milcherzeugnissen, also mit fettigen Nahrungsmitteln in Kontakt. Dazu kommen nicht vollständig entleerte Verpackungen mit einem breiten Spektrum an Inhaltsstoffen. Dies hemmt eine werkstoffliche Verwertung [76]. Grundsätzlich sollten derartige Verunreinigungen beim chemischen Recycling wenig stören. Problematischer hingegen sind Fremdkunststoffe wie PVC, PA

oder PET, die nicht über den Sortierprozess abgetrennt werden können. Diese führen z. B. zu erhöhten Chlor-, Stickstoff- oder Sauerstoffgehalten in den entstehenden Depolymerisaten und können gravierende Prozessprobleme, wie Korrosion und Aufbereitungskosten, verursachen.

4.2.2 Bewertung der Rohstoffqualität

Angesichts der Komplexität von Kunststoffabfällen muss sowohl das mechanische als auch das chemische Recycling diesen Störstoffen gerecht werden. Für das werkstoffliche Recycling werden deshalb Richtlinien für ein recyclinggerechtes Produktdesign erarbeitet [4]. Unter Einbeziehung der im Anhang (Tabelle 9) genannten Literaturdaten für Polyolefine und sonstige eingebrachte Nichtpolyolefine (z. B. Fehlwürfe, Lacke, Klebstoffe, Etiketten) sind unter anderem folgende problematische Elemente und Stoffgruppen enthalten und für die stoffliche Nutzung aufgrund von bestimmten Strukturelementen kritisch:

- Weichmacher: Aromaten, Chlor
- Füllstoffe: Silicate, Carbonate, Ruß, Silicone
- Flammenschutzmittel: Brom, Chlor, Antimon, Aromaten, organische Phosphorverbindungen
- Alterungsschutz: Zinn, Aromaten, Schwefel
- Härter: Aromaten
- Farbmittel: Chrom, Chlor, Kobalt, Kupfer, Strontium
- Gleitmittel: Zinn
- PVDC und PA-Barriereschichten
- Restprodukte und Anhaftungen

Deshalb ist bei der Depolymerisation, wie auch beim mechanischen Recycling, von einer großen Anzahl von Stoffen auszugehen. Diese können sich auf die Depolymerisation selbst, den Aufbereitungsaufwand für die Produkte, die

Produktqualität und -vermarktbarkeit, die Gefahrenrisiken und, damit einhergehend, auf die Wirtschaftlichkeit auswirken. Für die Pyrolyse- bzw. Verölungsprodukte bedeutet dies, dass es eine geeignete Schadstoffsenke hinsichtlich der eingebrachten Störstoffe geben muss. Wie sich gezeigt hat (s. Kapitel 6.3), sind anorganische Verunreinigungen erwartungsgemäß vor allem im Koks oder Wachs zu finden. Flüchtige Verbindungen (Halogenverbindungen, PVC, Flammenschutzmittel, Weichmacher, NH_3 , HCN aus PA, sauerstoffhaltige Verbindungen) gelangen in das Gas und die Flüssigprodukte und müssen für eine weitere stoffliche Nutzung entfernt werden. Prinzipiell ist für die Depolymerisation von Polyolefinen eine gute Rezyklierbarkeit der Produkte vorteilhaft. Diese ist zwar für die Depolymerisation nicht definiert, kann aber aus dem Anforderungskatalog für die Recyclingfähigkeit für das werkstoffliche Recycling [4] vollständig übernommen werden. Aus Sicht des chemischen Recyclings ist damit eine hohe Recyclingfähigkeit von Produkten eindeutig zu begrüßen.

4.3 Analyse zur Wirtschaftlichkeit

4.3.1 Verwertbarkeit der Depolymerisationsprodukte

Betrachtet man die Depolymerisation von Polyolefinen, so werden neben den Wertprodukten Gas und Öl die Nebenprodukte Wachs und Koks erzeugt. Je nach Verfahren fallen feste Rückstände und Abwasser als unerwünschte Abfälle an, die entsorgt werden müssen. Viele Prozesse verwenden die Gase zur Bereitstellung der Prozessenergie. Eine stoffliche Nutzung der Gase ziehen nur wenige in Betracht, da sie nur mit zusätzlichem Aufwand verflüssigt und transportiert werden können. Das Hauptprodukt Öl, das je nach Depolymerisationsgrad und destillativer Auftrennung unterschiedliche Siedepunkte hat, wird meist als Einsatzstoff in der erdölverarbeitenden Industrie (z. B. im Steamcracker, FCC-Prozess, Visbreaker, Koker oder Vergaser) in Betracht gezogen. Da jedoch, wie in Kapitel 4.2.1 beschrieben, die Kunststoffrezyklate einen hohen Anteil an Fremdstoffen enthalten, weisen auch die Öle einen hohen Anteil an Heteroatomen und Störkomponenten und damit eine niedrigere Qualität und Ver-

marktbarkeit als erdölstämmige Vergleichsprodukte auf. [46] Der unmittelbare Einsatz der Depolymerisationsprodukte in bestehende Raffinerieprozesse wäre damit nur bedingt, durch eine gezielte Beimischung und mit hohem Risiko möglich. Hinsichtlich der Prozesssicherheit kann dies als Ausschlusskriterium gewertet werden, da technisches Risiko und Nutzen in einem schlechten Verhältnis stehen. Eine Aufarbeitung der Depolymerisationsprodukte zum verstärkten Einsatz in einen Raffinerieprozess der Erdölverarbeitung ist damit unumgänglich, birgt aber Zusatzkosten, die von der Art und Menge der Verunreinigungen abhängig sind. Die in den Rezyklaten enthaltenen Feststoffe finden sich in einer Wachs- oder Koksfraktion wieder. Dort akkumulieren Schwermetalle, die aus den Farb- und Zusatzstoffen oder sonstigen Verunreinigungen stammen, sowie PAKs. Eine direkte stoffliche Nutzung scheint ausgeschlossen, eine aufwändige Aufbereitung unumgänglich. Für eine stoffliche Nutzung dieser Ströme wird die Synthesegaserzeugung in Betracht gezogen, wobei die entstehenden Aschen bzw. Schlacken die anorganischen Produkte binden, während der Kohlenstoff zu Synthesegas umgesetzt wird.

Um die Verwertbarkeit der Depolymerisationsprodukte zur Herstellung von Neuware zu beurteilen, muss der Aufwand für die Depolymerisation und der Nutzen der Produkte mit der Herstellung von Neuware aus Erdöl verglichen werden. Dazu muss gefragt werden, in welcher Größenordnung polyolefinische Rezyklate für die Depolymerisation mit welcher Reinheit zur Verfügung stehen und wie groß der Aufwand der Aufbereitung von Depolymerisationsprodukten zum Einsatz in der chemischen Industrie ist (Quantität und Qualität der Rezyklate und Qualitätsanforderungen für den Einsatz in der chemischen Industrie).

4.3.3 Preise für die Einsatzstoffe

Wie zuvor dargestellt stehen für die Depolymerisation ausreichende Mengen an Polyolefinen zur Verfügung. Mischkunststoffe, z. B. aus der Sortierung Fraktions-Nr. 352, könnten dafür in Frage kommen, ein entsprechendes Potenzial wurde oben diskutiert. Aber auch andere Kunststofffraktionen aus dem Baubereich (z. B. entsorgte Bauteile aus sekundären Kunststoffanwendungen zum Ersatz von Holz oder Beton) oder der Landwirtschaft bieten sich an.

Für derartige Materialien kann derzeit mit einer Zuzahlung von 100–150 €/t gerechnet werden, während Ballenware aus reinen Fraktionen (geeignet für werkstoffliches Recycling) mit 80 €/t bis 370 €/t gehandelt wird [77]. Für die thermische Verwertung in einer Müllverbrennungsanlage oder als Mitverbrennung in Kraftwerken müssen ca. 100 €/t gerechnet werden, Preise für EBS bewegen sich je nach Qualität und Situation bei ca. 70 €/t. Der Preis richtet sich nach den Brenneigenschaften, Schadstoffgehalten und dem Heizwert. Folienfraktionen 310 werden mit ca. 30 €/t gehandelt.

Für Mischkunststoffe lagen negative Preise, also Entsorgungskosten vor. Ab Sortieranlage kostet die Entsorgung in einer MVA 35–90 €/t, zur Aufbereitung als EBS 45–60 €/t und 65–80 €/t für die werkstoffliche Verwertung. Zum Transport der Fraktionen zum Abnehmer müssen 15–30 €/t einkalkuliert werden [54]. Das bedeutet, dass für das Eingangsmaterial der Depolymerisation mindestens 0–60 €/t (inkl. Transport) kalkuliert werden sollten. Müssten die Materialien vor dem Einsatz in der Depolymerisation nochmals sortiert und aufbereitet werden, dann würde zusätzlich ein geschätzter Aufwand von 80 bis 100 €/t entstehen.

Beim mechanischen Recycling ist dieser Aufwand gerechtfertigt, weil Regulate mit Preisen bis zu 890 €/t gehandelt werden. Im Fall der Depolymerisation jedoch müsste zum gleichen Zeitpunkt, bei einem Erdölpreis von 64 \$/bbl (419 €/t), mit einem Produktwert von Naphtha 448 €/t gerechnet werden. Eine zusätzliche Sortierung würde damit die Gewinnspanne der Depolymerisation erheblich belasten (Durchschnittswerte 2019 [77]).

4.3.3 Preise für die Depolymerisationsprodukte

Bei der Depolymerisation von Polyolefinen entstehen unterschiedlich werthaltige Produkte (feste Rückstände, Öle, Gase und Abwasser). Je nach Einsatzstoffqualität werden bei der Depolymerisation Ölausbeuten von 70–80 % genannt [48]. Nach Haig et al. entstehen bei der Pyrolyse, gemittelt aus 1 t Mischkunststoffen, 9,5 % Gas, 75,6 % Öle und 9,7 % Koks sowie 5,3 % Wasser. Bei einer katalytischen Verölung wurde mit 9,7 % Gas, 68,4 % Öle 18,9 % Wachsabfälle (inkl. 2,3 % Katalysatoreinsatz) und 5,3 % Wasser gerechnet [47].

Koks und Rückstände müssen thermisch verwertet werden. Aufgrund der hohen Schadstoffbelastungen (Beispiel in Tabelle 14) muss jedoch im Einzelfall geklärt werden, ob dazu eine einfache MVA oder eine Sondermüllverbrennungsanlage zur Entsorgung dienen muss, wodurch zusätzliche Kosten in Höhe von ca. 100 €/t bei der Wirtschaftlichkeit zu berücksichtigen sind. Pyrolysewasser und Feuchte aus der Trocknung müssen fachgerecht behandelt werden, was wiederum Kosten verursacht.

Die Gase werden in den meisten Verfahren energetisch genutzt. Eine Abgasbehandlung ist dringend erforderlich. Werden Gase stofflich genutzt und geht man davon aus, dass, bezogen auf den Eingangsstoff, 25 % Propen und Butene als Gas und 50 % als Öl erzeugt werden könnten, dann würden bei einem Marktpreis von 915 €/t für die Gase Propen und Buten 229 €/t erwirtschaftet (chemical grade Propen [78]).

Die Öle stellen in der Regel das Hauptprodukt dar, das nach einer weiteren Aufbereitung im Steamcracker zu Monomeren verarbeitet werden kann. Wird Naphthaqualität erreicht, so können bei einem Naphthapreis von 450 €/t (Erdölpreis 420 €/t) und 75 % Ölausbeute 338 €/t Einsatzstoff erzielt werden.

Produkte	Produkt- preis	Pyrolyse		katalytische Verölung		Spaltung zu Monomeren	
		Aus- beute	Erlös	Ausbeute	Erlös	Ausbeute	Erlös
	€/t	[t/t]	€/t	[t/t]	€/t	[t/t]	€/t
Gas	0	0,095		0,097		0,047	
Propen/Butene	915					0,25	229
Naphtha	450	0,756	340	0,684	308	0,5	225
Koks/Wachs	-100	0,097	-10	0,189	-19	0,15	-15
Wasser	-20	0,053	-1	0,053	-1	0,053	-1
Erlös pro t Einsatzstoff			329		288		438

Tabelle 3: Produktpreise bei einem Erdölpreis von 420 €/t (64 \$/bbl), Annahme, dass die Gase vollständig für den Prozess verwendet werden.

Der Wert der Depolymerisationsprodukte, die als Eingangsstoff für einen Steamcracker bzw. die chemische Industrie dienen, richtet sich stark nach dem Erdölpreis, da auch der Preis des zu substituierenden Produktes eng am Erdölpreis orientiert ist (Abbildung 6). Generell kann gesagt werden, dass weitgehend unabhängig vom jeweiligen Grundprodukt der Petrochemie (Ethylen, Naphtha usw.) eine hohe Abhängigkeit zum Erdölpreis besteht, da eine Einbindung in irgendeinen Punkt der Petrochemie den Vergleich mit Erdöl bzw. den entsprechenden Derivaten voraussetzt.

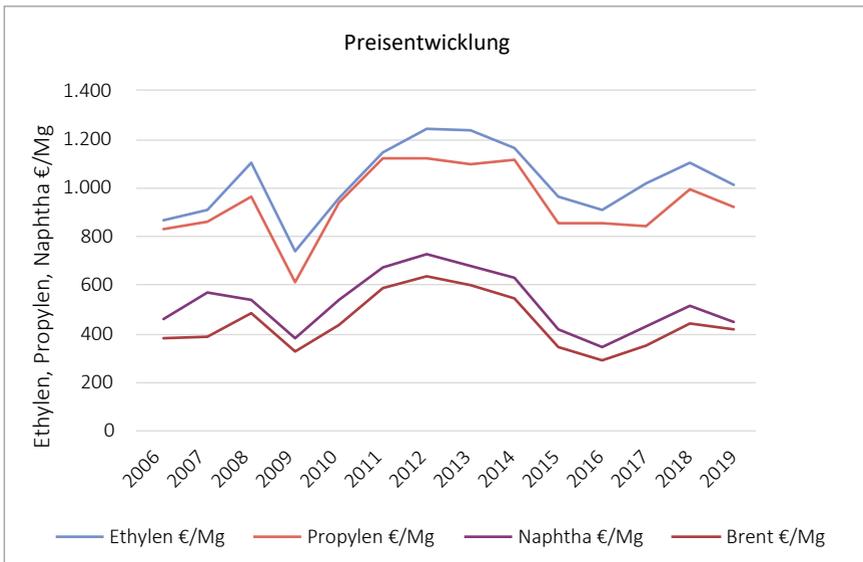


Abbildung 6: Preisentwicklung Basischemikalien in der Erdölchemie. Eigene Darstellung nach [78]

Bei einem Erdölpreis von 420 €/t (2019) kostet Naphtha auf Erdölbasis 450 €/t. Das Depolymerisat kann also maximal zu diesem Preis verkauft werden. Zum Vergleich: PE-Neuware kostete im gleichen Zeitraum ca. 1.100 €/t [77]. Vom Erdölpreis, der die Outputpreise weitgehend bestimmt, bleibt der operative Aufwand für die Depolymerisation jedoch weitgehend unabhängig.

Die Kopplung an den Erdölpreis wird auch bis auf weiteres erhalten bleiben, da die möglichen Mengen an Depolymerisaten aufgrund der geringen Rezyklarmengen bei hohem Monomerbedarf (11 Mio. t/a) und daraus resultierenden Kunststoffproduktionsmengen [5] nur geringe Auswirkungen auf den Markt haben. Trotz rohstofflichen Recyclings muss bei der Produktion immer ein großer Anteil an Neurohstoffen hinzugeführt werden. Daraus ergibt sich die Frage, mit welchem Aufwand die Depolymerisation und die Erreichung der geforderten Spezifikationen für den Einsatz in der chemischen Industrie verbunden sind.

4.3.4 Qualitätsanforderungen für die Depolymerisationsprodukte

In der chemischen Industrie und der Kunststoffherstellung werden sehr hohe Anforderungen an die Reinheit der Einsatzstoffe gestellt, weil bereits kleine Mengen an Verunreinigungen die Prozessketten massiv stören können (siehe Tabelle 4). Da die Eingangsstoffe in die Prozessketten den geforderten Spezifikationen entsprechen müssen, bedeutet dies, dass Produkte aus der Depolymerisation in einer sehr hohen Reinheit vorhanden sein müssen oder nur in sehr geringen Mengen dem erdölstämmigen Einsatzstoffen beigemischt werden können. Die anfallenden Depolymerisate müssen zwingend nachbehandelt werden, z. B. durch ein Hydrotreating. Der Aufwand für die Aufarbeitungsschritte wird dabei von der Qualität der zur Depolymerisation eingesetzten Kunststoffabfälle, vom Verfahren und von der Prozesskette abhängen. Eine Optimierung von Aufbereitungsaufwand der Kunststoffabfälle, Depolymerisation und chemischer Nachbehandlung ist erforderlich.

Spezifikation	Naphtha [79]	Propen [80]	
		chemical grade	polymer grade
Reinheit	Paraffine >80 % Olefine <1 %	Propen 92–95 %	Propen 99,5–99,8 %
Stickstoff NH ₃ NO _x	N ₂ <0,1 ppm 0	<50 ppm	<50 ppm
Sauerstoff	<1 ppm	<5 ppm	<5 ppm
Schwefel	<100 ppm	<5 ppm	<1 ppm
Chlor	<10 ppm	–	–

Tabelle 4: Spezifikation unterschiedlicher Zwischenprodukte zum Einsatz in der chemischen Industrie

4.3.5 Bewertung der Wirtschaftlichkeit

In der Literatur finden sich verschiedene Informationen über die Wirtschaftlichkeit der Depolymerisation von Kunststoffen und Hausmüll, die auf unterschiedliche Weise zustande gekommen sind. Die Details der Modellrechnungen sind nicht vollständig nachvollziehbar. Ein Teil dieser Informationen wurde zusammengestellt und auf Gemeinsamkeiten überprüft. Dazu wurden mehrere Studien ausgewertet. Diese Informationen wurden preis- und währungsberichtigt zueinander ins Verhältnis gesetzt, um Gemeinsamkeiten zu finden.

Folgender Rahmen wurde angenommen:

- geeignete Kunststoffabfälle stehen kostenlos zur Verfügung,
- Naphtha wurde als einheitliches Produkt, für das es einen Marktpreis gibt, als Standardprodukt verwendet,
- pro t Kunststoff wurde Naphtha mit einer Ausbeute von 75 % erzeugt.

Die zur Verfügung stehenden Berechnungen beziehen sich auf unterschiedliche Zeiten und Technologien, die alle nur in der Planungsphase waren. Sie haben unterschiedliche Bezugsgrößen und können daher nur als grober Anhaltspunkt gesehen werden (Tabelle 5). Relativ ausführliche Berechnungen stellen Haig et al. [47] zur Verfügung, die jedoch kritisch betrachtet werden müssen. Insbesondere die zu erzielenden Erlöse erscheinen als relativ hoch. Dennoch wurde dieses Szenario als Ausgangspunkt genommen, um die verschiedenen Rechnungen vergleichbar zu machen. Weiter wurde versucht, die verschiedenen Angaben in einen zeitlichen und wirtschaftlichen Zusammenhang zu bringen. Dazu wurden die Angaben (insbesondere die zu den Betriebskosten) in Euro umgerechnet und ins Verhältnis zum Ölpreis (Naphthapreis), zum Umtauschkurs und zum allgemeinen Preisindex des EURO gesetzt. Um eine gewisse Vergleichbarkeit der Technologien zu gewährleisten, wurden die Technologien auf Pyrolyse und katalytische Depolymerisation eingegrenzt. Weitere Annahmen waren, dass eine Kunststoffmischung aus Polyolefinen (z. B. die Fraktion 320) ohne Zuzahlung zur Verfügung steht und dass das Flüssigprodukt als Naphtha in der Petrochemie untergebracht werden kann.

Die herangezogenen Modellrechnungen sind aus verschiedenen Motivationen heraus entstanden, betreffen verschiedene Anlagengrößen, unterschiedliche geografische Standorte und sind daher nur bedingt vergleichbar.

- Tukker et al. [81] beziehen sich auf Information der BASF und VEBA. Es kann davon ausgegangen werden, dass in diesen Aussagen eine Vollkostenrechnung mit einer entsprechend hohen operativen Gewinnmarge zugrunde liegt. Es wurde eine Zuzahlung von bis zu 250 €/t diskutiert.
- Haig et al. [47] legen Modellrechnungen für Schottland zugrunde. Diese sind detailliert, können aber nicht vollständig nachvollzogen werden. Finanzierung und operativer Gewinn sind einbezogen. Insgesamt wird die Kalkulation als sehr optimistisch eingeschätzt.
- ORA [48] schätzte den break even bei einem Erdölpreis von 40–65 \$/bbl, was einem Naphthapreis von 300–460 €/t entspräche. Die Erlöse lassen sich damit bei 75 % Ausbeute auf 225–345 €/t KS schätzen. Dabei wurden die Selbstangaben unterschiedlicher Anbieter einbezogen.

- BKV [51] veröffentlichte eine Studie, in der u. a. die Pyrolyse von Kunststoffen aus Hausmüll in der inzwischen stillgelegten Anlage in Burgau mit Gesamtprozesskosten von 183 €/t modelliert wurde. Eine Aufbereitung der Produktöle ist nicht inbegriffen.
- BCG [32] betrachtet Beispiele für verschiedene Marktkategorien in Singapur (Mature Market), an der US-Golfküste (Moderately Developed) und in China (in Entwicklung).
- Für eigene Berechnungen auf der Basis von Haig et al. [47] wurden die Angaben auf den aktuellen Ölpreis/Umtauschkurs und die Preisentwicklung übertragen.

Jahr	Quelle	Erdölpreis	geschätzte Erlöse Naphtha	Gate fee	Geschätzte Herstellungskosten
		[\$/bbl]	[€/t KS]	[€/t KS]	[€/t KS]
2000	Tukker [81]	20	150	250	280–380
2013	Haig et al.[47]	112	545	100	149–307
2015	ORA [48]	99	472	0	171–477
2018	BKV (KS statt Hausmüll) [51]	54	320	0	183
2019	BCG [32]	71	383	0	208–369
2020	eigene Berechnung auf Basis Haig [47]	64	336	100	162–333

Tabelle 5: Plausibilität Wirtschaftlichkeit bei 75 % Naphthaausbeute ohne Preisbereinigung

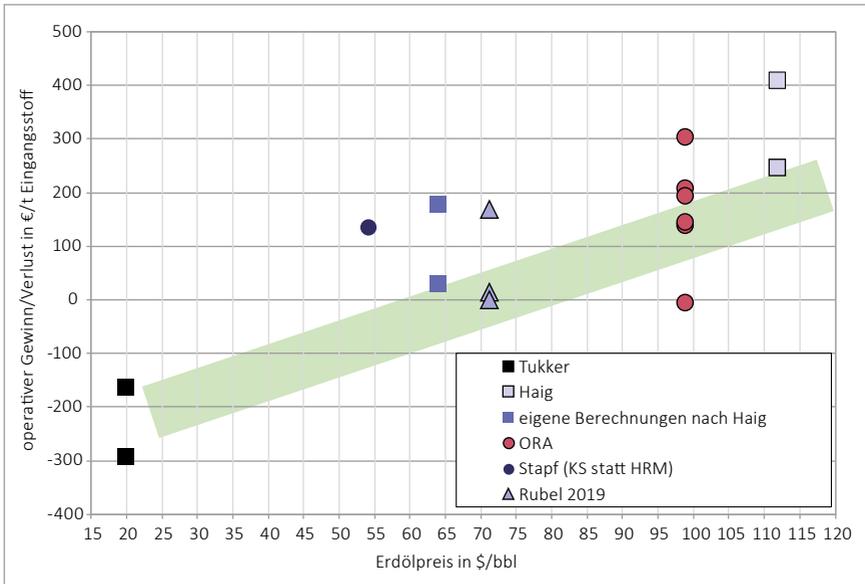


Abbildung 7: Ermittlung des break even auf Basis der verfügbaren Datenlage, preis- und währungsbereinigt. Eigene Darstellung

Die Wirtschaftlichkeitsgrenze scheint bei den oben betrachteten Modellrechnungen bei einem Erdölpreis von ca. 60–80 \$/bbl zu liegen. Angaben mit niedrigeren Wirtschaftlichkeitsgrenzen berücksichtigen die Produktaufbereitung und den Umgang mit Störkomponenten nicht. Eine eher konservative Betrachtung ist deshalb vorzuziehen. Der Erdölpreis von 60–80 \$/bbl scheint – von kurzfristigen Marktturbulenzen abgesehen – im Bereich des Wahrscheinlichen. Es kann also davon ausgegangen werden, dass bis auf Ausnahmen eine Zuzahlung in Zukunft nicht mehr notwendig sein dürfte.

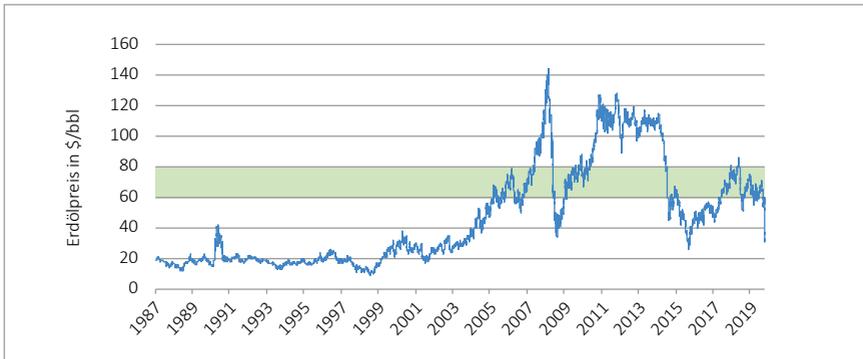


Abbildung 8: Darstellung des Erdölpreises von 1987–2019 mit break even für Depolymerisationsverfahren [82]

4.4 Bewertung der Rahmenbedingungen

Der derzeitige Zustand des Recyclings kann als „Rosinenpickerei“ bezeichnet werden. Geringe Mengen an hochwertigen Polyolefinabfällen werden dem werkstofflichen Recycling zu guten Preisen zugeführt. Große Mengen der Polyolefinabfälle müssen jedoch zu niedrigen Preisen oder häufiger mit Zuzahlung einer Verwertung zugeführt werden.

4.4.1 Bewertung aus heutiger Sicht

Die Depolymerisation von Polyolefinen kann einen Beitrag leisten, um nicht werkstofflich verwertbare Kunststoffe einer stofflichen Verwertung zuzuführen. Als Einsatzstoff kommen besonders verunreinigte Abfälle, die aufgrund von Gerüchen, Anhaftungen, Kleber- und Etikettenresten sowie unpassender Farbe und Zusammensetzung kaum oder nicht für die Rezyklatherstellung verwendet werden können, in Frage.

Hinsichtlich der Rahmenbedingungen kann zusammengefasst werden, dass ausreichende Mengen Polyolefine als Abfallstoffe vorliegen. Die Qualität dieser Stoffe weist große Unterschiede im Hinblick auf Zusammensetzung und

Konsistenz auf, sodass ein Aufarbeitungsaufwand der Abfallkunststoffe und der aus der Depolymerisation entstehenden Produkte einzuberechnen ist. Um die Depolymerisation und Aufreinigung der Produkte aufzubauen, ist ein nicht unerheblicher Investitionsaufwand notwendig. Die Abschreibung für derartige Anlagen liegt häufig bei über zehn Jahren. Um eine derartige Investition zu rechtfertigen, muss der Betrieb dieser Anlage über einen planbaren Zeitraum mit Kunststoffabfällen von planbarer Menge, Qualität und Preis sichergestellt sein. Andernfalls ist die Wirtschaftlichkeit gefährdet. Auch die Abnehmerstruktur muss gewährleistet sein, damit das Depolymerisat sicher verkauft werden kann und die Erlöse die Kosten trotz Schwankungen im Erdölpreis überschreiten. Eine Wirtschaftlichkeit sollte erst ab einem Erdölpreis von über 80 \$/bbl gegeben sein. Dieser wird aus heutiger Sicht nicht zuverlässig überschritten. Der Einstieg in das chemische Recycling scheint derzeit imagegetrieben und auf zukünftige Entwicklungen hin ausgerichtet zu sein. Ein Mehrwert durch rezyklierte Produkte könnte durch eine gesteigerte Akzeptanz bei Kunden erreicht werden. Die Befürchtung, dass ein zunehmender Bedarf der chemischen Industrie an Mischkunststoffen das mechanische Recycling verdrängen könnte, ist aus rein wirtschaftlicher Hinsicht unbegründet. Durch die Einführung des chemischen Recyclings und von Depolymerisationsverfahren könnten jedoch derzeit defizitäre Produkte aus den Sortieranlagen zu gewinnbringenden werden. Die daraus erzielbaren Erlöse könnten dazu beitragen, dass die Kosten der Sortieranlage breiter umgelegt werden können. Damit könnten auch Rezyklate aus dem werkstofflichen Recycling günstiger angeboten und in weitere Anwendungsfelder eingeführt werden. Nicht zuletzt wird auch bei zunehmend verbesserter Sortiertiefe der Kunststoffabfälle und recyclingfreundlichem Kunststoffdesign immer ein hoher Anteil von Sortierresten übrigbleiben, der nicht für das werkstoffliche, aber für das chemische Recycling geeignet ist und damit im Wertstoffkreislauf verbleiben kann.

4.4.2 Bewertung aus postfossiler Sicht

Um Stoffkreisläufe zu schließen und den Einsatz an fossilen Rohstoffen stark zu reduzieren, müssen Wege gefunden werden, wie Rezyklate in großem Umfang wieder zur Herstellung von Neuware dienen können. Dazu gehört,

dass möglichst alle in den Verkehr gebrachten Kunststoffe wieder gesammelt und einer Verwertung zugänglich gemacht werden. Aus dem mechanischen Recycling sollten dabei möglichst hochwertige Rezyklate entstehen, die für gleiche Produkttypen verwendet werden können (geschlossener Kreislauf). Sinkt die Qualität, so können die Rezyklate nur noch für ein eingeschränktes Einsatzgebiet in einem zweiten Kreislauf verwendet werden. Fallen verunreinigte Kunststoffe in zu großen Mengen auf einem niedrigen Qualitätsniveau an, dann akkumulieren Rezyklate auf dieser Ebene, was einem Überangebot dieser Rezyklate entspräche. Mengenbedingt muss dann der Überschuss chemisch recycelt werden. Das chemische Recycling ist damit eine Ergänzung zum werkstofflichen Recycling. Erst dadurch kann der Qualitätsverlust durch die Alterung der Polymere und durch Verunreinigungen kompensiert werden [43]. Werkstoffliches Recycling als Sortier-, Wasch- und Compoundierprozess, ggf. ergänzt durch einen Lösungsprozess, und die Verarbeitung zu Neumaterial reichen für eine echte Kreislaufführung zur Herstellung von Neuware allein nicht aus. In dem Maß, wie Erdöl durch Pyrolyseöle ersetzt werden kann, ist ein Verzicht auf fossile Ressourcen zur Herstellung von Kunststoffneuware möglich. Die Grenzen des werkstofflichen Recyclings erfordern damit eine Ergänzung durch das chemische Recycling, sodass Stoffkreisläufe tatsächlich geschlossen werden können. *Zero Waste Europe* schlägt dazu eine Erweiterung der Abfallhierarchie vor, in der das chemischen Recycling als Methode zur Herstellung hochqualitativer Materialien hinter dem mechanischen Recycling, aber vor der thermischen Verwertung steht. [43]

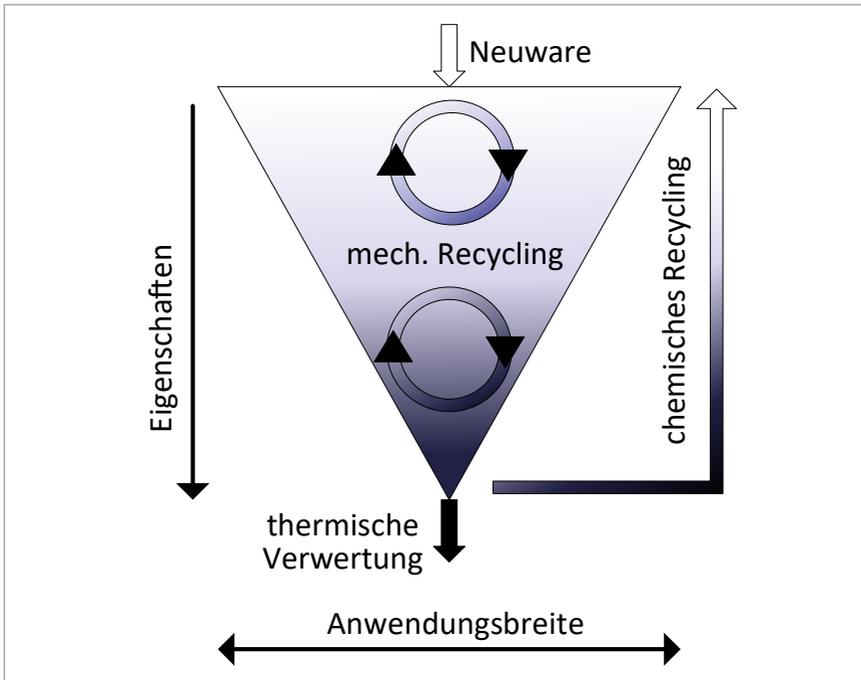


Abbildung 9: Einordnung der unterschiedlichen Verwertungsarten in eine *Circular Economy* unter Berücksichtigung der Qualität und der Anwendungsbreite

4.4.3 Fazit

- Chemisches Recycling ist keine Konkurrenz zum werkstofflichen Recycling, sondern eine Ergänzung. Nur durch das chemische Recycling kann aus verunreinigten Rezyklaten Kunststoff in Neuwarenqualität hergestellt werden.
- Kunststoffneuware kann mit einem hohen Energieaufwand aus fossilen Rohstoffen, aber auch aus Depolymerisationsprodukten hergestellt werden.
- Die anfallenden Kunststoffabfallströme werden gemischt gesammelt, sortiert und verwertet. Nur ein geringer Teil von 11 % der Polyolefine wird werkstofflich wiederverwertet. Grund hierfür ist, dass in vielen Bereichen Regranulate nicht eingesetzt werden dürfen oder aufgrund der Produktqualität nicht eingesetzt werden können. Positiv sticht beim mechanischen

Recycling die sortenreine Sammlung und Verwertung von PET-Getränkeflaschen heraus.

- Der überwiegende Teil der Kunststoffabfälle wird thermisch verwertet.
- Nicht garantierbare Eingangsstoffmengen, Qualitäten und Preise erschweren Investitionen in das chemische Recycling.
- Die Qualität der Recyclingprodukte und die Prozesse zur Umwandlung werden durch Fremdstoffe negativ beeinflusst.
- Kunststoffdesign und Stoffkreisläufe sollten so gestaltet sein, dass möglichst reine Kunststofffraktionen für werkstoffliches Recycling und die Depolymerisation zugänglich sind.
- Das chemische Recycling kann bei der aktuellen Marktsituation nur bedingt eine Rolle im Stoffkreislauf spielen.
- Das chemische Recycling kann dazu dienen, dass das Gesamtsystem kostengünstiger gestaltet wird, sodass die Kosten zur Herstellung von mechanisch erzeugten Rezyklaten gesenkt werden könnten.
- Zur Etablierung einer Circular Economy und zum Erreichen der Klimaschutzziele stellt das chemische Recycling und damit auch die Depolymerisation von Polyolefinen eine Schlüsseltechnologie dar.
- Die Etablierung der Technologien im industriellen Maßstab wird bis 2030 erwartet.

5 Stand der Technik

Technologisch wurde in den mehr als 40 vergangenen Jahren sehr viel unternommen, um Abfälle für die Gewinnung von chemischen Produkten zu nutzen. Als Zielprodukt wurden Synthesegas, aus dem z. B. Methanol hergestellt wurde, oder Öle erzeugt, die als Kraftstoff oder als Einsatzstoff in der chemischen Industrie verwendet werden sollten. Letztendlich konnte sich bisher kein Verfahren am Markt behaupten. Die Ursachen können u. a. auf die

wirtschaftlichen Rahmenbedingungen [81] und technische Probleme zurückgeführt werden (u. a. [49, 83]).

Zu den verfolgten Ansätzen der Depolymerisation gehörten insbesondere nach dem Inkrafttreten der Verpackungsverordnung 1991, in der die Hersteller verpflichtet wurden, gebrauchte Verpackungen einer Verwertung zuzuführen, die Verfahren von BASF und von VEBA [81]. Die Verfahren hatten zum Ziel, aus Kunststoffen (DSD-Abfällen) wieder Chemikalien bzw. hydrierte Öle herzustellen. Sie wurden im Demonstrationsmaßstab (VEBA 87.000 t/a; BASF 15.000 t/a) betrieben [52, 81]. Die Qualität der Einsatzstoffe ließ hohe Mengen an unerwünschten Polymeren (4% bzw. 8% PVC) zu. Der gebildete Chlorwasserstoff wurde aus den Spaltgasen der Vorbehandlung (80% des eingebrachten Chlors) und den der Hydrierung zugeführten Flüssigprodukten (Bindung von 18% des Chlors im gebildeten Prozesswasser) erreicht. Im Vergleich zu damals beinhalten typische Kunststoffsortierfraktionen heute deutlich weniger PVC, sodass aktuell von einer noch höheren Produktreinheit ausgegangen werden könnte. Die Einsatzstoffe beider Verfahren mussten sortiert (Metallabtrennung) und agglomeriert werden. Beide Verfahren waren damals nicht wirtschaftlich (Kapitel 5.2). Hemmnisse für die Marktfähigkeit der Verfahren waren

- die Abhängigkeit der Wirtschaftlichkeit vom Erdölpreis und
- eine fehlende zeitliche Garantie hinsichtlich der Menge der zu erwartenden Kunststoffströme, sodass eine langfristige Investition in das rohstoffliche Recycling mit sehr großen Risiken behaftet war.

Die rohstoffliche Verwertung von Kunststoffabfällen wurde daraufhin aufgegeben. Versuche, wirtschaftlich zu arbeiten, bestimmten die Rahmenbedingungen, was bedeutete, dass:

- die angenommenen Abfallqualitäten minderwertig sein,
- die Erlöse für das Produkt ausreichend hoch und
- die Technologie zuverlässig sein mussten.

Insbesondere die beiden letzten Kriterien konnten nicht durchgängig gewährleistet werden. Als letztes schloss 2007 SVZ Schwarze Pumpe, wobei der Erdölpreis zu diesem Zeitpunkt bei ca. 60 \$/bbl lag. Die Recyclingquote für das rohstoffliche Recycling sank dadurch von 0,3 Mio. t auf 0,05 Mio. t [54].

Im Ausland, aber auch in Deutschland wurde das Ziel, aus minderwertigem Abfall hochwertiges Benzin und Diesel zu erzeugen, nicht aufgegeben. Insbesondere kleinere Technologiefirmen versuchten Investoren zu finden. Als mögliche Einsatzstoffe wurden oft sehr heterogene Einsatzstoffe unter fragwürdigen Angaben vorgeschlagen. Viele Firmen konnten keinen Erfolg verbuchen und sind nicht mehr auf dem Markt. Energie- und Massenbilanzen wurden selten und oft inkonsistent veröffentlicht, die in das System einzubringende Energiemenge unterschätzt oder Fehler im Umgang mit den zu verarbeitenden Stoffen begangen.

Heute, nach etwa 20 Jahren, erlebt die Depolymerisation von Kunststoffabfällen in der chemischen Industrie eine Renaissance. Durch den oben erläuterten gesellschaftlichen Zwang (Circular Economy, Klimaschutz, Plastik im Meer, Mikroplastik, ...) nimmt das Interesse an rohstofflichen Recyclingverfahren stark zu. Zu den Technologiefirmen mit Investorenkapital gesellen sich klassische Firmen der Chemie- und Kunststoffindustrie wie OMV, BASF, DOW, Shell, BP, INEOS, LyondellBasell, NESTE oder SABIC. Als Geschäftsmodell dient unter anderem die Vermarktung von höherpreisigen Recyclingkunststoffen, die auf Basis des chemischen Recyclings unter Verwendung herkömmlicher Steamcrackerprozesse hergestellt wurden. Pyrolyseöle aus Altkunststoffen sollen dabei aufbereitet oder direkt als Co-Einsatzstoff zu Naphtha dem Steamcracker oder in anderen Schritten der Erdölaufbereitung zugeführt werden. Der Anteil der aus den eingesetzten Altkunststoffen hergestellten Neuprodukte wird über ein Allokationsverfahren ermittelt [33]. Das bedeutet, dass je nach Kundenakzeptanz mit einem Anstieg des chemischen Recyclings zu rechnen ist. Es scheint nur eine Frage der Zeit zu sein, dass zuverlässig bestimmte Mengen und Qualitäten auf diese Weise zu erreichen sind. Folgt man den Angaben der chemischen Industrie, dann sollten das 2030 bereits 0,36 Mio. t pro Jahr sein [44].

Um Technologien offen hinsichtlich deren Zukunftsfähigkeit zu bewerten, muss kritisch unterschieden werden, welche Hindernisse im Einzelnen vorliegen. Oftmals wurden in der Vergangenheit unrealistische Ansätze verfolgt, die zwangsläufig scheitern mussten. Hilfreich ist, wenn Verfahren nach definierten Kriterien begutachtet und bewertet werden können. Daraus lässt sich ableiten, unter welchen Bedingungen ein Verfahren künftig erfolgreich eingesetzt werden kann.

5.1 Grundlagen

5.1.1 Energieaufwand

Die Depolymerisation von Kunststoffen benötigt viel Energie, da die Glasübergangswärme aufgebracht und der Kunststoff erwärmt und gespalten werden muss. Dabei durchlaufen die beteiligten Stoffe mehrere Zustände.

1. Vom Ausgangszustand bis zum reaktionsfähigen Zustand (1 → 2),
2. vom heißen Polymer zum heißen Spaltprodukt (2 → 3) und
3. vom Spaltprodukt zum kalten Produkt (3 → 4).

Bei der Depolymerisation müssen mehrere Teilvorgänge zur energetischen Bilanzierung herangezogen werden. Beim ersten Schritt (Abbildung 10: Zustand 1 → 2) muss der Kunststoff von Raum- auf Betriebstemperatur aufgeheizt werden. Dabei sind die Wärmekapazität und der Glasübergang sowie die benötigte Reaktionstemperatur zu berücksichtigen. Im zweiten Schritt (Zustand 2 → 3) muss die Spaltenergie aufgebracht werden. Dazu ist je nach Produkt eine Energie von über 65 kJ/mol pro Bindungsbruch aufzubringen. Je geringer die Molekülgröße im Produkt, umso mehr Spaltprozesse müssen ablaufen und desto mehr Energie wird für die Reaktion benötigt. Überlagert wird dieser Schritt von Nebenreaktionen, bei denen Energie frei werden kann. Die entstehenden Produkte müssen nach dem Spaltprozess im dritten Schritt (Zustand 3 → 4) abgekühlt werden. Diese Energie fällt, sofern keine Wär-

merückgewinnung oder direkte Weiterverarbeitung möglich ist, als Abwärme an. Wird diese nicht genutzt, kann die Effizienz des reinen Spaltprozesses anhand der Produkte abgeschätzt werden.

Exkurs 1:

Exemplarisch soll die Herstellung von zwei linearen 1-Olefinprodukten unterschiedlicher Kettenlänge bei 350 °C Reaktionstemperatur und 20 °C Produkttemperatur betrachtet werden. Die Energie zum Aufheizen von Polyolefinen auf 350 °C beträgt grob 1.000 kJ/kg. Aus Abbildung 10 wird ersichtlich, dass der gesamte Energiebedarf von Aufheizen und Spalten für ein lineares 1-Olefinprodukt mit 19 Kohlenstoffatomen 1.285 kJ/kg beträgt. Beim Abkühlen werden 1.081 kJ/kg an die Umgebung abgegeben. Die Differenz dieser Energien verbleibt im Produkt. Auf Basis dieser Annahmen ergibt sich eine Energieeffizienz von genutzter Energie (Energie im Produkt) und eingesetzter Energie von ca. 15,9%. Wird zu kleineren Produktmolekülen (10 C-Atome) gespalten, so nimmt der Energiebedarf für die Spaltung zwar zu, da aber beim Abkühlen nur die annähernd gleiche Energiemenge wie bei höhermolekularen Produkten abgeführt wird, erhöht sich die Energieeffizienz auf 27,5%. Bei Gasprodukten muss darüber hinaus die Kondensationswärme nicht abgeführt werden, was zu einem sprunghaften Anstieg der Effizienz bis auf 74,8% bei Propen führt. Um die Energieeffizienz zu erhöhen wäre es nötig, Wärme rückzugewinnen, Produkte mit niedrigerer Molmasse zu erzeugen oder die Reaktionstemperatur, zum Beispiel durch den Einsatz von Katalysatoren, zu senken. Wie im Folgenden jedoch noch gezeigt wird, muss von deutlich größeren Energieverlusten über Abwärme von den Wandungen und Aggregaten ausgegangen werden. Daraus ergibt sich, dass der effizienteste Prozess ohne Abkühlung der Pyrolyseöle und Gase auskommt. Bei gleichem Zielprodukt (Monomere) sollte deshalb das Pyrolyseöl als Zwischenprodukt unmittelbar ohne Abkühlung hydriert und dem Steamcracker zugeführt werden oder es sollten Gase erzeugt und in die Aufbereitung des Steamcrackerprodukts gegeben werden.

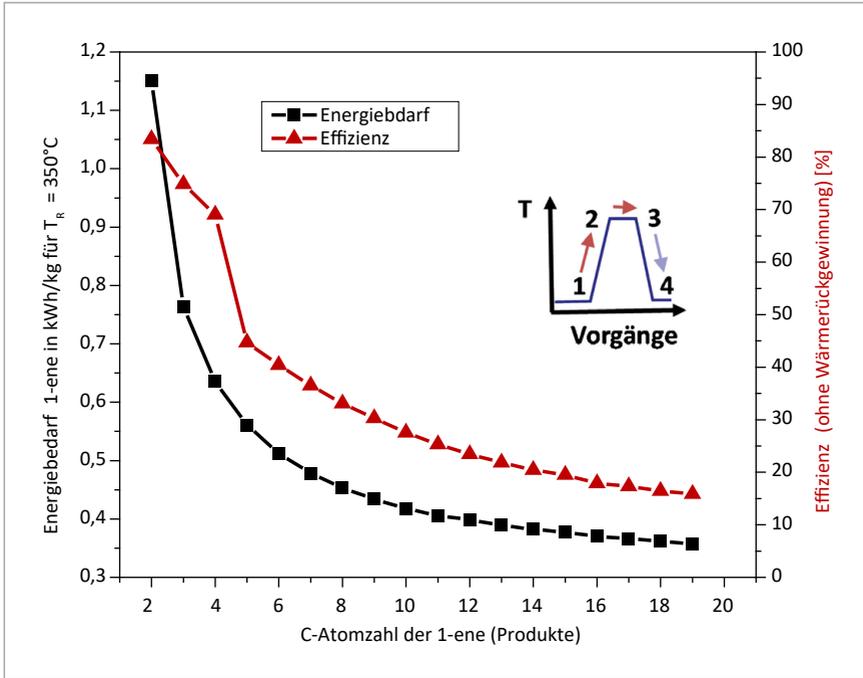


Abbildung 10: Abhängigkeit des minimalen Energiebedarfs zum Aufheizen und Spalten von PE-HD zu linearen 1-Olefinen und die daraus berechnete Energieeffizienz ohne Wärmerückgewinnung aus den Spaltprodukten

5.1.2 Energieeintrag in die Anlage

Die Energie, die für den Gesamtprozess aufzuwenden ist, muss in den Apparat eingebracht werden. Dies kann durch Wärmeübertragung an den Wänden, durch den Eintrag mechanischer Energie oder durch Zugabe oder Rezirkulation heißer Massen (Lurgi-Ruhrgas-Verfahren, LogOil) erfolgen.

Der Energieeintrag muss dabei zum Energiebedarf für den Depolymerisations-Prozess der eingebrachten Menge und Qualität der Einsatzmaterialien passen, um eine optimale Ausbeute zu erhalten. Je höher der Durchsatz in der Anlage ist, desto schwieriger ist es gleichmäßige Reaktionsbedingungen einzustellen. Aufgrund der, auch unter optimalen Reaktionsbedingungen, hohen Viskosität

und mit ca. $0,2 \text{ W}/(\text{m}^2 \text{ K})$ vergleichsweise schlechten Wärmeleitfähigkeit der Polymere, muss darauf geachtet werden, dass im Reaktionsraum eine sehr gute Durchmischung vorliegt, sodass an der Wand keine Überhitzung des Polymers erfolgt, während die Temperatur zum Reaktorinneren hin abfällt [84]. Der schlechte Wärmeübergang kann die Reaktionen hemmen. Entsprechend optimiert muss die Energie in den Reaktionsraum eingebracht werden.

Nimmt man einen Energieaufwand von $2.500 \text{ kJ}/\text{kg}$ und einen Wärmedurchgangskoeffizient von $175 \text{ W}/(\text{m}^2 \text{ K})$ an [85], so wird bei einem Massenstrom von $1 \text{ t}/\text{h}$ und einer mittleren Temperaturdifferenz von $50 \text{ }^\circ\text{C}$ zwischen Wand und Reaktorinhalt ungefähr $79,4 \text{ m}^2$ Wärmeübertragungsfläche benötigt. Dies bedeutet, dass aufgrund der gewünschten niedrigen Temperaturdifferenzen und des Temperaturniveaus bei der Wärmeübertragung über die beheizten Wände nur geringe Wärmemengen übertragen werden können und entsprechend relativ große Wärmeübertragungsflächen notwendig sind. Bei einem Drehrohr mit einem Längen/Durchmesser Verhältnis von 10 und den oben gewählten Randbedingungen (Durchsatz, Wärmedurchgangskoeffizient, Temperaturdifferenz) betrüge das Reaktorvolumen ca. $31,5 \text{ m}^3$ (ca. $15,9 \text{ m}$ Länge und $1,59 \text{ m}$ Durchmesser), was einer Raumzeitausbeute von nur $0,032 \text{ kg}/\text{l h}$ entspräche und u. a. mit höheren Energieverlusten (Abstrahlungsverluste) verbunden ist. Der Prozess muss also insbesondere hinsichtlich einer möglichen Wärmetransportlimitierung überprüft und entsprechend angepasst und ausgelegt werden, um die gewünschte Durchsatzleistung zu erreichen.

5.1.3 Kinetik

Die Depolymerisation von Polyolefinen kann sowohl thermisch als auch katalytisch unter inerten oder hydrierenden Bedingungen erfolgen.

Thermische Spaltung

Die thermische Spaltung beruht im Startschritt generell auf der homolytischen Spaltung einer Bindung, sodass zwei primäre Radikale entstehen. Durch eine Kettenreaktion reagieren die gebildeten Radikale durch die Übertragung eines

Wasserstoffradikals aus der Kette zu einem Alkan. Neugebildete sekundäre oder tertiäre Radikale aus der Polymerkette reagieren unter einer beta-Spaltung in ein olefinisches Bruchstück und ein neues primäres Radikal. Die Wasserstoffübertragungsreaktionen können dabei inter- oder intramolekular ablaufen, wobei unterschiedliche Spaltprodukte gebildet werden. Die Reaktionskette wird beendet, wenn zwei Radikale miteinander intra- oder intermolekular abreagieren [86]. Als Nebenreaktion können die Radikale wieder mit gebildeten Olefinen analog zur Polymerisation reagieren. Die genaue Zersetzung von Kunststoffen hängt speziell von der Stabilisierung der Radikale beziehungsweise der Produkte und damit vom eingesetzten Kunststofftyp ab [87]. Bei der thermischen Depolymerisation werden kunststoffspezifisch folgende Mechanismen unterschieden:

1. Random-chain-scission: Die Kette wird nach und nach vom Ende her aufgebrochen und es entstehen Monomere. Dieser Mechanismus wird bei stabilen Monomereinheiten bevorzugt (PMMA, PTFE, PAN, PS, PIB). Hier können hohe Monomerausbeuten des Ursprungsmaterials gewonnen werden und die Produktverteilung ist eng.
2. End-chain-scission: Durch zufälligen Kettenbruch entstehen Bruchstücke von ungleicher Länge. Die Produktverteilung ist sehr breit (Tabelle 6). Das Monomer wird kaum zurückgewonnen (PE, PP, PS, Polybutadien, Polyisobuten).
3. Chain Stripping: Reaktive Substituenten oder Seitengruppen werden von der Polymerkette abgespalten. Spezielle Produkte wie Chlorwasserstoff aus PVC können gut abgetrennt werden. Das entstandene Polyen unterliegt dann weiteren Reaktionen, wobei auch niedermolekulare Produkte, Aromaten und Koks gebildet werden. Das Monomer wird kaum zurückgebildet (PVC, PAN).
4. Cross-linking: Die Bildung eines Kettennetzwerks durch eine pyrolytische Kondensation erfolgt aus duroplastischen Polymeren bei höherer Temperatur. Als Produkte entstehen Gase und Koks. Monomer wird nicht zurückgebildet.

Bei der thermischen Depolymerisation ist damit mit einem breiten Produktspektrum von Kohlenwasserstoffen (Produktöl) und einer geringen Monomerausbeute zu rechnen. Fremdkunststoffe können das Reaktionsverhalten und damit die Produktausbeute beeinträchtigen.

Polymer	Mechanismus	Monomerausbeute
PE	Random-chain-scission	3 %
PP	Random-chain-scission	0–17 %
PS	Random- und End-chain-scission	42–45 %
PMMA	End-chain-scission	91–98 %
PVC	Chain Stripping	0–0,07 %

Tabelle 6: Mechanismen zur thermischen Zersetzung ausgewählter Kunststoffe und Monomerausbeute nach [87]

Katalytische Spaltung

Für die katalytische Spaltung existieren je nach Temperaturbereich mehrere Mechanismen. Entweder wird eine Kohlenwasserstoffkette protoniert, wobei zwei Bruchstücke (z. B. Olefin und Paraffin) entstehen, oder nach einer Startreaktion wird eine adsorbierte Polymerkette durch Isomerisierung und beta-Spaltung in vorwiegend verzweigte, niedermolekulare Produkte umgewandelt. Die Polymerkette wird dabei Stück für Stück depolymerisiert. Auch Aromaten können durch Naphthen-Dehydrierung und Olefin-Zyklisierung gebildet werden. Charakteristisch für die katalytische Spaltung ist das im Vergleich zur thermischen Spaltung deutlich engere Produktspektrum. Als Hauptprodukte entstehen Propen und Butene, Aromaten und stark verzweigte Produkte. Die Benzinspezifität ist damit hoch. Im Vergleich zur thermischen Spaltung läuft die katalytische Spaltung bei deutlich gemäßigteren Temperaturen ab (siehe auch Exkurs 2) [87, 88].

Im Besonderen ist die Produktverteilung katalysatorabhängig. Saure Zeolithe wie der ZSM5 führen zu viel Gas mit hohem Olefinanteil (Monomere). MCM-Materialien oder FCC-Katalysatoren führen aufgrund der größeren Poren zu höhermolekularen Produkten (Öle). [88 bis 92]. Da die Porengröße der Zeoli-

the im Bereich des Polymerkettenquerschnitts liegt, kann bei kleinen Zeolithkristalliten und der damit verbundenen höheren externen Kristallitoberfläche eine höhere Aktivität beobachtet werden [90, 93]. Auch Lewissäuren wie Ziegler-Natta-Katalysatoren agieren als Katalysatoren für die Umsetzung [94].

Analog dem thermischen Cracken beeinflussen reale Kunststoffabfälle die Abläufe bei der Depolymerisation, was auf eine Vielzahl unterschiedlicher Reaktionen zurückzuführen ist (u. a. [95]). Generell muss festgehalten werden, dass das Produktspektrum beim katalytischen Spalten deutlich enger als bei der thermischen Spaltung ist und die Bildung von Aromaten bevorzugt wird [88, 96].

Ein Problem bei der Verwendung von Katalysatoren ist deren schwierige Abtrennung. Besonders aus der Wachsphase können sie nur aufwändig zurückgewonnen werden [97]. Eine Rückgewinnung kann in Wirbelschichtverfahren oder Verfahren mit geträgerten Katalysatoren [98] ohne Sumpphase erreicht werden. Hinsichtlich der Katalysatordeaktivierung werden in der Literatur oft allgemeine und damit irreführende Aussagen getroffen, die nicht zwingenderweise für die Deaktivierung von Zeolithkatalysatoren bei der Depolymerisation von Polyolefinen gelten müssen. Ein Hauptdeaktivierungsmechanismus beim katalytischen Cracken ist die Verkokung. [96]. Die Regeneration fällt häufig schwer, sodass dauerhaft mit einem Rückgang der Aktivität gerechnet werden muss. Gegenüber schwefel- und chlorhaltigen Komponenten weisen Zeolithe hingegen kein besonders ausgeprägtes Deaktivierungsverhalten auf. Bei realen Kunststoffgemischen sind basische Stickstoffverbindungen (Neutralisation der sauren Zentren) eine weitere Hauptdeaktivierungskomponente [99].

5.1.4 Einfluss der Einsatzstoffe

Betrachtet man den Stand der Technik, so fällt auf, dass viele Ergebnisse mit reinen Kunststoffen erzielt wurden. Der Einfluss von Mischkunststoffen auf das Depolymerisationsverhalten ist vielfältig und komplex, kann anhand der Reaktionsmechanismen (Tabelle 6) nur erahnt werden und führt zu schwer vorhersehbaren Produktqualitäten und ggf. zu Problemen beim Anlagenbetrieb [96].

Für reale Kunststoffabfälle ergibt sich daraus, dass eine Vielzahl von verschiedenen Depolymerisationsmechanismen unter dem Einfluss unterschiedlicher Kunststoffkomponenten stattfindet. Eine verminderte Produktausbeute und eine große Produktbreite, in der sich die Heteroatome wiederfinden, sind die Folge. Die Aufbereitung wird bei verunreinigten Polyolefineinsatzstoffen damit komplexer und auch kostenintensiver, weil Störkomponenten aufwändiger abgetrennt werden müssen [48].

Hinsichtlich Deaktivierung und Koksbildung verursacht die Zugabe von EVA zu PE-LD eine verstärkte Koksbildung [95]. Die Produktverteilung wird durch Zugeben von Störkomponenten wie schwefel- und stickstoffhaltigem PUR (2%), und PA (2%) stark beeinflusst [100]. Liegen Mischungen mit PVC und PET vor, so kommt es zur Bildung von Chlorverbindungen, die schwer aus dem Öl abtrennbar sind [101]. Ähnliches gilt für andere Halogenverbindungen in Mischungen [102]. Demnach sind im Wesentlichen nur Polyolefine, Polystyrol und PMMA geeignet. Andere Kunststoffe und Komponenten führen zu problematischen Stoffen wie Cyaniden (ABS), Formaldehyd (POM), Terephthalsäure (PET), Chlorwasserstoff (PVC, PVDC) oder Ammoniak (PA). Die Nebenprodukte Gas, Abwasser und Koks müssen dementsprechend fachgerecht behandelt und entsorgt werden. Auch die Ausbeute sinkt durch die Beimengungen ungeeigneter Kunststoffe, wie vor allem Duroplasten (u.a [48, 58, 103]).

Bei der Co-Pyrolyse von Polymermischungen (real/synthetisch) wird keine additive Wirkung, sondern eine starke Wechselwirkung beobachtet. Die Pyrolyseprodukte einer Mischung weichen von den Ergebnissen für die Einzelkunststoffen ab [104, 105]. Bei der Verwendung realer Kunststoffabfallströme muss auch mit Metallanteilen (z. B. aus Compositen, Fehlwürfen und Additiven) gerechnet werden. Metallhaltige Komponenten im Einsatzstoff können katalytisch aktiv sein, wodurch zum Beispiel der Aromatenanteil im Produkt erhöht wird [106].

Damit lässt sich klar folgern, dass möglichst reine PE- und PP-Mischungen zu einer guten Pyrolyseölqualität führen. Verunreinigungen können zu Heteroatomen (u. a. N, O, S, Cl, S) im Produktöl führen, die eine Aufbereitung zu hochqualitativen Einsatzstoffen für die chemische Industrie erschweren. Die

Produktöle weisen einen hohen Olefingehalt auf, der zu Verkokung in den Anlagen führt. Um die Einsatzqualität zu verbessern, sodass größere Mengen in herkömmliche Prozesse eingeschleust werden können, müssen die Heteroatome entfernt und der Olefingehalt gesenkt werden. Dazu ist der übliche Weg die Hydrierung (Hydrotreating). Für den Betrieb der Depolymerisationsanlagen muss die Bildung von Säuren, die zu Korrosion führen, und von Stoffen (z. B. Terephthalsäure aus PET), die sublimieren und damit Rohrleitungen verstopfen können, beachtet werden.

Dem Optimismus vieler wissenschaftlicher Veröffentlichungen, die sich nur mit reinen Kunststoffen für die Pyrolyse von Polyolefinen beschäftigen, kann damit nur bedingt zugestimmt werden. Ein entsprechendes Produktdesign bei Kunststoffprodukten sowie ein gutes Sammel- und Sortiersystem können helfen, dass der möglichst niedrige Gehalt an Störstoffen im Einsatzmaterial zu weniger Problemen beim Betrieb der Anlagen und zu einer guten Pyrolyseölqualität mit guten Vermarktungschancen führt.

Exkurs 2

Um die in der Literatur getroffenen Aussagen zu validieren, wurden eigene Versuche im Labor durchgeführt. Da in der Literatur die unterschiedlichen Depolymerisationsprozesse leider kaum bei vergleichbaren Bedingungen durchgeführt wurden, kann damit eine vergleichende Aussage getroffen werden. Konkret wurden im Rahmen der Studie deshalb Versuche zur Verölung in einem Batch-Rührkesselreaktor und zur Pyrolyse in einem Semibatch-Drehrohrreaktor bei gleichen Bedingungen (Standard: Temperatur 390 °C, Inputmaterial PE-HD mit und ohne Verunreinigungen, Katalysatorauswahl MFI Modul 240) durchgeführt, damit eine Aussage über Depolymerisationsgeschwindigkeiten und Produkteverteilung möglich ist. Darüber hinaus sollte die Wirksamkeit von Katalysatoren und ihr Deaktivierungsverhalten bei realen Kunststoffmischungen getestet werden, sodass eine Übertragung in den technischen Betrieb erfolgen kann. Als Katalysatoren wurden unterschiedliche Zeolithe mit unterschiedlichen Moduli (MFI 26, 60, 90, 110, 240 und HY 6, 25) in verschiedenen Dosiermengen verwendet. Als Einsatzstoff wurde das im Vergleich zu PP schwerer spaltbare PE-HD verwendet.

Versuchsdurchführung Verölung

Zur Verölung im Rührkesselreaktor wurde ein Autoklav mit 2 l Volumen gewählt. Der Reaktor wurde mit 300 g Polyethylen (PE-HD) und, je nach Versuch, mit 3 g Katalysator (Pulver) ohne Startöl gefüllt. Das Gemisch wurde unter inerten Bedingungen und 1 bar auf Reaktionstemperatur erhitzt. Nach dem Erreichen eines quasistationären Zustands, der durch eine konstante Temperatur und eine konstant anfallende Produktmenge charakterisiert ist, sowie der Probennahme wurde die Mischung auf einen neuen Sollwert zwischen 310 °C und 420 °C erhitzt. Die verdampften Produkte wurden in einer Kühlfalle und einer Gasfalle gesammelt. Zur Identifizierung der Produkte wurden alle Proben gaschromatographisch analysiert. Zur Bestimmung der Gesamtaktivität der Verölung wurde die Produktverteilung berücksichtigt. Die Aktivität wurde deshalb durch die Anzahl der Spaltreaktionen beziehungsweise der Stoffmenge der anfallenden Produkte (Crackrate in nmol/s) bestimmt.

Versuchsdurchführung Pyrolyse

Die Pyrolyse wurde in einem diskontinuierlichen Drehrohrofenreaktor mit einem Volumen von 2,3 Litern durchgeführt. 35 g Kunststoff (PE-HD) wurden unter inerten Bedingungen bei Reaktionstemperaturen zwischen 390 °C und 500 °C zugegeben. Als Katalysator wurden die gleichen Typen wie im Rührkesselreaktor verwendet. Für die Deaktivierungsversuche wurden jedoch auf Träger aufgebrachte Katalysatoren verwendet, da die Katalysatoren wieder vom Koks abgetrennt werden sollten und erst durch die Trägerung ein sinnvoller Einsatz in einer technischen Pyrolyse möglich wird. Die Pyrolysegase wurden durch einen Inertgasstrom von 200 ml/min (Umgebungsbedingungen) verdrängt. Die Verweilzeitverteilung des entwickelten Produktgases kann mit dem Verhalten eines kontinuierlichen Rührkesselreaktors verglichen werden. Die flüchtigen Produkte wurden in einer Kühlfalle bei 20 °C kondensiert, während Gase durch einen Coriolis-Massendurchflussmesser nachgewiesen wurden. Die Zusammensetzung des Öls und des Gases wurde durch Gaschromatographie analysiert.

Ergebnisse Verölung

Abbildung 11 zeigt die Spaltrate (Produktstrom in mol pro Sekunde) in Abhängigkeit von der Temperatur für verschiedene Zeolithproben und für das reine thermische Cracken. Alle Proben weisen höhere, exponentiell ansteigende Crackraten bei ansteigenden Temperaturen auf. Wie weit die Verläufe nach links, zu niedrigeren Temperaturen, verschoben sind, hängt stark von der Crackaktivität des Katalysators ab. Um die Aktivität verschiedener Experimente zu vergleichen, wurde die Temperatur für eine gegebene Crackrate interpoliert und bestimmt. Um eine Crackrate von 20 nmol pro Sekunde zu erreichen, benötigt das thermische Cracken eine Temperatur von 410 °C. Der HY-Zeolith mit einem Modul von 6 (HY 6) erreicht dieselbe Crackrate bereits bei niedrigerer Temperatur, gefolgt von einem kommerziellen FCC-Katalysator (nicht gezeigt) und einem HY-Zeolith mit einem Modul von 25 (HY 25). Die niedrigsten Temperaturen, um eine Crackrate von 20 nmol pro Sekunde Produkt und damit die höchste Aktivität zu erhalten, wurden für Zeolithe vom MFI-Typ beobachtet. Die Aktivität dieser Katalysatoren hängt stark von der Kristallitgröße und damit der externen Kristallitoberfläche ab. Durch Zugabe größerer Katalysatormengen kann die eingesetzte Kristallitoberfläche ebenfalls gesteigert werden [107]. Während bei den MFI-Zeolithen keine signifikante Deaktivierung beobachtet werden konnte, muss bei den Y-Zeolithen und dem FCC-Katalysator aufgrund der niedrigen Aktivität von einer starken Deaktivierung ausgegangen werden.

Bei der Bestimmung der Produktverteilung wurde festgestellt, dass thermisches Cracken vorwiegend zu linearen Olefinen und Paraffinen im Öl führt. Die MFI-Katalysatoren produzieren hauptsächlich Öle mit einer hohen Menge an verzweigten Olefin- und Paraffinisomeren, aber auch einer höheren Gasfraktion, die Propen und Butene enthält. Das Hauptprodukt für die HY-Zeolithe lag im Bereich der verzweigten C_6 - C_8 -Kohlenwasserstoffe. Die Ergebnisse der Produktverteilung entsprechen den Erfahrungen im FCC-Prozess. Der Einsatz von MFI-Zeolithen scheint für die Verölung besonders geeignet zu sein.

Bei Zugabe von Störkomponenten zeigt sich jedoch eine stark verminderte Aktivität aller Katalysatoren (Abbildung 12). Bei Zusatz von 1% Poly-

amid (PA) sinkt die Spaltrate für katalytische Verölungen sogar unter die rein thermisch verölten PE-HD-Probe. Das bedeutet, dass Polyamid als basischer Kunststoff die sauren Zentren der externen Kristallitoberfläche deaktiviert. Polyamid hat aber auch auf die rein thermische Verölung einen Einfluss, sodass die Zersetzungstemperatur für eine bestimmte Produktbildung noch weiter zu höheren Temperaturen hin verschoben wird. Das ist darauf zurückzuführen, dass Stickstoff im Polyamid als Radikalfänger fungiert [74]. Zusätzlich wurde eine Veränderung der Produktqualität weg von Ölen hin zu wachsartigen Substanzen beobachtet. Auch eine verstärkte Repolymerisation konnte bei den Produktölen beobachtet werden. Das bedeutet, dass der Einsatz von Katalysatoren bei der Verölung von realen Kunststoffgemischen, bei denen auch Verunreinigungen durch Polyamid zu erwarten sind, kaum vorteilhaft ist. Eine Kompensation der Deaktivierung durch eine erhöhte Katalysatormenge würde zu Mehrkosten und zu mehr Feststoff im Sumpfwachs führen.

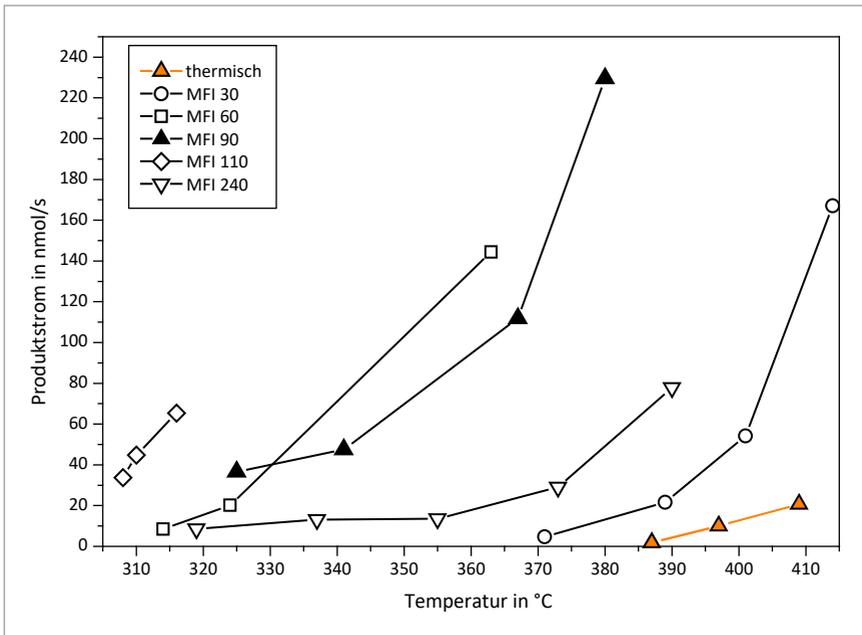


Abbildung 11: Thermische und katalytische Verölung mit unterschiedlichen Katalysatoren bei 1 % Katalysatorzugabe

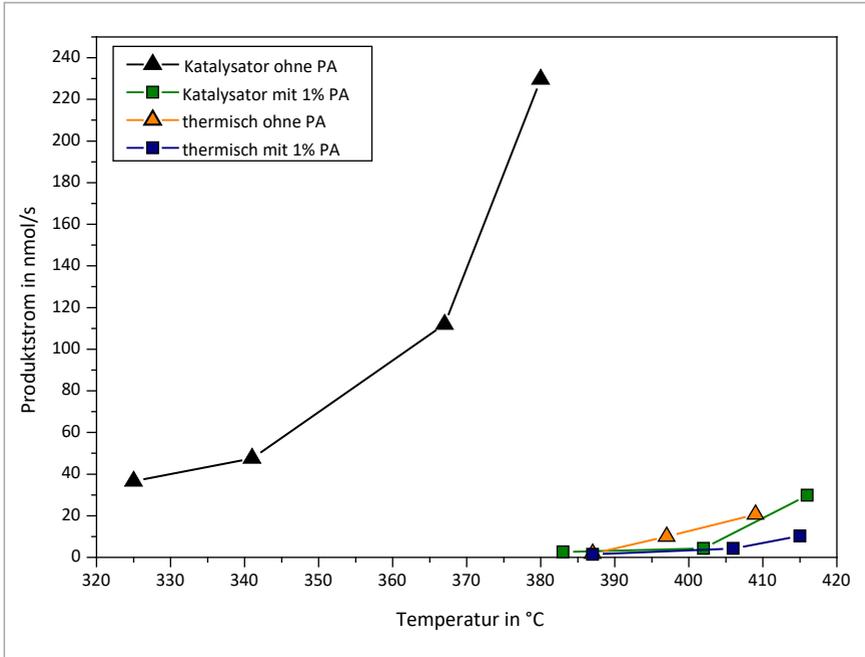


Abbildung 12: Thermische und katalytische Verölung mit unterschiedlichen Katalysatoren bei 1 % Katalysatorzugabe mit und ohne PA 6-Verunreinigungen von 1 %

Ergebnisse Pyrolyse

Auch bei der Pyrolyse zeigen sich ähnliche Effekte wie bei der Verölung. Die Katalysatoren, die bei der Verölung von reinem PE-HD die beste Wirkung zeigen, haben auch bei der Pyrolyse die höchste Aktivität. Auch die Störkomponenten wie Polyamid lassen die Aktivität unter die der thermisch pyrolysierten reinen PE-HD-Probe fallen. Dies zeigt sich in Abbildung 13 dadurch, dass zum einen die Ausbeute für diese Proben am geringsten ist und zum anderen, dass die Reaktion erst bei späteren und damit höheren Reaktionstemperaturen stattfindet. Polyamid beeinflusst hier ebenfalls nicht nur die Ausbeute und Deaktivierung beim katalytischen Spalten, sondern auch die Ausbeute für die thermische Spaltung. Dies kann auf die radikalfangende Eigenschaft des Polyamids zurückgeführt werden [74]. PVC und PET haben in geringerem Maße ebenfalls einen negativen Einfluss (Abbildung 14).

Es kann davon ausgegangen werden, dass durch PET und PVC lediglich eine verstärkte Verkokung der externen Kristallitoberfläche erfolgt. Auffallend ist jedoch, dass die innere Aktivität in den Mikroporen der MFI-Katalysatoren erhalten bleibt, sodass thermisch gespaltene Polymere im Inneren zu den gleichen Produkten mit den gleichen Ausbeuten zu Lasten der Ölausbeute gespalten werden. Die Deaktivierung kann desweiteren durch die Zugabe von mehr Katalysator kompensiert werden. Auch eine Regeneration der gebrauchten Katalysatoren erscheint möglich, sodass für die Pyrolyse ein Einsatz von Katalysatoren dann sinnvoll erscheint, wenn Gase, also hohe Monomerausbeuten, das Zielprodukt darstellen [107].

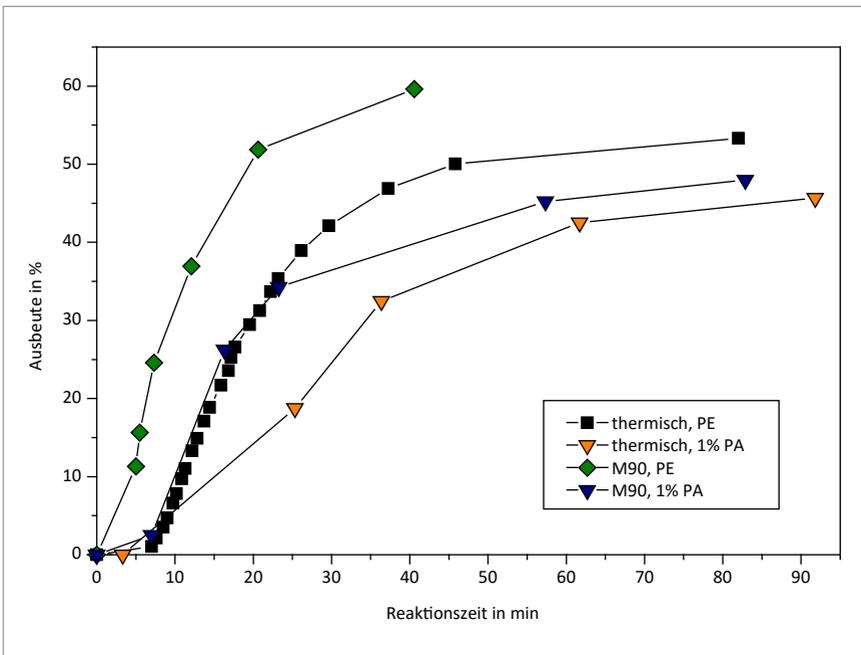


Abbildung 13: Einfluss von 1 % PA 6 auf die Ausbeute für die thermische und katalytische Pyrolyse (1 % Katalysator) im Drehrohrreaktor bei 500 °C

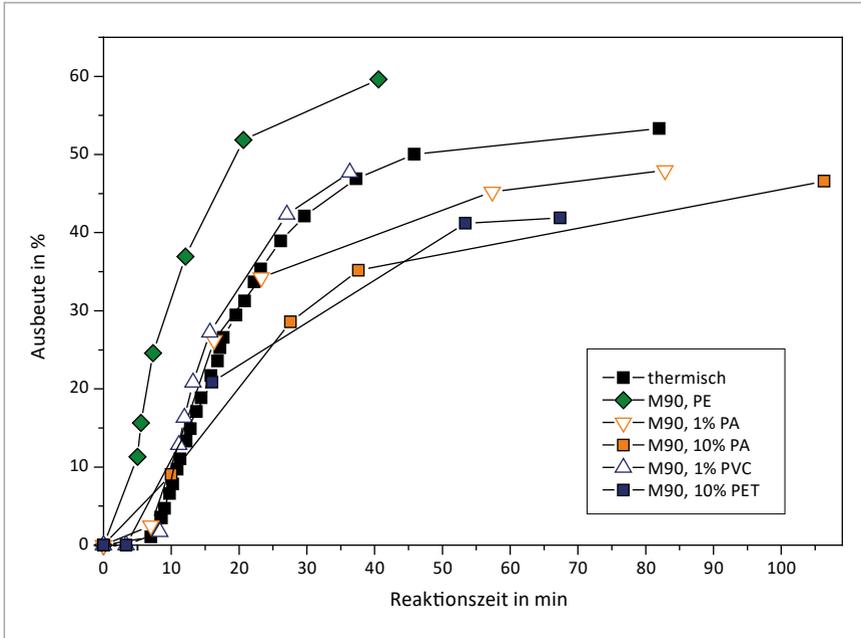


Abbildung 14: Ausbeute für die katalytische Pyrolyse im Drehrohrreaktor bei 500 °C, 1 % Katalysator bei verschiedenen Zugaben von Störkomponenten

Vergleich Verölung und Pyrolyse

Im Gegensatz zur katalytischen Verölung im Rührkesselreaktor ist bei der katalytischen Pyrolyse im Drehrohrreaktor die Gasmenge im Pyrolyseprodukt deutlich höher (Abbildung 15). Dies verwundert, weil bewusst Wert auf gleiche Versuchsbedingungen (Temperatur, Katalysortyp und Verhältnis von Katalysator zu Kunststoff) gelegt wurde. Das unterschiedliche Verhalten muss damit dem Verhalten im jeweiligen Reaktortyp zugeschrieben werden. Der Reaktortyp und die Wechselwirkungen mit dem Katalysator haben einen Einfluss auf die Produktverteilung und -aktivität. Es kann vermutet werden, dass ein Transporteffekt der niedermolekularen Olefine vorliegt. Bei der Verölung können gebildete Olefine nur langsam an die Öl-Gas-Phasengrenzfläche gelangen, sodass sie als Gas entweichen. Insbesondere die Konzentration der leichten Moleküle ist bei der Verölung höher als bei der Pyrolyse, wo kürzere

Transportwege und eine deutlich höhere Phasengrenzfläche existieren. Damit kann es bei der Verölung verstärkt zur Repolymerisation kommen, während bei der Pyrolyse die Olefine schnell in die Gasphase entweichen können und dem System aus De- und Repolymerisation entzogen werden. Hinsichtlich der Produktverteilung zeigt die katalytische Pyrolyse im Vergleich zur katalytischen Verölung damit auch signifikante Unterschiede. So ist die Produktverteilung deutlich zu Propen und Butenen verschoben, was einer echten Depolymerisation zu Monomeren nahekommt. Bei der Verölung hingegen liegt eine breite Produktverteilung mit weniger Gasen vor.

Aus den Ergebnissen der Laboruntersuchungen lassen sich folgende Schlussfolgerungen ziehen:

1. Katalysatoren haben einen Einfluss auf die Depolymerisation von Polyolefinen.
2. Bei der Pyrolyse entstehen mehr Gase als bei der Verölung. Die Gase enthalten bei der Pyrolyse – mit entsprechenden Katalysatoren – höhere Mengen an Propen und Butenen, die als Monomer für chemische Prozesse betrachtet werden können.
3. Polyamid, PET und PVC führen zur starken Verkokung und sind damit Katalysatorgifte.
4. Polyamid ist ein Radikalfänger und hemmt die thermische Zersetzung massiv.
5. Bei der Pyrolyse kann mit erhöhtem Katalysatoreinsatz der Deaktivierung durch Polyamid entgegengewirkt werden, zumal der Katalysator im Gegensatz zur Verölung zurückgewonnen und regeneriert werden kann.
6. Die Produkte der katalytischen Pyrolyse weisen auch mit deaktivierenden Stoffen einen hohen Anteil an als Monomer verwendbaren Stoffen (Propen, Butene) auf.
7. Polyamid, PET und PVC und andere stark koks bildende Komponenten sollten möglichst nicht im Einsatzstoff enthalten sein.

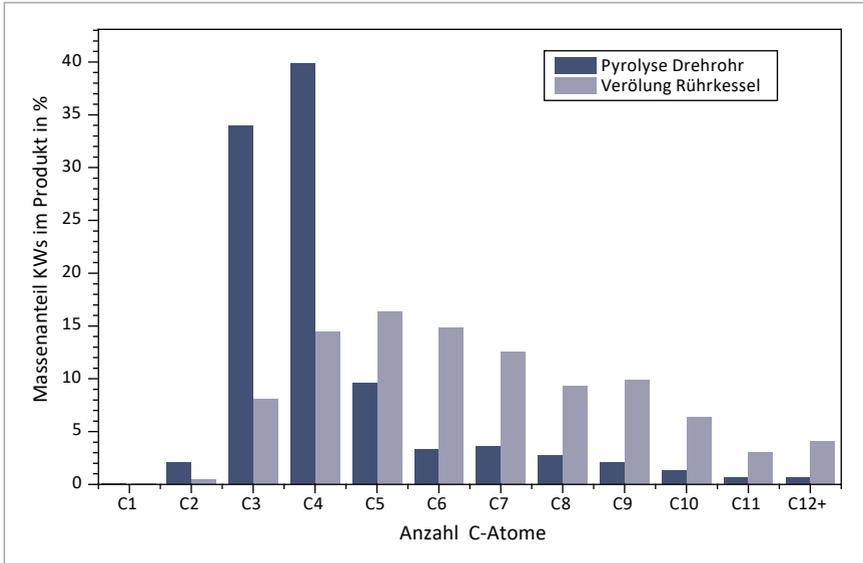


Abbildung 15: Produktverteilung für eine katalytische Verölung und Pyrolyse bei gleichen Bedingungen (390 °C, 1 % Pulverkatalysator MFI M240, PE-HD); Olefinanteil ca. 83 %

5.2 Beschreibung der Depolymerisationstechnologien

Wie zuvor bereits erwähnt wurden unzählige Verfahren zur rohstofflichen Nutzung von Kunststoffabfällen entwickelt (u. a. [49, 81, 83, 96, 97, 103, 108 bis 110]) und zum Teil betrieben. Grundsätzlich gab es jedoch wirtschaftliche, aber auch sehr viele technologische Hindernisse. Es scheint ein Widerspruch zwischen der Herstellung von Ölen mit guter Qualität, die im Labor erzeugt werden können, und realen Ölen aus Technikums- oder Industrieanlagen zu bestehen. Ein wesentlicher Aspekt, der hier häufig übersehen wurde, ist die Diskrepanz in der Qualität der Einsatzstoffe. Diese bestehen im Labormaßstab häufig aus reinen Polymeren und weniger aus Kunststoffabfallmischungen. Anlagen im Pilot- oder Industriemaßstab hingegen müssen auf reale Kunststoffabfälle zurückgreifen und sich der oben geschilderten Problematik der Verunreinigungseinflüsse stellen.

Werden auch dort reine Kunststoffe zur Depolymerisation verwendet, dann werden ebenfalls Öle von guter Qualität wie im Labor gewonnen. Je reiner die eingesetzten Kunststoffe, desto bessere Produktausbeuten und Reinheiten sind dann auch im technischen Betrieb zu erwarten. Viele Technologieanbieter geben deshalb auch Spezifikationen für den Eingangsstoff heraus, die eine hohe Reinheit hinsichtlich der polyolefinischen Wunschfraktion fordern. In der Regel werden Polyolefinanteile größer 90 % gefordert oder gewünscht. Das bedeutet, dass die Einsatzstoffe sortiert und häufig aufbereitet sein müssen. Eine Verwendung völlig unsortierter Kunststoffabfälle wird manchmal propagiert, muss aber kritisch hinsichtlich Produktausbeute und Qualität gesehen werden. Zur Klärung der Grenzen sollte eine ökologische und ökonomische Gesamtbetrachtung des Systems von der Abfallsammlung bis zur Verwendung und Entsorgung aller anfallenden Produkte durchgeführt werden.

5.2.1 Vorgehensweise

Zur technologischen Beurteilung können Verfahren der Depolymerisation von Polyolefinen vereinfacht in zwei Klassen eingeteilt werden. Das erste, die Verölung, ist die thermische oder katalytische Zersetzung in einem Rührkesselreaktor oder einem vergleichbaren System, bei der die Reaktionsmischung umgewälzt wird. Die zweite Technologie ist die klassische Pyrolyse, bei der der Kunststoffabfall mit oder ohne Katalysator in einem Drehrohrofen, Schneckenreaktor oder Fließbettreaktor umgesetzt wird. Darüber hinaus wurden alternative Verfahren wie die hydrothermale katalytische Verölung und das Hydrocracken (VEBA) entwickelt, die grob zur Verölung gezählt werden können. Bei der hydrothermalen Verflüssigung entsteht eine Vielzahl von Substanzen, die sich in einer wässrigen und einer öligen Flüssigphase verteilen. Es muss also zusätzlich ein Wasseranteil aufbereitet werden [49]. Während des Hydrocrackprozesses findet parallel zu den Crackreaktionen eine Hydrierung der Produkte statt, der den späteren Raffinationsaufwand verringert [46].

Im Folgenden soll ein Versuch unternommen werden, die unterschiedlichen Technologien zusammenzufassen und zu bewerten. Eine abschließende Klärung ist hier nicht möglich, da für viele Anbieter keine verlässlichen Daten

vorliegen. Darüber hinaus können aufgrund der großen Vielzahl nicht alle Anbieter erfasst werden. Derzeit ist die Entwicklung von Depolymerisationstechnologien sehr dynamisch, weil von Chemie- und Technologiefirmen Partnerschaften eingegangen und sehr große Anstrengungen zur Markteinführung unternommen werden. Der aktuelle Stand kann damit nur schlecht erfasst werden, insbesondere, weil die Geheimhaltung eine objektive Beurteilung der Datenlage und -qualität, sofern überhaupt veröffentlicht, unmöglich macht.

Die betrachteten Verfahren wurden deshalb dann für die Studie ausgewählt, wenn eines der folgenden Kriterien erfüllt war:

- Verfahren, über die Informationen erhältlich sind und die in größerem Maßstab realisiert wurden. Dabei wurde auch die Datenqualität berücksichtigt. Sie reicht dabei von einer sehr transparenten Datenlage mit Massen- und Energiebilanzen bis hin zu Anbieterangaben.
- Verfahren, die in Zusammenarbeit mit einer Chemiefirma bzw. einem Raffineriebetreiber entwickelt wurden. Bei letzteren wird unterstellt, dass die Investitionen der Großindustrie auf einem eigenen, hausinternen Screening- und Bewertungsverfahren aller verfügbaren Technologien beruhen und dass auf Grund der Investitionsbereitschaft valide, aber vertrauliche Informationen zugrunde liegen.

Im Folgenden sollen die einzelnen Verfahren kurz skizziert werden. Ausführlichere Beschreibungen finden sich in der Literatur. In Tabelle 7 (Verölungsverfahren) und 8 (Pyrolysen) sind diese Verfahren aufgelistet, wobei versucht wurde, Kennzahlen zu finden. Solche sind die Kapazität hinsichtlich der Einsatzstoffe, die Öl- beziehungsweise Produktausbeuten und der produktspezifische Energieeinsatz, der sich aus dem Verhältnis der eingesetzten Energie und der Masse an verwertbaren Produkten (Produktöle) ergibt.

5.2.2 Beschreibung der Verölungsverfahren

Bei der Verölung wird der Recyclingkunststoff zum Schmelzen und dann auf Cracktemperatur gebracht, wodurch thermisches und/oder katalytisches Cra-

cken auftritt. Manche Verfahren verwenden zugesetztes Öl dauerhaft (VEBA VCC, OMV) oder nur zum Anfahren der Anlage (LOGOIL, CARBOLIQ), wobei das verwendete Öl selbst aus der Verölung stammen kann. Das zugegebene Öl verringert zum einen die Viskosität des Reaktionsgemisches, zum anderen verbessert es den Wärmetransport insbesondere dann, wenn das Öl mit hoher Geschwindigkeit über wärmeübertragende Flächen geführt wird. Durch den Energieeinsatz einer Pumpe, die als Turbine bezeichnet wird, kann nach Angaben des Technologieentwicklers so viel Energie in das Ölumlaufsystem eingebracht werden, dass es komplett ohne externe Heizung auskommen kann, wie zum Beispiel bei der CARBOLIQ GmbH (RECENSO). Die sogenannte tribochemische Verölung findet dabei vor allem an dieser sogenannten Turbine statt, wo lokal begrenzt die gesamte Energie über Energiespitzen auf das Polymer einwirkt.

Die Depolymerisation findet grundsätzlich in der flüssigen Phase statt, wobei Dämpfe über Kopf abgezogen werden. In derartigen Reaktoren wird die Produktverteilung aufgrund des thermodynamischen Gleichgewichts von Druck und Temperatur beeinflusst. Je nach Siedepunkt der Komponenten und Löslichkeit in der flüssigen Phase werden die Produkte freigesetzt. Durch den Einsatz unterschiedlicher Kunststoffkomponenten und deren unterschiedlicher Depolymerisationsgeschwindigkeit kann es zu einer Akkumulation einzelner Kunststoffsorten kommen. Zum Beispiel kann PP schneller als PE-HD abregagieren, weshalb PE-HD im Reaktor angereichert wird. Bei der Verwendung schwer depolymerisierbarer Komponenten wie Polyamid 6 (Depolymerisation bei 350–475 °C kann dies praktisch zum Erliegen des Prozesses führen, wenn nicht eine bestimmte Menge Sumpfprodukt (Wachs) ständig ausgeschleust wird. Auch im Sumpfprodukt befinden sich feste Rückstände wie gebildeter Koks, feste Kunststoffbestandteile (z. B. Füllstoffe, Aluminiumflakes) und gegebenenfalls Katalysatoren. Die Menge des Wachsaustrags und damit einhergehende Ausbeuteverluste sind damit stark vom Einsatzstoff abhängig. Die Ausbeute dieser Fraktion beträgt zirka 5–10 % [47]. Ihre Verwertung muss kritisch überprüft werden, da auch Schwermetalle und Koksvorprodukte (PAK) in dieser Phase akkumulieren. Weitere Produkte sind die Hauptprodukte Öl und Gas. Letzteres wird häufig thermisch zur Beheizung der Anlage verwendet, wobei die Abgasgrenzwerte eingehalten werden müssen.

Das Hauptprodukt Öl fällt je nach Reinheitsgrad der Einsatzstoffe mit typischen Ausbeuten von 60–90 % an. Dabei werden ca. 10 % energetisch in der Anlage genutzt [47, 81]. Da reale Kunststoffabfälle alle möglichen Stoffe (insbesondere Verbindungen mit Heteroatomen) enthalten und diese in das Produkt übergehen, muss für die Verwendung des Öls ein Reinigungsschritt eingeführt werden. Ohne diesen ist mit schwerwiegenden Folgen wie Korrosion, Freisetzung von Giftstoffen und Schädigung der Downstream-Prozesse zu rechnen. Typischerweise muss das Produktöl für den Einsatz einem Hydrotreatment unterzogen werden, damit die geforderte Reinheit für den Einsatz in der chemischen Industrie oder als Kraftstoff erreicht wird. Im Hydrotreatment werden Stickstoff-, Sauerstoff- und Schwefelverbindungen abgetrennt. Es kann auch durch eine hydrierende Spaltung (VEBA) oder die katalytische hydrothermale Umsetzung erfolgen. Alternativ zur Hydrierung von Olefinen und Komponenten mit Heteroatomen können Pyrolyseöle in einer Raffinerie dem Rohöl untergemischt werden, soweit die Eingangsspezifikation des Gemischs erfüllt wird. Die Olefine und Heterokomponenten werden dann in raffinerietypischen Stufen, wie dem Hydrotreater, zusammen mit den Erdölkomponenten hydriert. Um den Gehalt an Chlor im Produkt zu reduzieren, wird bei vielen Verfahren eine Vorpyrolyse mit gleichzeitiger Trocknung und Chlorwasserstoffabscheidung oder eine Zugabe von basischen Materialien wie Kalziumhydroxid vorgenommen, wobei Chlor als Kalziumchlorid über die Sumpffphase ausgeschleust wird. Die einzelnen Verfahren sollen im Folgenden näher beschrieben werden. Untersuchungen zur LogOil-Technologie sind weiter unten aufgeführt.

BASF-Verfahren

Die BASF entwickelte in den 90er Jahren ein mehrstufiges Verfahren für das rohstoffliche Recycling von 15.000 t pro Jahr DSD-Kunststoffabfällen. Für die Aufbereitung wurde das Eingangsmaterial zerkleinert, von Metallen gereinigt und zur besseren Dosierung agglomeriert. Dieses Agglomerat wurde in einem Rührkessel mit Ölumlauflauf bei 250–380 °C aufgeschmolzen, wobei Chlorwasserstoffe abgetrennt und als Salzsäure zurückgewonnen wurden. Anschließend erfolgte die Pyrolyse bei Temperaturen unter 480 °C. Als Produkte entstanden Gas (20–30 %), Öl (60–70 %) und mineralische Rückstände sowie Koks. Der Energiebedarf zur Herstellung der Öle war 1,5 kWh/kg. Da bei diesem Ver-

fahren die Aromatenausbeute mit 26,2 % angegeben [52] und bei deren Bildung Energie frei wird, kann der spezifische Energiebedarf von zirka 2,0 kWh/kg über die Annahme, dass der entstandene Wasserstoff eine Hydrierung der Olefine bewirkt, abgeschätzt werden. Die BASF bot an, eine Anlage mit einer Kapazität von 300.000 t pro Jahr zu errichten. Der Bau kam nicht zustande, weil die geforderten gate fees von 160 €/t (300 kt Anlage) bzw. 250 €/t (150 kt Anlage) nicht konkurrenzfähig waren und keine Rohstoffgarantie (Verfügbarkeit) gegeben werden konnte [81]. Für das Verfahren sind detaillierte Bilanzdaten verfügbar. In einer LCA nach der Warenkorbmethode wurde ein positiver ökologischer Nutzen hinsichtlich Treibhausgasen ausgewiesen [52]. Das Verfahren existiert heute nicht mehr.

VEBA VCC

Parallel zur BASF entwickelte VEBA einen mehrstufigen Prozess für 80.000 t pro Jahr DSD-Kunststoffabfällen, bei dem der vorher agglomerierte Kunststoff in einem Depolymerisationreaktor mit Ölumlauflauf bei 350–400 °C aufgeschmolzen und Chlorwasserstoff abgetrennt wird. Das Kopfprodukt der Depolymerisation wird zum Teil kondensiert, wobei das Kondensat noch 18 % des eingebrachten Chlors enthält. Die chlorentfrachteten Öle und Gase aus der Depolymerisation werden mit dem Flüssigprodukt der Depolymerisation wieder gemischt und in der Flüssigphase in einer Blasensäule bei 100 bar und 400–450 °C hydriert. Der gebildete Chlorwasserstoff wird durch das entstehende Wasser ausgetragen. Das Öl wird vom Hydrierrückstand, der schwere Kohlenwasserstoffe, Asche, Metalle und inerte Salze enthält, getrennt. Verwendung fand der Rückstand von 2 %, mit Kohle eingemischt, in der Koksherstellung. Das Öl wurde in einem Rieseltreibeckreaktor weiter hydriert. Als Katalysator wurden Ni/Mo und Co/Mo auf Al_2O_3 -Träger verwendet [46]. Nach einer Destillation fällt als Produkt ein hochwertiges, gesättigtes Öl an. Leichte Crackprodukte gelangen in das Abgas, das, von Heteroatomen befreit, verbrannt wird [52, 81]. Das Verfahren wurde sehr ausführlich in einer LCA bilanziert und beschrieben und weist nach der Warenkorbmethode einen positiven ökologischen Nutzen hinsichtlich Treibhausgasen auf [52]. VEBA kalkulierte für einen Betrieb der Anlage für eine gate fee von 250 €/t DSD-Abfall bei einer Kapazität von 80.000 t/a. Die Bestrebungen wurden jedoch eingestellt.

	Kapazität und Einsatzstoffe	Hauptprodukt	Ausbeute Öle in Ma.%	Energiebedarf in kWh/kg	Datenqualität
BASF-Verfahren [52]	15.000 t/a DSD sortiert, agglomeriert 0,067 kWh Wasserstoff	Naphtha Aromaten	44,7 26,2	1,5 (2,0)	++
VEBA VCC [52]	80.000 t/a DSD sortiert, agglomeriert; 1,14 kWh H2/tÖl	Naphtha Benzin gesättigt	54,4 23,3 77,7	2,1 (davon 1,1 H2)	++
OMV [111]	800 t/a PE, PP, PS 16.000 t/a geplant	Rohöl	ca. 80 (1 l/kg)		+
CARBOLIQ (RECENSO) [49, 50, 112]	0,5 t/h EBS sortiert aus schwarzer Tonne <20 mm	Öle	40–53	–	0
Plastic Energy (SABIC) [97]	0,4 t/h vorwiegend PE, PP, PS	Öle	ca. 80 (1 l/kg)	–	0
Syntrol/PlastOil [49, 97]	5000 t/a , gereinigte sortierte vorwiegend PE,PP-Abfälle	Öle	75–90	2,2 (g) 83 % Energieeffizienz	0
Licella [113]	20.000 t/a gemischte Kunststoffe PE, PP, PS und PET	gesättigte Öle	80–90	2,87	0
Nexus Fuels LLC (Shell) [48, 114]	inkonsistente Datenlage 2 t/d	leichte Öle	72–79 (1,00–1,27 l/kg)	0,2–0,4 (g) EROEI 30–60	–
PARAK [81, 115]	Neuware und Versuche mit DSD-Folien 20.000 t/a	Wachse/Paraffine	50	–	–

* LogOil-Technologie in Kapitel 6

Tabelle 7: Verfahrensübersicht; geschätzte Angaben sind mit (g) gekennzeichnet. Die Datenqualität wurde mit ++ (gesichert), + (plausibel), 0 (schwer bewertbar, weil Technologievertriebsangaben) und – (inkonsistent) gekennzeichnet

OMV-ReOil

Der ReOil-Prozess von OMV beinhaltet einen Extruder, in dem die Kunststoffe aufgeschmolzen und anschließend mit einem Kreislauföl vermischt werden. Die Mischung wird in einem Rohrreaktor auf 450 °C erhitzt und gespalten. Die Produkte werden abdestilliert und das Sumpfol wird wieder in den Kreislauf geführt. Als Hauptprodukt entsteht ein synthetisches Rohöl, das in der Erdöldestillation dem Rohöl zugemischt wird. Enthaltene Schadkomponenten werden durch den um ein Vielfaches höheren Erdölstrom verdünnt. Die Aufarbeitung findet dann in den herkömmlichen Raffinerieeinheiten statt. Es entstehen auch geringe Mengen an Gas und Koks [108]. Ein Meilenstein in Gestalt einer Versuchskampagne über 40 Tage wurde 2019 erfolgreich abgeschlossen, wodurch eine Anlage für 16.000 t/a in Planung gehen kann [111].

CARBOLIQ - KDV

Die Firma CARBOLIQ (RECENSO, Dieselwest) setzt hoch aufbereitete Ersatzbrennstoffe mit einer Korngröße von 20 mm mit einem hohem Kunststoffgehalt ein, die aus der Restmüllsortierung stammen. Der Einsatzstoff wird nach einer Metallabtrennung mit Additiven (u. a. Katalysatoren) versehen, getrocknet und dem Reaktor, der aus einem Ölumlaufsystem besteht, zugefördert. Vier Turbinen erhitzen durch Energiedissipation (Reibung) das zum Anfahren benötigte Startöl auf 320–360 °C, gewährleisten während der Depolymerisation den Energieeintrag und halten die Reaktionsmischung im Umlauf. Sumpfmateriale kann am Reaktorboden sedimentieren und ausgeschleust werden [50]. Der sogenannte tribochemische Effekt dürfte dabei auf einem sehr hohen, lokal begrenzten Energieeintrag beruhen, der z. B. beim Einmischen von Bindemitteln bei der Herstellung von Lacken bewusst vermieden wird, um eine Schädigung von Polymeren zu vermeiden.

Plastic Energy - CYNAR

Die Technologie von Plastic Energy bzw. Cynar stellt einen Batchprozess dar. Der sortierte und zerkleinerte Kunststoffabfall, der überwiegend aus Polyolefinen besteht, wird über Extruder bei 300–320 °C geschmolzen und in

parallel geschaltete Rührkesselreaktoren gefördert. Die Reaktoren zersetzen den Kunststoff zunächst in der Flüssigphase bei 390–410 °C, bis durch eine Zunahme der Viskosität das Ende der Zersetzung durch einen erhöhten Koksanteil und höhermolekulare Produkte angezeigt wird. Anschließend wird der Rückstand einer Kohletrocknung bei 590 °C unterzogen, wobei der Koks von der Wandung abgeschabt und ausgetragen wird. Die Ausbeute wird von Cynar ähnlich wie bei ReOil mit 1 l/kg Kunststoff angegeben. Der Durchsatz beträgt in zwei Anlagen in Spanien 10 t/d [97]. Größere Anlagen werden geplant. Eine Zusammenarbeit mit Sabic wurde veröffentlicht.

Syntrol – Nill-Tech

Bei dieser Technologie werden sortierte und zerkleinerte PVC-freie Kunststoffabfälle über ein verdichtendes Schneckensystem in eine mehrstufige Rührkesselreaktorkaskade gefördert. Der erste Reaktor dient dabei dem Aufschmelzen, während der zweite Reaktor die Hauptleistung zur Verölung liefert. Die Reaktionstemperatur liegt bei 300–450 °C. Die Ölausbeute beträgt zwischen 75–90 %. Eine exzellente Energieeffizienz von 83 % wurde bescheinigt [97].

Licella

Die von Licella entwickelte CAT-HTR-Technologie (katalytischer hydrothermalen Reaktor) arbeitet unter hydrothermalen Bedingungen bei über 374 °C und 218 bar. Als Einsatzstoff kommen neben Polyolefinen auch PET und PS infrage. Andere Polymere wie PA und PVC sollten 5 % nicht überschreiten, um maximale Flexibilität in der Produktverwendung zu erreichen. Verfahrenstechnisch sind höhere Mengen durchaus möglich. Neben den Polymeren wird zum Teil auch Wasser homolytisch gespalten. Die Polymerradikale reagieren dann schneller mit den Wasserstoffradikalen als mit sich selbst ab und stabilisieren so das gewonnene Produkt. Dieser Umstand erlaubt die gleichzeitige Verarbeitung von verschiedenen gemischten Plastiksarten, ohne dass es zur Koksbildung kommt. Nach dieser Reaktionskette entstehen zirka 85 % Flüssigprodukte (Naphtha, leichtes und schweres Heizöl sowie Wachse und Bitumen), die kontinuierlich destilliert werden. Die restlichen 15 % sind Gas, das den Heizkesselbetrieb energetisch mehr als abdeckt. Die Heteroatome befinden sich nahezu

vollständig in der wässrigen Phase. Für eine Produktionskapazität von 20.000 t pro Jahr wird eine externe elektrische Leistung von 1,1 MW veranschlagt [113]. Bei 8.000 h Betriebsstunden pro Jahr müsste ein Energiebedarf von 0,52 kWh pro kg Produktöl für elektrische Systeme (Pumpen, usw.) und 2,35 kWh pro kg Produktöl thermische Energie, um das superkritische Wasser zu erzeugen und die Destillation zu betreiben, einkalkuliert werden. Diese Energie wird im Prozessverlauf durch die partielle Oxidation und anschließende Verbrennung von ungefähr 15 % des Plastikabfalls erzeugt.

Nexus Fuels LLC

Die Technologie von Nexus Fuels LLC verarbeitet vor allem zerkleinertes polyolefinisches Material, das entgast dem Reaktor zugeführt wird. Dort wird es für ca. vier Stunden bei 375–415 °C gehalten. Die Dämpfe werden kondensiert. Einzelheiten der Technologie sind nicht bekannt. Die Ausbeute besteht aus 72–79 % Ölen, 5–10 % Koks, 3–10 % Wachsen und 8–12 % Gas. Gleichzeitig werden Ausbeuten von 220–280 Gallonen Öl pro t Einsatzstoff (1,00–1,27 l/kg Öl) angegeben [48], was inkonsistent ist. Angeblich hat eine Anlage mit 50 t Durchsatz pro Tag insgesamt 75.000 Gallonen (ca. 270 t) produziert [114]. Wie der angegebene EROEIs von 30–60 (ca. 0,2–0,4 kWh/kg Öl) zustande kommt, ist nicht nachvollziehbar. Eine Zusammenarbeit mit Shell wurde angekündigt [116]. Aufgrund der inkonsistenten Daten muss hier deren Vertrauenswürdigkeit geprüft werden.

PARAK-Verfahren

Das Verfahrenskonzept der 1997 errichteten 20.000 t-Anlage der Baufeld AG in Webau basiert auf der „Destruktiven Destillation“, die bei der Paraffingewinnung aus Braunkohlenschwelteer Anwendung findet. Hier wurden jedoch anstelle des Teers DSD-Folienabfälle eingesetzt. Zielprodukt war eine Paraffinfraktion zur Weiterverarbeitung im benachbarten Paraffinwerk, um dort Erdölgatsche als Rohstoff zu substituieren. [115]

Das Verfahren war zweistufig aufgebaut: Die nur einfach vorsortierten, zerkleinerten PO-Folien wurden in Stufe 1 in einem Röhrenofen unter Normaldruck

bei Temperaturen von 350–390 °C aufgeschmolzen und zu kürzerkettigen Polyolefinen abgebaut. Chlor- und Schwefelverunreinigungen in der Gasphase wurden abgezogen. Die Kunststoffschmelze wies eine niedrige Viskosität auf, analog zu der von Wachsen mit einem mittleren Molekulargewicht, je nach Temperaturführung, von 2.000–8.000 g/mol. Die Schmelze wurde dann in Stufe 2 in einem Crackreaktor bei 420–430 °C und einem Druck von ca. 40 Millibar einem kombinierten Spalt- und Destillationsprozess unterzogen. Das Vakuum führte zur überwiegenden Bildung von Paraffinen mit Molmassen um die 1.400–1.800 g/mol, welche gemeinsam mit den als Nebenprodukt entstandenen Anteilen an flüssigen Spaltprodukten überdestillierten. Das Crackdestillat wurde in einer Kolonne in zwei flüssige Fraktionen und in die Paraffinfraktion aufgetrennt. Die entstehenden Spaltgase wurden im Prozess energetisch genutzt. [115]

Technisch funktionierte der Kernprozess gemäß dem Konzept. Das Vorhaben wurde letztlich jedoch wegen zwei Problemen aufgegeben: Die Paraffine hatten noch zu viele kurzkettige C-H-Anteile <C18 und zu viele langkettige >C45, sodass die Kristallisation der Paraffine als Voraussetzung für die anschließende Selektiventölung im Paraffinwerk nicht ausreichend war. Dafür hätte es einer vorherigen tieferen Fraktionierung bedurft. Zudem bereitete der Austrag von Fremdstoff- und Ascheanteilen aus der PARAK-Anlage technische Schwierigkeiten. Zur Behebung der Probleme fehlten dem Betreiber schließlich die finanziellen Mittel.

Das Zwischenprodukt aus Stufe 1, die hartwachsähnliche Kunststoffschmelze, wurde als Additiv für die Herstellung von Polymerbitumen zugelassen und unter der Markenbezeichnung PARAWAX noch jahrelang verkauft. Das Produkt zeichnete sich durch ähnliche Eigenschaften aus wie das Benchmark-Produkt Sasobit, ein hochpreisiges Fischer-Tropsch-Wachs. Auf der Grundlage dieser Erfahrungen hat das Paraffinwerk Webau diese spezielle Depolymerisation weiterentwickelt und betreibt seit 2017 eine sogenannte CATPOL-Anlage zur Herstellung von PE- und PP-Wachsen. Als Rohstoff dient hier allerdings nur Neuware. Der Vorteil besteht darin, dass allein mit Temperaturführung und Verweilzeiten im Reaktor zielgenau Molmassenverteilungen und alle damit zusammenhängenden Wachseigenschaften wie MFI, Tropfpunkt, Penetration

etc. eingestellt werden können. Dem im Grunde einfachen thermischen Verfahren kann Wirtschaftlichkeit unterstellt werden, solange die Kunststoffpreise auf dem Markt geringer sind als die Preise für vergleichbare FT-, Ziegler-Natta- oder Montanwachse. [115]

5.2.3 Beschreibung der Pyrolyseverfahren

Bei der Pyrolyse wird der Kunststoffabfall in einem Drehrohrofen, Schneckenreaktor oder einer Wirbelschicht erhitzt und umgesetzt. Das gesamte Polymer wird in Öl, Gas und Koks umgewandelt. Während am Ort der Zudosierung der Kunststoff flüssig vorliegt, sind am Ende des Reaktors lediglich Koks und eine Öldampfphase übrig. Der Feststoff wird ausgeschleust, der Öldampf gelangt zu einem Kondensator. Die nichtkondensierbaren Gase dienen in der Regel zur Beheizung der Pyrolyse. Als Hauptprodukt fallen Pyrolyseöle an, die je nach Betriebsbedingungen unterschiedlich lange Paraffine, Olefine und Aromaten enthalten [100]. Da Angaben über die Zusammensetzung der erhaltenen Pyrolyseöle fehlen und die intrinsisch freigewordene Energie nur schwer abgeschätzt werden kann, ist die Angabe der spezifisch benötigten Energiemenge nur bedingt möglich. Die Pyrolyse erfolgt bei höheren Temperaturen als bei der Verölung. Die Reaktionsgeschwindigkeit und die Raumzeitausbeuten sind deshalb deutlich höher und es wird mehr Gas gebildet. Als Beispiele der Kunststoff- und Müllpyrolyseverfahren können die Deutsche Reifen- und Kunststoffpyrolyse (DRP: 0,8 t/h; 800 °C, Wirbelschicht [117]) und die MVA Burgau (ca. 26.000 t Siedlungs- und Gewerbeabfälle pro Jahr (1983–2015); Drehrohr [49]) genannt werden.

Der Pyrolyseprozess zeigt weniger komplizierte Verfahrensfließbilder als die Verölung, sodass im Folgenden die einzelnen Technologien weniger ausführlich beschrieben werden. Probleme treten unter anderem häufig bei der Dosierung und bei Ablagerungen in der Anlage auf und müssen unter Kontrolle gebracht werden. Heute wird die Pyrolyse von vielen Chemiefirmen bevorzugt. Quantafuel baut auf der Basis einer Kooperation mit der BASF eine Anlage für 16.000 t pro Jahr mit anschließendem Hydrotreating. Andere Projekte sind RES Polyflow mit BP (90.000 t/a), DOW mit Fuenix Ecogy (100.000 t/a),

Neste RT7000 (200.000 t/a) und LyondellBasell sowie Ineos mit Agilyx (100 t/d) [116, 118 bis 124]. Alle Verfahren basieren auf einem Drehrohr- oder Schneckenreaktor oder einer Wirbelschicht (vgl. [96]). Untersuchungen zur Biofabrik Dresden sind in Kapitel 6 aufgeführt.

	Kapazität und Einsatzstoffe; Reaktor	Hauptprodukt	Ausbeute Öle in Ma. %	Energiebedarf in kWh/kg	Datenqualität
DRP [117]	0,8 t/h; Reifen und Kunststoffe in der Wirbelschicht	Gase	-	3	++
Agilyx und Lyondell-Basell + INEOS	0,4 t/h Polyolefine mit < 10 % PVC und PET; Doppelschraube [48]	Naphtha Benzin	72-75	-	0
RT7000 (NESTE)[120]	1 t/h Wirbelschicht	Öle	75	-	0
RES Polyflow (BP)[116]	2,5 t/h Drehrohr	Öle	0,73 (0,92 l/kg)	1,3	0
QuantaFuel (BASF) [118]	2,5 t/h Drehrohr	NaphthaDiesel	16 56	-	0

* Biofabrik Dresden in Kapitel 6

Tabelle 8: Verfahrensübersicht zur Pyrolyse mit Angaben zu Einsatzstoffen, Produkten und Energiebedarf. Mit Ausnahme der DPR beruhen alle Angaben auf Veröffentlichungen der Technologieanbieter (Bewertung Datenqualität Tab. 7)

5.2.4 Verfahrenstechnische Herausforderungen

Hinsichtlich der verfahrenstechnischen Herausforderungen gibt es viele Hinweise, allerdings kaum belastbare Aussagen. Probleme tauchen in vielfältiger Weise auf, was auf eine entsprechende Lernkurve der Betreiber zurückzuführen ist. Hilfreich ist jedoch, dass Fehler, die gemacht wurden, nicht wiederholt werden. Aus verschiedenen, oft auch mündlichen Mitteilungen können folgende Herausforderungen benannt werden:

▪ **Eintragungssystem**

Beim Eintrag der Kunststoffabfälle in das System kommt es häufig zu Brückenbildung, Verstopfungen, Sauerstoffeintrag oder sogar zum Bruch. Die Kunststoffabfälle sollten deshalb, analog zu Agglomeraten, gut in einem Bunker gelagert, leicht gefördert und komprimiert werden können. Dazu dient eine entsprechende mechanische Aufbereitung der Abfälle. Anklebungen an den Eintragsorganen sind zu vermeiden. Sauerstoff und beim Erhitzen entstehende Gase (u. a. Wasserdampf, Chlorwasserstoff) sollten aus dem Eintragungssystem entfernt werden. Zu beachten ist auch, dass aufgeschmolzene Polymere bei relativ niedrigen Temperaturen hochviskos, klebrig und entsprechend schwer zu fördern sind. Teilweise traten bei falscher Handhabung so große Kräfte auf, dass die Zuführung aus dem Reaktor gerissen wurde (Korkenziehereffekt). Auf eine entsprechende Dimensionierung und Temperaturführung ist zu achten.

▪ **Chlorentfernung**

Da Halogene wie Chlor die weiteren Prozessschritte beeinträchtigen, ist eine Erhitzung des Kunststoffabfalls anzuraten. Dies kann über das leichte Pyrolysieren von PVC im Eintragungssystem erfolgen. Auch eine Zugabe von Kalziumhydroxid oder anderen Reagenzien kann geschehen. Dennoch muss mit Korrosion gerechnet werden, da bereits geringe Mengen an Chloriden zu Lochfraß führen können. Entsprechende Maßnahmen sollten getroffen werden.

▪ **Wärmeeintrag**

Wie zuvor bereits erwähnt muss der Wärmeeintrag für die endotherme Depolymerisation zur Verfügung gestellt werden. Ein Teil des Energieeintrags kann dabei über das Eintragungssystem erfolgen. Bei Verölungsverfahren können Ölumlaufsysteme die Durchmischung und damit die Wärmeübertragung in externen Wärmeüberträgern fördern. Bei Pyrolysesystemen kann ein entsprechender Energieeintrag durch höhere Wandtemperaturen, beheizte Mischelemente oder sogar heiße Wärmeträgerstoffe erfolgen. Der Wärmeeintrag über Wandungen nimmt aufgrund von Verkokungseffekten zeitlich gesehen ab. Entsprechende Reinigungszyklen (z. B. mit Granulaten) müssen bedacht werden. Als Anhaltspunkt muss von einem spezifischen Wert für den Energieeintrag von 2–3 kWh/kg Produkt ausgegangen wer-

den. Demgegenüber benötigen Steamcracker, die ebenfalls pyrolysieren, ca. 2,5 kWh/kg Produkt.

- **Reaktor**

Die Einflüsse unterschiedlicher Kunststoffmischungen im Reaktor wurden bereits oben beschrieben. Als ein Problem kann zum Beispiel das Schäumen der Polymermischung auftreten. Bei Verölungsverfahren muss mit der Akkumulation von Stoffen im Sumpf gerechnet werden. Feststoffe sind entsprechend auszuschleusen. Problematisch bei Filtersystemen und Düsen können Aluminiumflakes werden. Drehrohrreaktoren oder Schraubenreaktoren müssen gut gedichtet sein, damit keine Prozessgase entweichen können.

- **Produktabtrennung**

Die gasförmigen, sehr reaktiven Produktöle müssen aus dem Reaktor ausgeschleust und kondensiert werden. Dabei kann es zur Kondensation von Teeren und zur Verkokung der Rohrleitungen und Apparate kommen. Bei PET und vergleichbaren Beimischungen muss mit dem Resublimieren von Terephthalsäure und der Bildung von entsprechenden Ablagerungen gerechnet werden. Die Anlage muss regelmäßig gereinigt werden. Die Gase, Abwasser und Rückstände müssen entsprechend den Umweltrichtlinien gehandhabt werden.

- **Produktbehandlung**

Die Produktöle neigen entsprechend ihrer Zusammensetzung (Wahl der Eingangsstoffe) zur Repolymerisation. Das bedeutet, dass es zu Ausflockungen oder sogar zum Festwerden des Produkts kommen kann. Der Einsatz von Stabilisatoren ist anzuraten. Auch Halogene oder organische Säuren als Ölbestandteile können zu Korrosion führen. Prinzipiell ist ein Hydrotreatment im Prozess zu empfehlen. Allgemein muss ein sichererer Umgang mit den Produkten gewährleistet sein.

5.2.5 Bilanzierung

Betrachtet man die Angaben für die einzelnen Verfahren (Tab. 7 und 8), so fällt ein Vergleich aufgrund der schlechten Datenlage sehr schwer. Werte für den Energieaufwand von ca. 2,5 kWh/kg Produkt erscheinen realistisch, um

zu hydrierten Ölen zu kommen. Werden ungesättigte und höhermolekulare Produkte erzeugt, so kann dieser Wert geringer ausfallen. Werden Gase erzeugt, dann kann der Wert überschritten werden (DRP). Am verlässlichsten sind die Bilanzdaten des BASF- und VCC-Prozesses. Auch der DRP-Prozess ist gut dokumentiert. Wie gut die Technologien im Detail wirklich mit den genannten Einsatzstoffen zurechtkommen, wie stabil sie laufen und ob sie geeignete Produkte liefern, bleibt abzuwarten. Die Basis einer objektiven Bewertung muss immer eine Stoff- und Energiebilanz bilden, die am besten von unabhängigen Gutachtern durchgeführt wurde. Dabei müssen neben den Hauptkomponenten auch alle Inhaltsstoffe des Eingangsstoffs berücksichtigt werden. Idealerweise sollten reale Kunststoffmischungen und nicht nur das reine Polymer zum Vergleich dienen, da die enthaltenen Störstoffe wesentlich den Erfolg des Verfahrens beeinflussen. Diese Angaben sind leider kaum für alle Verfahren erhältlich und beruhen meist auf Selbstangaben.

Die angegebenen Qualitäten der Produkte, die einer DIN entsprechen, werden wahrscheinlich durch die Depolymerisation von reinen Kunststoffen erreicht, da, wie in Kapitel 6.3 erwähnt, reale Kunststoffe zu einer Vielzahl von nicht akzeptablen Verunreinigungen führen würden. Auch der Aufwand der weiteren Produktaufarbeitung, der für alle Verfahren unterschiedlich sein dürfte, müsste in eine Bilanz einfließen, um die Effizienz beurteilen zu können. Auch hier gilt, dass dies beim BASF- und VCC-Prozess bisher am besten gelungen ist, weil Aromaten und hydriertes Naphtha als verwertbare Produkte anfallen.

Um trotz der mangelnden Datenlage grobe Aussagen treffen zu können, wurden von Haig et al. 15 Pyrolysebetreiberfirmen (Technologiefirmen), die ohne Katalysator auskommen, und fünf Pyrolysebetreiberfirmen, die mit Katalysator arbeiten, befragt [47]. Die Ausbeuten für nichtkatalytische Verfahren betragen abzüglich des Eigenenergieverbrauchs, der durch das Gas bzw. Öle gedeckt wurde, 2–13 % Koks und 67–80 % Öle. Die Zusammensetzung wurde dabei nicht betrachtet. Als Einsatzstoff müssen Polyolefine angenommen werden. Bei den katalytischen Verfahren gilt analog eine Ausbeute von 5–10 % Rückstand und 70–80 % Öl [47]. Gleiches wurde auch für verschiedene Vergasungsverfahren durchgeführt. Es zeigt sich, dass Verölungs- und Pyrolyseverfahren die Chance auf einen hohen Nutzungsgrad hinsichtlich Energie und Kohlen-

stoff bieten. Ohne Aufbereitung können 68,0 bzw. 61,6 % Öl-Produkte erzielt werden. Dies deckt sich in etwa mit den in der Literatur gefundenen Angaben (Tabelle 7 und Tabelle 8), wobei aber auch die Qualität des Einsatzstoffes zu hinterfragen ist. Berücksichtigt man Hydrotreating und Steamcracker, so kann grob mit einer Produktausbeute von 52,6 bzw. 47,8 % (Annahme 10 % Hydrotreating, 14 % Steamcracker) gerechnet werden. Bei der Vergasung muss mit zirka 34 % Ausbeute (MTG/MTO-Prozess) gerechnet werden. Inwieweit diese Annahmen gerechtfertigt sind, ist offen.

In einer Gesamtbetrachtung von der Abfallaufbereitung bis zum einsetzbaren Produkt in der chemischen Industrie sind die Risiken für eine Bilanzierung wie folgt:

- Einfluss von Fremdstoffen auf den Prozess und die Ausbeute
- Tatsächlicher Aufbereitungsaufwand der Einsatzstoffe und Produkte (z. B. Sortierung, Zerkleinern, Hydrotreating / Steamcracker),
- Einfluss von Startölen beim Anfahrprozess
- Transportwege
- Hilfsenergie (z. B. Wasserstoff für das Hydrotreating) und
- Verwendbarkeit der Depolymerisationsprodukte im Steamcracker oder in der Raffinerie.

6 Bilanzierung von Depolymerisationsanlagen zur Verifizierung

Um die Ausbeute und die Bilanzen für Depolymerisationsverfahren überprüfen zu können, wurden zwei Technologien im Pilotmaßstab begutachtet und bilanziert. Es handelte sich dabei um eine Verölung (LogOil) und eine Pyrolyse (Biofabrik).

6.1 Beschreibung der Anlagen und der Untersuchungsmethodik

6.1.1 LogOil – Verölung

Die LogOil-Technologie inklusive vorangegangener Ergebnisse wurde bereits in anderen Studien beschrieben [50, 73]. Es handelt sich dabei um eine Verölungsanlage (Abbildung 16 und Abbildung 17), die mit Startöl gefüllt und auf Betriebstemperatur aufgeheizt wird. Das Öl wird dabei durch eine Pumpe in einem elektrisch beheizten Kreislauf umgewälzt. Danach erfolgt die Zudosierung des Kunststoffes und des Katalysators über ein beheiztes Eintragungssystem, sodass der Einsatzstoff getrocknet wird. Die bei der Verölung entstehenden Gas- und Flüssigprodukte werden über eine Kolonne geführt und soweit wie möglich auskondensiert und abgezogen. Schwersiederprodukte aus dem untersten Kolonnenboden konnten zum Auffüllen des Reaktorinhalts wiederverwendet werden. Die Menge an Restgas wird über einen Gaszähler bestimmt. Wachsprodukte werden über einen zweiten beheizten Kreislauf aus dem Sumpf ausgeschleust, sodass dort keine zu hohe Konzentration an Feststoffen vorliegt. Eine Wärmerückgewinnung aus den entstehenden Produkten erfolgt nicht.

Ziel der Prüfung der LogOil-Technologie war es,

1. Zusammenhänge zwischen Eingangsstoff und Produktqualität ohne Einfluss des Startöls festzustellen,
2. eine aussagekräftige Massen- und Energiebilanz zu erstellen sowie
3. die Praxistauglichkeit zu untersuchen.

Dazu wurden Langzeitversuche geplant, wobei zur Aufnahme der Bilanzdaten kein Startöl in der Anlage vorliegen sollte, sodass eine sichere Beurteilung ohne Verfälschung ermöglicht wird. Als Einsatzstoffe wurden unterschiedliche Materialien definiert. Zum Einsatz kam fluffartiges PP-Material aus Post-Production-Abfällen, das weiter unten charakterisiert ist (Kapitel 6.2).

Die eingesetzten Stoffe (Startöl, Katalysator und Einsatzstoffe) und ihre Mengen wurden zu Beginn und im Laufe des Versuchs, ebenso wie die Energieaufnahme (elektrische Energie für alle Heizungen, Antriebe und Hilfsgeräte) durch SPS-Aufzeichnungen und Schichtprotokolle dokumentiert. Zum Erreichen des stationären Zustands war die fünffache Dosiermenge an Kunststoff im Vergleich zum vorgelegten Startöl als notwendig abgeschätzt und eingeplant worden. Eine Überprüfung dieser Annahme erfolgte über die Analyse der Produkte. Die Menge an Startöl und dessen Abbaustoffen wurde dazu analysiert. Im stationären Zustand wurden konstante Bedingungen für Reaktortemperatur, Druck, Füllstand, Dosierrate, Wachsabzug und Produktabzug angestrebt, sodass eine unabhängige Begutachtung gesichert werden konnte. Am Ende der Versuche wurden der Inhalt im System und die ausgeschleuste Produktmenge inklusive Gase sowohl stofflich als auch mengenmäßig bestimmt.

Hinsichtlich des Einsatzstoffes waren fünf Versuche geplant, wobei das Anforderungsprofil gesteigert werden sollte. Als erstes wurde ein leicht depolymerisierbares Material, ein Post-Production-Abfall aus 98 % zerkleinerten PP-Folien, eingesetzt (Tabelle 9). Dann sollten reine PE-Abfälle und Kunststoffmischungen folgen.

Das zuerst verwendete Material konnte aufgrund der geringen Schüttdichte nicht schnell genug in den Reaktor eingeschleust werden (ca. 4 kg/h), wodurch der erste und aus organisatorischen Gründen auch letzte Versuch mit PP acht Tage dauerte. Der für die Versuche vorgegebene stationäre Zustand (s.o.) wurde nicht erreicht, so dass die Aussagekraft der in dieser Studie getroffenen Aussagen zu diesem Verfahren limitiert ist. Die in einem quasistationären Zustand entstandenen Produkte mit Startölresten wurden hinsichtlich Verwertbarkeit analysiert. Auf die Bewertung der Versuche wird im Abschnitt 6.3.5 eingegangen.



Abbildung 16: LogOil-Anlage

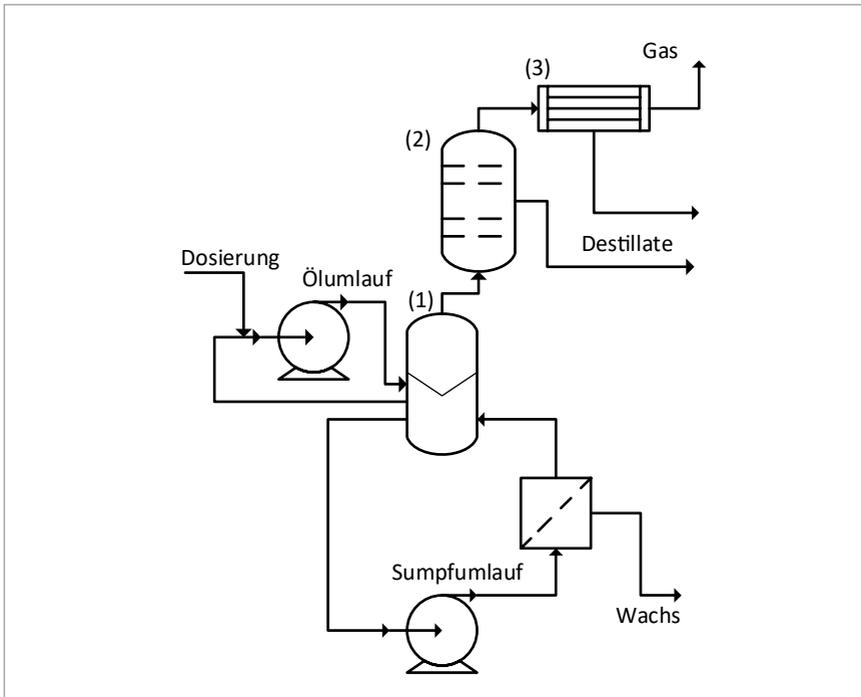


Abbildung 17: Schema der LogOil-Anlage mit Dosierung, Reaktor (1), Kolonne (2), Kondensator (3) und zwei Umlaufsystemen

6.1.2 Biofabrik Technologies GmbH – Pyrolyse

Im Rahmen des Projektes wurden des Weiteren zwei Versuche bei der Biofabrik Technologies GmbH an einer Prototypanlage (Abbildung 18) durchgeführt. Ein erstes verkaufsfertiges Modul wurde zur Zeit der Versuchdurchführung vor Ort montiert. Die Biofabrik verwendet ein Pyrolyseverfahren zum thermischen Recycling von Kunststoffabfällen. Ziel ist es, dezentral Kunststoffabfälle zu Gasen, Ölen und Wachsen zu zersetzen, um diese Produkte stofflich als Raffinerierohstoff zu nutzen oder direkt in elektrische Energie umzuwandeln. Dazu ist die Anlage in einem mobilen Container (6.000 mm / 2.350 mm / 2.700 mm) untergebracht und verarbeitet Polyolefine zu vier verschiedenen Fraktionen. Grenzwerte hinsichtlich der Einsatzstoffe (<10% Fremdanteile) sind vorgege-

ben, wurden aber im Rahmen der Versuche für ein Material bewusst nicht eingehalten (siehe Tabelle 9), um die Einflüsse der Reinheit der Eingangsstoffe mit zu untersuchen.



Abbildung 18: Prototypanlage Biofabrik Dresden mit einem Modul

Zur besseren Verarbeitbarkeit wird der eingesetzte Kunststoffabfall zuerst mechanisch zerkleinert und anschließend zu einem Materialverdichter transportiert (Abbildung 19). Dieser dient dem Produkteintrag in den Rohrreaktor (Durchmesser 133 mm, Länge 1.170mm) mit integrierter Förder- und Rühr-einrichtung, wo die thermische Zersetzung erfolgt. Anschließend werden die entstehenden Fraktionen grob nach ihrem Siedepunkt voneinander abgetrennt und aufgefangen. Bei Fraktion 1 handelt es sich um einen stark kohlenstoffhaltigen Koks. Fraktion 2 besteht aus unter Normalbedingungen festen, wachsartigen Kohlenwasserstoffen und Fraktion 3 aus einer flüssigen wässrigen sowie einer flüssigen organischen Phase. Die bei der thermischen Zersetzung entstehenden Gase werden als Fraktion 4 als Abfall am Ende des Trennprozesses verbrannt. Eine Wärmerückgewinnung war für kein Produkt vorhanden.

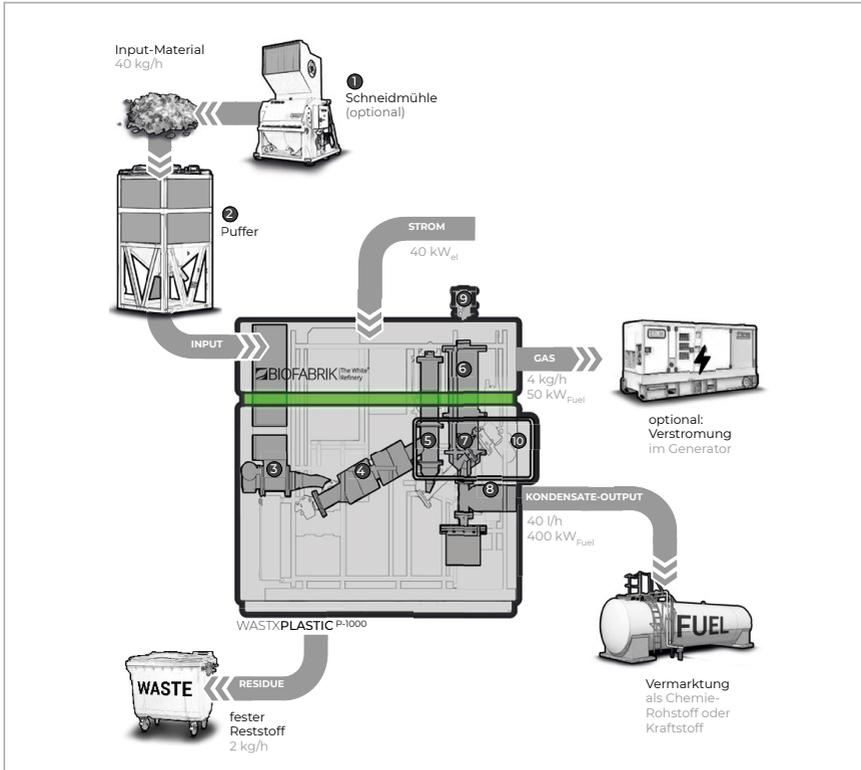


Abbildung 19: Anlagenschema geplante kommerzielle P1000 Anlage Biofabrik;
Quelle: Biofabrik

Das Ziel bei den Versuchen war es, einen stationären Zustand hinsichtlich Masse und Energie einzustellen, um das Verfahren bilanzieren zu können. Anlagenbedingt war dies innerhalb einer Stunde möglich. Da die Produkte während des Versuchs nicht komplett ausgeschleust werden konnten, wurde die Massen- und Energiebilanz im stationären Zustand erstellt. Die Analyse der flüssigen und festen Produkte und deren Zusammensetzung erfolgten integral über den gesamten Versuchszeitraum. Es wurde davon ausgegangen, dass dabei die Einflüsse der Produktzusammensetzung aus der An- und Abfahrphase vernachlässigt werden können. Die Gase wurden nur qualitativ erfasst, sodass die entstandene Gasmenge nur über die Massendifferenz abgeschätzt werden konnte. Da bei den Versuchen eine hohe Ausbeute angestrebt wurde und es sich

bei der Anlage um eine Prototypanlage handelte, war die Grenze der Versuche durch die Leistungsfähigkeit des Eintragssystems gegeben. Die stationäre Phase konnte zwei Stunden gehalten werden. (Für die kommerzielle Lösung kommen stärkere Bauteile zum Einsatz.)

6.2 Analyse der Eingangsstoffe

Wie zuvor gezeigt, wirkt sich die Zusammensetzung der Eingangsstoffe auf den Prozess und die Qualität der Produkte aus. Die Eingangsstoffe wurden deshalb nach Art und Menge der enthaltenen Polymere, der Füllstoffe (Asche und Zusammensetzung) und der sonstigen nachweisbaren Stoffe (Halogene, Schwefel, PAK, PCB, BTEX) untersucht. Für die Bilanzierung der Anlagen wurden zusätzlich der Heizwert und der Gehalt an organischem Kohlenstoff (TOC) bestimmt.

Firma	LogOil	Biofabrik	
Einsatzstoffname	008/2018	BF1	BF2 (handsortiert)
Optik			
Heizwert in kj/kg	42.400	37.600	41.100
Asche in %	0,04	4,95	2,82
PE in %		67,20	90,76
PP in %	98,0	9,30	
PET in %		1,00	0,04
EVA in %		1,10	2,20
PS in %		0,90	7,00
PA in %		0,90	
PUR in %		0,20	
PVC in %		0,20	

Keramik, Stein, Papier, Glas in %		3,20	
Sonstige in %	2,0	16,0	
TOC in %	84,0	76	83,0
Schwefel in %	0,03	0,02	0,008
Chlor in %	0,03	0,26	0,070
Fluor in %	0,001	0,002	0,002
Brom in %	<0,009	0,02	0,020
Halogene gesamt in %	0,04	0,282	0,092
Metalle und Metall- oxide in %			
Eisen	0,05	0,11	0,05
Eisenoxid	0,07	0,16	0,07
Spurenstoffe in mg/kg			
Antimon (Sb)	2,2	9,9	80
Arsen (As)	<3	<1	<1
Blei (Pb)	<4	52	<1
Cadmium (Cd)	0,11	0,24	<0,1
Chrom (Cr)	43	34	7,9
Kupfer (Cu)	18	31	15
Mangan (Mn)	8,2	24	9,7
Nickel (Ni)	21	17	5,8
Quecksilber (Hg)	<0,13	<0,1	<0,11
Tellur (Te)	<3	<21	<3
Thallium (Tl)	<0,5	<0,5	<0,5
Vanadium (V)	<1	<1	<1
Zink (Zn)	18	250	71
Zinn (Sn)	<1	<7	<2

Tabelle 9: Analyse der Eingangsstoffe

Aus den Analysen geht hervor, dass es sich beim Einsatzstoff von LogOil um sehr reines PP handelt. Die Reinheit wird mit 98 % bestimmt, bei 2 % nicht identifiziertem Polymeranteil. Fremdstoffe sind daher kaum enthalten. Trotz

des sehr reinen Materials findet sich eine Reihe von Metallen, die auf Additive und Verschleppungen beziehungsweise Verunreinigungen aus dem Umfeld zurückzuführen sind.

Bei den Einsatzstoffen der Biofabrik handelt es sich um eine Probe Folienabfälle des DSD, die einmal unverändert belassen wurden und 76,5% Polyolefine enthielten, bezeichnet als Einsatzstoff Biofabrik 1 (BF1), und dann handsortiert wurden, Einsatzstoff Biofabrik 2 (BF2) mit 90,8% Polyolefinen. Das Ausgangsmaterial weist einen geringen PVC-Gehalt, aber einen hohen Gehalt an sonstigen nicht identifizierten Stoffen auf, die durch die Handsortierung entfernt wurden. Diese sonstigen Stoffe bestehen aus einer Mischung von Metallrückständen, Abrieben, Stäuben, Mineralien und schwer identifizierbaren Compositematerialien. In den Spurenelementen konnte der Metallgehalt durch die Sortierung im Wesentlichen reduziert werden. Besonders auffällig ist dabei der Blei- und Zinkanteil, der in der Ausgangsprobe auf Polymeradditive und Stäube bzw. Abriebe zurückzuführen ist. Durch den Vergleich der handsortierten Probe der Biofabrik und der reinen PP-Probe von LogOil zeigt sich, dass bei PP-Materialien eine höhere Additivierung von Antioxidantien und Füllstoffen üblich ist, wodurch die erhöhten Metallgehalte der PP-Probe zu erklären sind. Durch eine verbesserte Sortierung lässt sich die Qualität der Eingangsstoffe steigern.

6.3 Analyse der Produkte

Bei den Versuchen bei LogOil wurden die Produkte Wachs, zehn Öle und Gas erzeugt. Das Wachs und die Öle wurden analog der Analyse der Eingangsstoffe untersucht. Die Öle wurden zusätzlich durch GC- und GC-MS auf Produktkomponenten untersucht. Darüber hinaus wurden die Öle auf den Aromatengehalt, Olefinanteil und Molmasse hin untersucht. Gasproben wurden nur bei der Biofabrik analysiert. Bei LogOil war dies nur im stationären Zustand vorgesehen, sodass die Gaszusammensetzung anhand der Laborverölungen abgeleitet wurde. Feste und flüssige Produkte wurde für alle Verfahren analog analysiert. Nur anstatt des Sumpfwachses bei LogOil fiel bei der Biofabrik Koks

an. Neben zwei Kohlenwasserstoffkondensaten (Öl und Wachs) wurde bei der Biofabrik eine wässrige Phase aufgrund der fehlenden Vortrocknung erzeugt, die ebenfalls untersucht wurde.

6.3.1 Produktöle

Da das Einsatzstoffmaterial 008/2018 ein nahezu reines ungefülltes Polypropylen darstellt, unterscheiden sich die gebildeten Pyrolyseprodukte systematisch von den Pyrolyseprodukten aus dem Einsatzstoff der Versuche BF1 und BF2, die überwiegend aus Polyethylen bestanden.

In Abbildung 20 ist eine Gegenüberstellung der Totalionenchromatogramme der Hauptprodukte aus dem Biofabrik-Verfahren (Öl1BF1), aus der Pyrolyse von überwiegend PE-haltiger Abfälle, und dem LogOil-Verfahren (Öl008/2018), aus der Verölung von fast ausschließlich PP-haltigem Abfall, gezeigt. Bei der Probe Öl1BF1 wurden Produkte bis zu maximalen Retentionszeiten von 53,31 min festgestellt. Das entspricht einer Kohlenstoffanzahl der Verbindungen von 35, während bei der Probe Öl008/2018 maximale Retentionszeiten von 40,59 min gefunden wurden, die Produkten mit einer Anzahl von ca. 29 Kohlenstoffatomen entspricht.

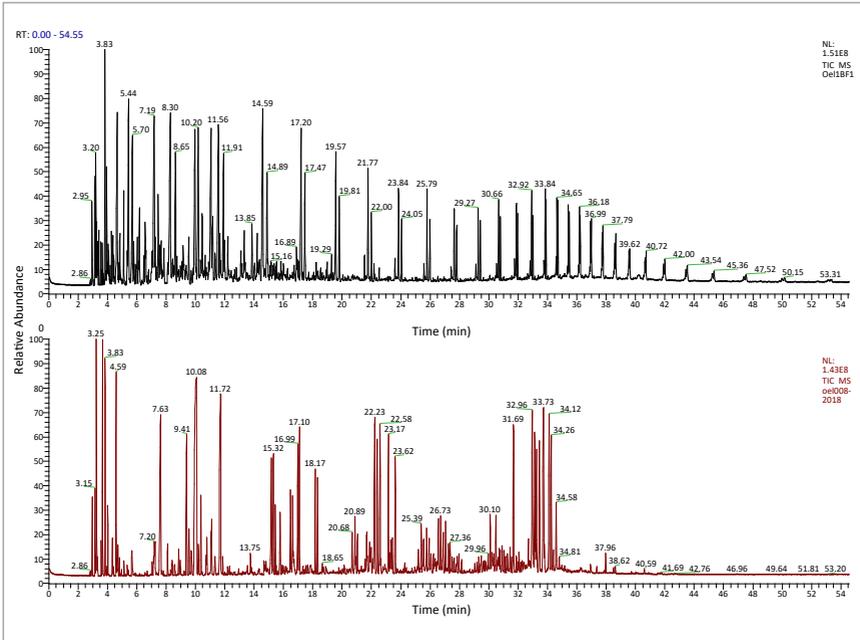


Abbildung 20: Totalionenchromatogramm der Pyrolyseprodukte Ö11BF1 (oben) und Ö1008/2018 (unten)

Weiterhin wird beobachtet, dass die Probe Ö11BF1 ab einer Retentionszeit von 14 min regelmäßige Signalgruppen im Chromatogramm zeigt, die auf eine homologe Reihe, einen statistischen Abbau von langen Kohlenstoffketten, zurückzuführen und für einen pyrolytischen Abbau von PE typisch ist [86]. Im Gegensatz dazu zeigt die Probe Ö1008/2018 eher unregelmäßige Signalverläufe im Chromatogramm, da der Einsatzstoff Polypropylen zu spezifischen, verzweigten Kohlenwasserstoffen gespalten wird. Außerdem treten zwischen 30 und 35 min vornehmlich Bestandteile des Startöls auf. Im Folgenden werden die Ergebnisse jeder Probe einzeln diskutiert und ausgewertet.

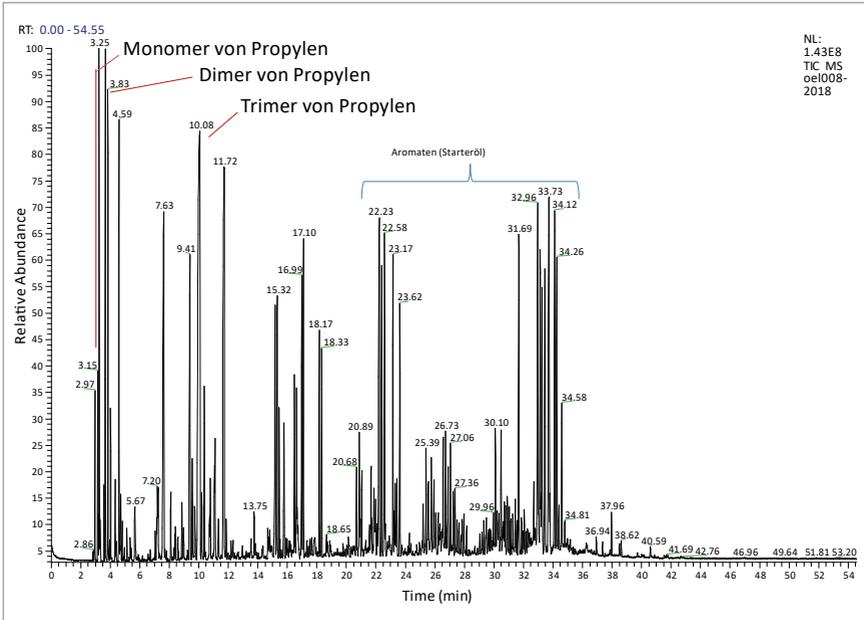


Abbildung 21: Totalionenchromatogramme der Öl-Mischprobe 008/2018

Probe Öl-Mischprobe 008/2018

Allgemein entstehen bei der Pyrolyse von Polypropylen vorwiegend verzweigte Alkane und Alkene, die ab einer gewissen Kettenlänge nicht mehr strukturell eindeutig mit der GC/MS identifiziert werden können und die, anders als beim Abbau von Polyethylen, nicht einer einfachen statistischen Längenverteilung folgen, sondern aufgrund der unterschiedlichen Reaktivität von sekundären und tertiären Kohlenstoffatomen bevorzugt zu bestimmten Verbindungen und Isomerenverteilungen reagieren (Abbildung 21). Außerdem finden sich in der Probe noch erhebliche Anteile des aromatenbasierten Startöls, die aber für die nachfolgenden Berechnungen der Molmassenverteilung und des Aromatenanteils nicht mit einbezogen wurden.

Probe Öl1BF1 und Öl1BF2

In Abbildung 22 wird deutlich, dass die Pyrolyseprodukte der Abfallprobe BF1 (PE) im Bereich der Retentionszeiten von 14 bis 55 min aus einer homologen Reihe von Abbauprodukten besteht, die relative Maxima bei 14,59 min (Länge der Kohlenstoffkette C10) und bei 33,84 min (C23) Retentionszeit besitzen. Im Bereich von 0 bis 14 min Retentionszeit findet sich eine Vielzahl verschiedener Komponenten, die anscheinend nicht einer homologen Reihe folgen und niedermolekulare Zerfallsprodukte und Folgeprodukte darstellen.

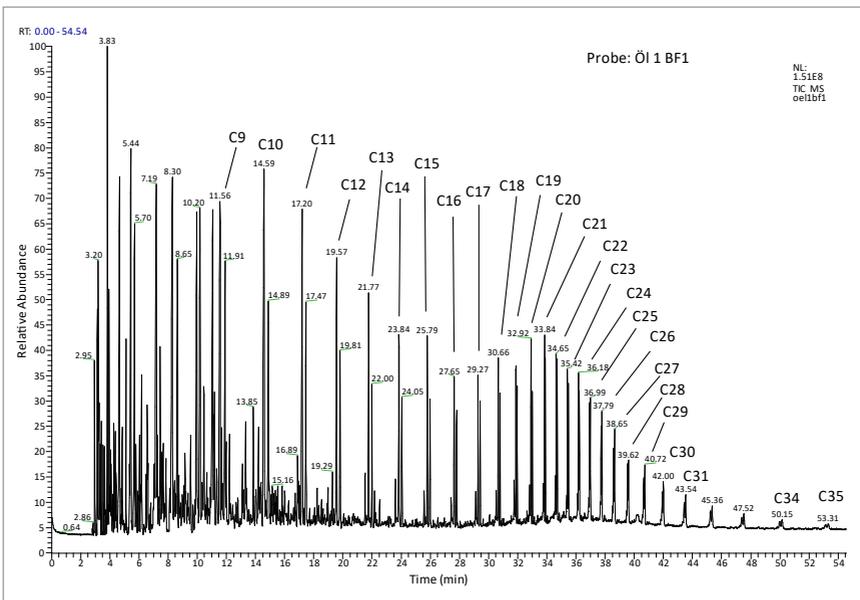


Abbildung 22: Totalionenchromatogramm Öl1BF1 (org. Phase aus dem Versuch Biofabrik 1) mit Angabe der Anzahl an Kohlenstoffatomen je Signalgruppe ab C9

Die qualitative Analyse von Alkanen, Alkenen und Aromaten im Gaschromatogramm gelingt durch die Auswahl von bestimmten Zeigerionen. Es wird deutlich, dass die homologe Reihe durch drei Verbindungen einer Kohlenstoffkettenlänge gekennzeichnet ist. Bevorzugt bilden sich ein Produkt mit zwei Doppelbindungen, ein Produkt mit einer Doppelbindung und das ungesättigte

Produkt. Hierbei ist das Produkt mit einer Doppelbindung das wahrscheinlichste Pyrolyseprodukt. Als Aromaten kommen BTEX und andere Aromaten vor. Inden, Naphthalin sowie Anthracen und deren Derivate liegt im Spurenbereich. Eine ausführliche Analyse befindet sich im Anhang (siehe Anhang).

Die Probe Öl1BF2 ist trotz der unterschiedlichen Reinheit der Einsatzstoffe sehr ähnlich zur Probe Öl1BF2. Ein Vergleich der Totalionenchromatogramme dieser beiden Proben ist im Anhang gezeigt.

Vergleich der Produktöle

Mit Hilfe der GC/MS-Charakterisierung konnte ein Großteil der Pyrolyseprodukte identifiziert und ab einer gewissen Kettenlänge als Verbindungsklasse gesichert zugewiesen werden. Aus dieser Klassifizierung wurde aufgrund der Flächenanteile der Produkte eine differentielle Molmassenverteilung errechnet, die in Abbildung 23 gezeigt ist und für alle Proben ein Maximum bei Produkten mit einer Kettenlänge von neun Kohlenstoffatomen aufzeigt. Alle Produktöle zeigen trotz der unterschiedlichen Einsatzstoffe und der unterschiedlichen Prozessbedingungen eine ähnliche Molmassenverteilung. Die daraus berechnete durchschnittliche molare Masse für die Ölproben wird in Tabelle 10 zusammengefasst.

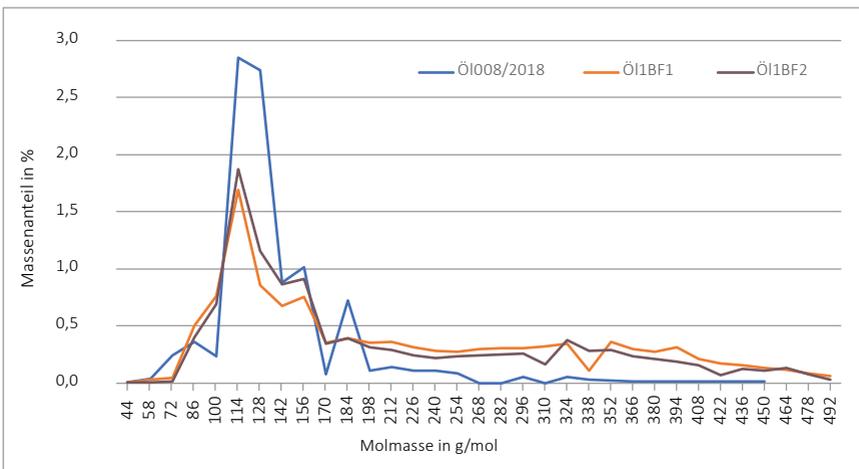


Abbildung 23: Differentielle Molmassenverteilung für die Ölproben 008/2018 (Startöl korrigiert), Öl1BF1 und Öl1BF2; (keine Wachsprodukte)

Grundsätzlich ist bei der Probe Öl008/2018 die Produktverteilung enger. Hier werden aufgrund des Eingangsstoffs Polypropylen als verzweigtes Alkan vorwiegend auch auf der Produktseite verzweigte Alkane, Alkene und Alkadiene gebildet. Weiterhin ist der Aromatengehalt deutlich höher, was insbesondere auf noch enthaltenes Startöl zurückzuführen ist. Die beiden Proben der Biofabrik unterscheiden sich trotz der unterschiedlichen Einsatzstoffqualität kaum. Aus dem Einsatzstoff Polyethylen und dem statistischen Kettenabbau entsteht molmassenabhängig eine homologe, sanft steigende und wieder abfallenden Reihe von unverzweigten Alkanen, Alkenen und Alkadienen. Die sonstigen Stoffe scheinen eher zu Koks abzureagieren. Die Verteilung zwischen Alkanen, Alkenen und Aromaten findet sich in Tabelle 10. Aufgrund des enthaltenen Startöls bei Probe Öl008/2018 wurde eine Bereinigung um die Startölanteile errechnet, sodass eine weitere Zeile „Öl008/2018 korrigiert“ eingeführt wurde.

Proben	arithm. Mittel der molaren Masse [g/mol]	Dichte	alle Aromaten in %	davon BTEX in %	Alken in %	Alkan in %
Öl 008/2018		0,782	26,8	k.A.	25,0	48,2
Öl 008/2018 korrigiert	139,2		8,9	k.A.	30,5	58,7
Öl1BF 1	160,1	0,748	11,8	3,7	34,2	54,0
Öl1BF 2	154,8	0,777	10,2	1,9	39,5	50,3

Tabelle 10: Zusammenfassung mittlere molare Masse, Dichte und Anteile Alkan, Alken, Aromaten in den Produktölen

Proben Öl2BF1 und Öl2BF2 (wässrige Phasen)

Die wässrigen Phasen der Pyrolyseprodukte der Versuche BF1 und BF2 sind zum Schutz des Gaschromatographen in Ethanol gelöst worden. Die Totalionenchromatogramme der beiden Proben, die in Abbildung 24 dargestellt sind, zeigen eine weitgehende Ähnlichkeit. Es ist auch zu erkennen, dass im Bereich der Retentionszeiten bis zu 5 min das Lösemittelsystem, Ethanol und die zugesetzten Vergällungsmittel (Methylethylketone und verwandte Carbonylverbindungen), dominiert. Bei Retentionszeiten von 12,6 min tritt 3-Octanon als Komponente auf, sowie bei 19,95 min das Pyrolyseprodukt Caprolactam

das als Monomer aus Polyamid-6 gebildet wird. Im Bereich von 30 bis 50 min Retentionszeit treten auch noch langkettige Alkane auf, die sehr wahrscheinlich durch eine nicht ganz vollständige Abtrennung zwischen organischer und wässriger Phase in die wässrige Phase verschleppt worden sind. Eine Zuordnung und halbquantitative Analyse ist im Anhang. Eine weitergehende Analyse der organischen Komponenten erscheint nicht sinnvoll, da von einem Gehalt der organischen Stoffe von unter 4 % ausgegangen wird.

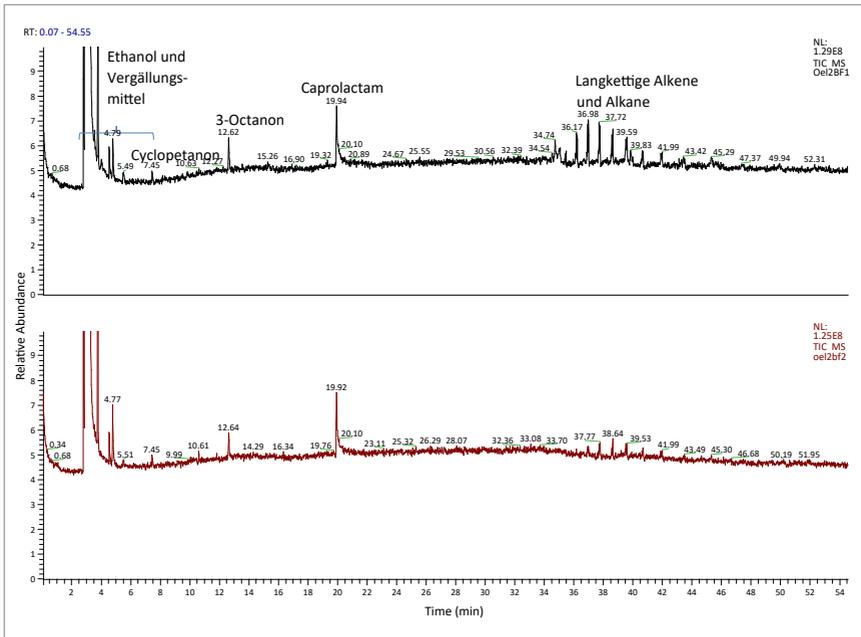


Abbildung 24: Totalionenchromatogramme der Proben ÖI2BF1 und ÖI2BF2 (jeweils die wässrigen Phasen der Versuche BF1 und BF2)

Organische Spurenanalytik

Die Verteilung der organischen Schadstofffrachten ist in Tabelle 11 zusammengefasst. Grundsätzlich sind vier Schadstoffkategorien untersucht worden, BTEX (niedrigsiedende Aromaten), PAK (polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe), PCB (polychlorierte Biphenyle) und Dioxine (TCDD, Tetra-

chlordibenzodioxin und Abkömmlinge). Während PCB und Dioxine in keinem der Produkte nachgewiesen werden konnten, finden sich die Kategorien BTEX und PAK in einigen der Pyrolyseprodukte wieder. Der Schwerpunkt der BTEX-Fracht ist in den Produktölen zu finden, während aufgrund der höheren Siedepunkte der PAKs diese nicht in den Produktölen, sondern vorwiegend in den Wachsen und in geringerem Umfang im Koks zu finden sind. Die wässrigen Phasen (Öl2BF1 und Öl2BF2) sind weitgehend frei von den untersuchten organischen Schadstoffen (Anhang).

Schadstoff	n.d. nicht detektiert; (w) wässrige Phase				
	BF1	Öl1	Öl2 (w)	Wachs	Koks
PAK in mg/kg		n.d.	n.d.	1135	<1
PCB in mg/kg		<0,3	<0,3	<0,6	<0,02
BTEX in mg/kg		52700	<5	11840	683
Dioxine / TCDD in mg/kg		n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
	BF2	Öl1	Öl2 (w)	Wachs	Koks
PAK in mg/kg		n.d.	n.d.	431	<1
PCB in mg/kg		<0,3	<0,3	<0,6	<0,02
BTEX in mg/kg		23800	4,8	2950	135
Dioxine / TCDD in mg/kg		n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
	008/2018	Öl		Wachs	
PAK in mg/kg		n.d.		224	
PCB in mg/kg		<0,3		<0,6	
BTEX in mg/kg		1971		8,5	
Dioxine / TCDD in mg/kg		n.d.		n.d.	

Tabelle 11: Organischen Schadstofffracht aller Produkte

Die Verteilung der leichtsiedenden aromatischen Kohlenwasserstoffe inklusive der Kategorie BTEX in den verschiedenen Produkten wird in Tabelle 11 gezeigt. Man erkennt deutlich die Abnahme der Konzentrationen ausgehend vom Öl über das Wachs bis zum Koks. Die höchsten Konzentrationen wurden im Öl1BF1 gemessen. Die Aufbereitung des Abfalls bei den Versuchsreihen der Biofabrik führt demnach zu einer merklichen Reduktion der BTEX-Fracht. Da

die meisten der leichtflüchtigen aromatischen Kohlenwasserstoffe auf der Liste SVHC (substances of very high concern) stehen, können diese Öle nicht ohne Bedenken direkt in den Verkehr gebracht werden (Grenzwert: < 100 mg/kg). Eine Zumischung in Treibstoffe kann bis zu den erlaubten Höchstkonzentrationen von 35 % Aromaten BTEX erfolgen. Im Bereich der chemischen Industrie sind die BTEX-Aromaten für Synthesen nutzbar.

In Tabelle 12 ist die Verteilung der polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffe (PAK) in den erhaltenen Produkten dargestellt, wobei diese nur im Wachs und Koks bestimmbar waren. Die Gehalte in den Produktwachsen liegen zwischen 224 und 1.135 mg/kg. Auch hier fällt auf, dass die Vorbehandlung und Handsortierung der Abfälle in den Versuchen der Biofabrik zu einer deutlichen Abnahme der Schadstofffracht geführt hat. Weiterhin wird beobachtet, dass bei dem Wachs 008/2018 auch die höheren Homologen der PAK ab Benzo(a)-anthracen detektiert wurden, zu denen auch das Benzo(a)pyren gehört. Diese Vertreter der PAKs werden aufgrund einer höheren Einstufung bezüglich ihrer Toxizität mit strengeren Grenzwerten belegt. Aufgrund der kanzerogenen Eigenschaften der PAKs sind diese für Verkaufsprodukte streng reguliert und dürfen nur mit sehr geringen Gehalten enthalten sein. Eine andere Anwendung als die chemische oder thermische Nutzung erscheint daher nicht angeraten. Polychlorierte Biphenyle (PCB) und polychlorierte Dibenzodioxine sowie andere aromatische Schadstoffe wurden nicht nachgewiesen.

Stoff	LogOil		BF1				BF2			
	008/2018	Öl/Wachs	Öl1/Öl2 (w)/		Wachs/Koks		Öl1/Öl2 (w)/		Wachs/Koks	
Naphtalin	n.b.	8,6	n.b.	n.b.	520	<1	n.b.	n.b.	210	<1
Acena- phtylen	n.b.	<1	n.b.	n.b.	<29	<1	n.b.	n.b.	<5	<1
Acenaphthen	n.b.	12	n.b.	n.b.	8,5	<1	n.b.	n.b.	<5	<1
Fluoren	n.b.	56	n.b.	n.b.	93	<1	n.b.	n.b.	41	<1
Phenanthren	n.b.	98	n.b.	n.b.	400	<1	n.b.	n.b.	180	<1
Anthracen	n.b.	3,5	n.b.	n.b.	48	<1	n.b.	n.b.	<5	<1
Fluoranthen	n.b.	4,1	n.b.	n.b.	5,3	<1	n.b.	n.b.	<5	<1
Pyren	n.b.	2,5	n.b.	n.b.	41	<1	n.b.	n.b.	<5	<1
Benzo(a) anthracen	n.b.	<1	n.b.	n.b.	19	<1	n.b.	n.b.	<5	<1
Chrysen	n.b.	<4300	n.b.	n.b.	<1	<1	n.b.	n.b.	<5	<1
Benzo(b) fluoranthen	n.b.	3,1	n.b.	n.b.	<1	<1	n.b.	n.b.	<5	<1
Benzo(k) fluoranthen	n.b.	<1	n.b.	n.b.	<1	<1	n.b.	n.b.	<5	<1
Benz(a)pyren	n.b.	27	n.b.	n.b.	<1	<1	n.b.	n.b.	<5	<1
Dibenz(ah) anthracen	n.b.	3,2	n.b.	n.b.	<1	<1	n.b.	n.b.	<5	<1
Benzo(ghi) perylen	n.b.	<1	n.b.	n.b.	<1	<1	n.b.	n.b.	<5	<1
Indeno(1,2,3- cd)pyren	n.b.	5,9	n.b.	n.b.	<1	<1	n.b.	n.b.	<5	<1
Summe PAK	n.b.	224	n.b.	n.b.	1135	-	n.b.	n.b.	431	-
Angaben in mg/kg, n.b.=nicht bestimmbar; (w) wässrige Phase										

Tabelle 12: Ergebnisse der Bestimmung PAK nach DIN 38414 in den verschiedenen Produktfraktionen bei LogOil und der Biofabrik

6.3.2 Gaszusammensetzung

Bei den Versuchen mit der Biofabrik konnte die Gasmenge nur aus der Massendifferenz abgeschätzt werden, da kein Gaszähler vorhanden war. Diese betrug 4 und 3,8%. Die Zusammensetzung der Pyrolysegase wurde gaschromatografisch ausgewertet. Sie enthalten Kohlenwasserstoffe mit 10,8% Methan, 55,6% Olefine (vor allem Ethen, Propen) und niedermolekulare Aliphaten und Aromaten. Weitere Komponenten konnten nicht detektiert werden. Es muss aber davon ausgegangen werden, dass Spuren von stickstoffhaltigen Komponenten aus Polyamidresten entstanden sind. Versuche im Labor zeigten, dass in einer Gaswäsche Ammoniak abgeschieden wird. Auch Chlorwasserstoff sollte entstehen, wurde aber nicht nachgewiesen. Gasproben aus den Versuchen LogOil wurden nicht entnommen, da der stationäre Zustand nicht erreicht war. Aus Laborversuchen ist jedoch bekannt, dass vor allem C3- und C4-Produkte entstehen. Der Gasmassenanteil am Produkt betrug 2%.

6.3.3 Anorganische Spurenanalytik

Die Verteilung der anorganischen Elemente im Verlauf der Recycling-Prozesse wurde durch eine umfassende anorganische Spurenanalytik verfolgt. Dem Grunde nach müssen die anorganischen Stofffrachten in den Rückständen der Destillations- und Reinigungsprozesse als Sumpf, Wachs oder Koks zurückbleiben und dort aufkonzentriert werden. Die Ursache für den Eintrag der Elemente wurde in der Beschreibung der Inputmaterialien bereits dargelegt und setzt sich wie beschrieben aus Füll- und Hilfsstoffen sowie benutzungsbedingte Verunreinigungen zusammen. Hierbei gelingt es bei den Biofabrik-Proben besser als bei den LogOil-Proben, den Verbleib der Anorganik zu lokalisieren.

Die Untersuchungen wurden komplementär mit 1) einem Säureaufschluss, gefolgt von einer ICP-OES-Elementanalytik und 2) einem Screening mit Hilfe von RFA (Röntgenfluoreszenzanalyse) durchgeführt. Es ist festzuhalten, dass die Methode 1) die Referenzmethode darstellt und 2) als Relativmethode betrachtet wird, da sie zur Feststoffanalytik gehört, die systembedingt mit vielen Fehlern behaftet ist und daher nur Tendenzen aufzeigen kann. Die Ergeb-

nisse, die mit RFA erhalten wurden, sind entsprechend gekennzeichnet. Für die Verfolgung der anorganischen Elemente des LogOil-Verfahrens sind in der nachfolgenden Tabelle 13 die Gehalte von Einsatzstoff und der Folgeprodukte zusammengefasst. Eine Vielzahl der Elemente, die im Einsatzstoff gefunden werden, sind ebenfalls im Wachsmaterial, nicht aber im Produktöl vorhanden. Jedoch ist die erwartete deutliche Aufkonzentrierung der anorganischen Stoffe nicht regelmäßig zu beobachten. Dies ist vermutlich auf eine Sedimentation der Schwerelemente im Wachs zurückzuführen. So ist eine Aufkonzentrierung im Wachs für die Elemente Antimon und Cadmium zu beobachten, nicht aber für Eisen, Blei, Chrom, Kupfer, Mangan und Nickel. Eine weitere Erklärung könnte die unterschiedliche Sedimentationsneigung der Metallsalze sein.

Anorganische Analyten LogOil 008/2018	Einsatzstoff	Öl	Wachs
Eisen in %	0,05	<0,01	<0,01
Eisenoxid in %	0,07	<0,01	<0,01
Spurenstoffe in mg/kg			
Antimon (Sb)	2,2	1,2	3,7
Arsen (As)	<3	<1	<1
Blei (Pb)	<4	<1	<3
Cadmium (Cd)	0,11	<0,1	0,15
Chrom (Cr)	43	<1	2
Kupfer (Cu)	18	<1	3,5
Mangan (Mn)	8,2	<1	1,9
Nickel (Ni)	21	<1	<1
Quecksilber (Hg)	<0,13	<0,1	<0,1
Tellur (Te)	<3	<20	<3
Thallium (Tl)	<0,5	<0,5	<0,5
Vanadium (V)	<1	<1	<1
Zink (Zn)	18	2,7	23
Zinn (Sn)	<1	<1	<2

Tabelle 13: Ergebnisse der anorganischen Spurenanalytik im Verlauf des Versuches LogOil 008/2018

Der Vergleich der Gehalte anorganischer Stoffe beim Versuch Biofabrik 1 liefert hier ein konsistenteres Bild, da aus dem Inputmaterial neben zwei verschiedenen Produktölen auch Wachse und Koks erhalten werden. Die bezogen auf die enthaltenen Elemente komprimierteste, dichteste Fraktion dieses Prozesses ist der Koks und dieser stellt bei allen anorganischen Elementen konsequent die Fraktion mit dem höchsten Gehalt und damit die Schadstoffsenke der Anorganik, inklusive der potentiellen anorganischen Schadstoffe dar. Weitere, aus der RFA gewonnene Messwerte, befinden sich im Anhang.

Anorganische Analyten im Versuch BF1	Einsatzstoff	Ö1BF1	Ö2BF1 (w)	Wachs	Koks
Massenanteil Produkt in%		30,0	3,1	10,4	10,4
Asche in %	1,58				56,7
TOC in %	75,9	80,0	0,039	81,2	21
Schwefel in %	0,02	0,01	n.d.	0,003	0,39
Chlor in %	0,26	0,018	n.d.	0,04	3,5
Fluor in %	0,002	0,002	n.d.	0,0007	0,019
Brom in %	0,02	<0,007	n.d.	<0,007	0,35
Halogene gesamt in %	0,282	0,02	n.d.	0,0407	3,869
Eisen in %	0,11	<0,01	<0,01	<0,01	1,2
Eisenoxid in %	0,16	<0,01	<0,01	<0,01	1,7
Spurenstoffe in mg/kg					
Sb	9,9	2,9	<1	3,7	230
As	<1	<1	<1	<1	<4
Pb	52	<1	<1	<3	380
Cd	0,24	0,1	0,11	0,15	6,3
Cr	34	1,1	<1	2	85
Cu	31	16	2,7	3,5	450
Mn	24	<1	<1	1,9	170
Ni	17	<1	<1	<1	30
Hg	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
Te	<21	<3	<3	<3	<3
Tl	<0,5	<0,5	1,1	<0,5	<0,5

V	<1	<1	<1	<1	3
Zn	250	13	4,1	23	1900
Sn	<7	<1	<1	<2	150

Tabelle 14: Ergebnisse der anorganischen Spurenanalytik im Verlauf des Versuches Biofabrik 1; (w) wässrige Phase

Das Aufkonzentrieren der Anorganik in der Koksfraktion im Versuch Biofabrik 1 lässt sich auch auf den Versuch Biofabrik 2 übertragen. Aufgrund der Handsortierung und Reinigung, die vor Beginn des Versuches Biofabrik 2 zusätzlich durchgeführt wurde, sind typische benutzungsbedingte Verunreinigungen, die sich im Chlor- und Schwefelgehalt zeigen deutlich verringert, und das sowohl im Eingangs- als auch in allen Produktströmen. Allerdings fällt auf, dass der Gehalt gewisser additivbedingter Verunreinigungen wie z. B. Sb (Flammschutzmittel) und Zn, TiO₂ (Pigmente) im Koks des Versuches Biofabrik 2 deutlich erhöht gegenüber dem Koks aus Biofabrik 1 sind (Tabelle 15). Weitere, aus der RFA gewonnene Messwerte befinden sich im Anhang.

Anorganische Analyten im Versuch BF2	Einsatzstoff	Ö1BF2	Ö2BF2 (w)	Wachs	Koks
Massenanteil Produkt in %		20,6	5,4	73,1	7,5
Asche in %	5,55				60,3
TOC in %	83,0	77,9	0,03	83,9	21,8
Schwefel in %	0,008	0,006	n.d.	<0,003	1,2
Chlor in %	0,07	0,019	n.d.	0,011	0,09
Fluor in %	0,002	0,001	n.d.	<0,0004	0,011
Brom in %	0,02	<0,007	n.d.	0,013	<0,012
Halogene gesamt in %	0,092	0,02	n.d.	0,024	0,101
Eisen in %	0,05	<0,01	<0,01	<0,01	1,3
Eisenoxid in %	0,07	<0,01	<0,01	<0,01	1,8
Spurenstoffe in mg/kg					
Sb	80	2,1	1,1	5,2	4000
As	<1	<1	<1	<1	<5
Pb	<1	<1	<1	<1	260

Cd	<0,1	0,21	<0,1	0,1	4,6
Cr	7,9	<1	1,2	3,3	76
Cu	15	21	<1	<1	450
Mn	9,7	<1	<1	<1	190
Ni	5,8	<1	1	2	31
Hg	<0,11	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
Te	<3	<3	<13	<3	<3
Tl	<0,5	<0,5	0,5	<0,5	<0,5
V	<1	<1	<1	<1	4,1
Zn	71	32	13	3,2	2100
Sn	<2	<1	<1	<2	130

Tabelle 15: Ergebnisse der anorganischen Spurenanalytik im Verlauf des Versuches Biofabrik 2; (w) wässrige Phase

6.3.4 Schadstoffsenken

Es bleibt festzuhalten, dass die Produkte entlang der Recyclingprozesse bezüglich der verschiedenen Schadstoffkategorien eine spezifische Historie der Aufkonzentrierung in bestimmten Produktgruppen mit sich bringen. So konnte gezeigt werden, dass die leichtsiedenden aromatischen Kohlenwasserstoffe, die auch die einfachen Vertreter BTEX beinhalten, in allen organischen Produktölen, nicht aber in den wässrigen Fraktionen (Öl2BF1 und Öl2BF2), in hoher Konzentration vorhanden sind. Diese Produktöle können daher als Schadstoffsenken für diese Schadstoffkategorie identifiziert werden. Andererseits sind die leichtsiedenden aromatischen Kohlenwasserstoffe gut geeignete Ausgangsstoffe für chemische Synthesen und können daher auch als Intermediate verstanden werden. Die Schadstoffsenke für die PAK sind vor allem die Wachse. Dies kann vor allem durch die Lage der Siedepunkte dieser Stoffklasse erklärt werden. Weitere organische Schadstoffe konnten sowohl qualitativ als auch quantitativ nicht erfasst werden und spielen im Rahmen der gebildeten Produkte aller drei durchgeführten Versuche keine Rolle.

Die Untersuchung der anorganischen Stoffe zeigt deutlich, dass für die anorganische Stofffracht und damit auch teilweise Schadstofffracht insbesondere der gebildete Koks die Senke ist. Da nur beim Biofabrik-Prozess Koks separat als Fraktion und Rückstand gewonnen wurde, ist dies nur hier gut und eindeutig dokumentierbar. Beim LogOil-Versuch wird als Rückstand eine Wachsfraction erhalten. Die anorganische Analytik ist bezüglich dieses Wachsrückstandes nicht eindeutig und zeigt vorwiegend eine Aufkonzentrierung von leichten anorganischen Elementen und vermeintlich feinkristallinen Salzen, während die meisten Schwerelemente nicht mit den erwarteten erhöhten Gehalten festgestellt werden können. Die Erklärung ist vermutlich in der Sedimentationsneigung von Salzen schwererer Elemente zu suchen, lässt aber eine sachliche Lücke zurück.

6.3.5 Bewertung

Die organischen Produktöle aus dem LogOil-Versuch und den Biofabrik-Versuchen weisen mit einer mittleren Molmasse von 139 bis 160 g/mol und einer Zusammensetzung aus 50–60 % Alkanen, 30–40 % Alkenen und ca. 10 % Aromaten für eine weitere Aufarbeitung im Steamcracker eine recht hohe Alkenkonzentration auf. Es wurde herausgestellt, dass die organischen Produktöle Schadstoffsenken für die leichtsiedenden aromatischen Kohlenwasserstoffe darstellen. Weiterhin finden sich – je nach Fraktion in den LogOil-Produktölen – teilweise deutliche höhere Aromatengehalte. Daneben sind durch die in dieser Studie dokumentierten Untersuchungen der anorganischen Stoffe Gehalte von Chlor und Schwefel gefunden worden, die über den im Rohöl üblichen Gehalten liegen. Eine Nutzung im Steamcracker oder in anderen Prozessen ist daher vermutlich nur nach einer Reinigung oder vorgelagerten Raffination möglich.

Die wässrige Phase des Produktöls, Öl2BF1 und Öl2BF2, sind wässrige Phasen, die vor allem durch eine nicht durchgeführte Vortrocknung verursacht wurden und enthalten nur wenig Organik. Sie sind kaum für eine Weiterverarbeitung nutzbar und sollten durch eine Optimierung der Prozessierung (Vortrocknung) vermieden werden.

Die Produktwachse stellen eine Schadstoffsenke für PAK dar und enthalten daneben noch signifikante Gehalte an BTEX und geringere Mengen an anorganischen Schadstofffrachten. Daher sind diese Wachse nicht direkt für einen Einsatz im Endkundenbereich denkbar, sondern nur für eine thermische Nutzung als Ersatzbrennstoff unter kontrollierten Verbrennungsbedingungen oder eine stoffliche Nutzung in einem Vergasungsprozess, um eine vollständige Umsetzung der Aromaten zu gewährleisten.

Die Koks-Fractionen enthalten neben geringeren, aber signifikanten und für das Inverkehrbringen zu hohen PAK-Gehalten, insbesondere hohe anorganische Schadstofffrachten. Sie eignen sich nach einer Vergasung oder Verbrennung in einer Müllverbrennungsanlage nur zur Deponierung und müssen je nach individueller Elementverteilung gegebenenfalls für die zurückbleibende Asche als Sondermüll betrachtet werden. Falls sortenreine Stoffe und eine hohe Elementfracht eines kritischen bzw. seltenen Elementes in der Asche vorhanden ist, könnte auch eine Wiedergewinnung bestimmter Elemente in Erwägung gezogen werden. Für eine geringere Bildung von PAK ist es hilfreich, wenn keine verunreinigten Polyolefine eingesetzt werden.

6.4 Massen- und Energiebilanz

6.4.1 Untersuchungen an der Verölungsanlage LOGOIL

Im Folgenden wird auf die Ergebnisse der durchgeführten Versuche eingegangen. Die Versuche wurden nach dem oben genannten Schema durchgeführt. Es zeigte sich, dass bei dem Einsatzstoff Polypropylenfolie mit einer Schüttdichte von ca. 0,02 kg/l erhebliche Probleme bei der Zudosierung zur Erreichung des gewünschten Durchsatzes bestanden, sodass nur eine Förderung von durchschnittlich 2,7 kg/h möglich war. Die LogOil-Anlage kam deshalb in acht Tagen auf einen Durchsatz von nur zirka 560 kg. Eine höhere Dosierrate wäre möglich gewesen, wenn kompaktere Einsatzstoffe wie Pellets oder Agglomerate verwendet worden wären.

Weitere Probleme gab es mit den Füllstandsdetektoren des Reaktors (Abbildung 25) und infolgedessen mit dem Umwälzsystem. Deshalb musste der Versuch nach 8 Tagen abgebrochen werden. Eine geplante Wiederholung der Versuche konnte im Rahmen der Projektlaufzeit nicht mehr durchgeführt werden.

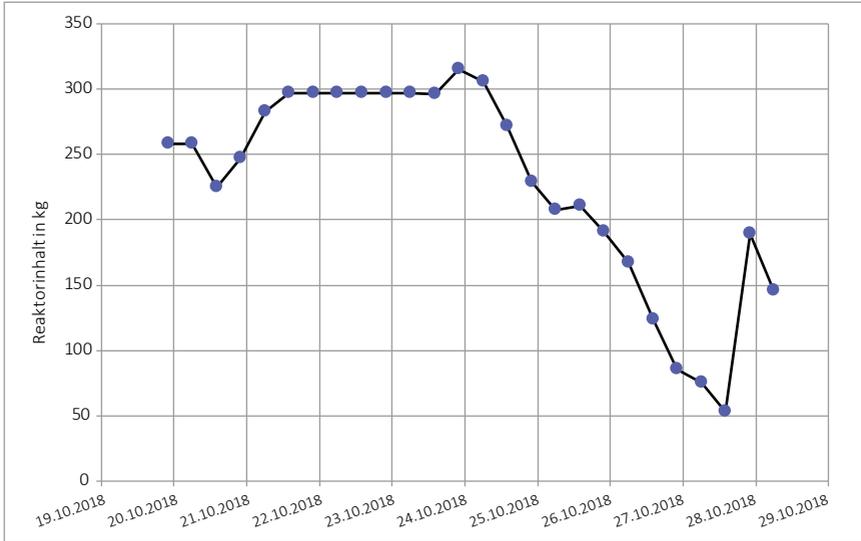


Abbildung 25: Reaktorinhalt über die Versuchszeit – defekte Füllstandssensoren führen zu einer Verringerung des Reaktorinhaltes.

In Abbildung 26 ist die Massenbilanz im Zeitraum des Anfahrvorganges zu sehen. Auf die Darstellung der Energie- und Stoffbilanz wurde verzichtet, da die Produktqualitäten aufgrund des Startöleinflusses noch nicht dem Endprodukt entsprechen dürften und der Durchsatz noch nicht der fünffachen Menge des vorgelegten Startöls entsprach. Die Auswertung eines als quasistationär betrachteten Zeitraums am 26.10.2018 zwischen 06:00 und 14:00 Uhr, bei dem auch alle Proben analysiert wurden, führte zudem zu ähnlichen Ergebnissen wie bei der integralen Bilanz.

Trotz des quasistationären Zustands mit Resten von Startöl kann festgehalten werden:

- 562 kg des PP-Einsatzstoffes und 240 kg Startöl gehen als Input in die Anlage. 622 kg als Produktöl, 20 kg als Produkt-Wachs und 14,5 kg als Produktgas sind der Output der Anlage, wobei der Reaktorinhalt am Ende des Versuches bei 145 kg lag (Bilanzkreis A).
- Im Bilanzkreis B ist zusätzlich das rückgeführte Produktöl dargestellt, welches den Reaktorfüllstand ausgleicht und zugleich die Viskosität der im Reaktor umgewälzten Flüssigkeit stabilisiert. Am Ende der 8-tägigen Versuchsdauer ist zu erkennen, dass der Reaktorinhalt geringer ist (240 kg Startöl bei Versuchsstart / 145 kg bei Versuchsende), was auf die defekten Füllstandsdetektoren zurückzuführen ist.
- Insgesamt ist zu erkennen, dass der Einfluss des Startöls in dieser Bilanz noch sehr groß ist. Die letzten entnommenen Proben vor dem Versuchsabbruch zeigten jedoch schon einen sehr geringen Anteil an Startöl in den Produkten. Dies bestätigt die Forderung, dass mindestens der Durchsatz der fünffachen Menge des vorgelegten Startöls (Reaktorvolumen) notwendig ist, um dessen Einfluss zu minimieren und somit eine verlässliche Bilanz zu erstellen.
- Hinsichtlich der Energiebilanz sind neben den massenbezogenen Energieströmen insbesondere die nicht massenbezogenen Energieströme interessant (Wärmeverluste, Eigenbedarf für die Transportapparate und die Beheizung des Systems). Der Eigenbedarf an elektrischer Energie lag für die Anlage im untersuchten Zeitraum spezifisch bei ca. $10 \text{ kWh/kg}_{\text{Einsatzstoff}}$ was als sehr hoch einzuschätzen ist (die über den Kunststoff eingebrachte Energie liegt in der gleichen Größenordnung). Diese basieren zum überwiegenden Teil auf den Wärmeverlusten, die durch die Rückführung der abgekühlten Schwesieder erfolgen. Diese werden bei Reaktionstemperatur auf dem untersten Boden der Kolonne entnommen, kühlen dabei ab und werden zum Erreichen des Füllstands des Reaktors wieder zugesetzt. Die rückgeführte Menge entsprach in etwa der gleichen Menge wie das abgeführte Zielprodukt. Darüber hinaus entstanden Wärmeverluste über die Wandungen und durch den hohen Eigenbedarf für die Flüssigkeitsumwälzung im System. Entsprechend würde sich bei einem höheren Durchsatz der Reaktorinhalt über den

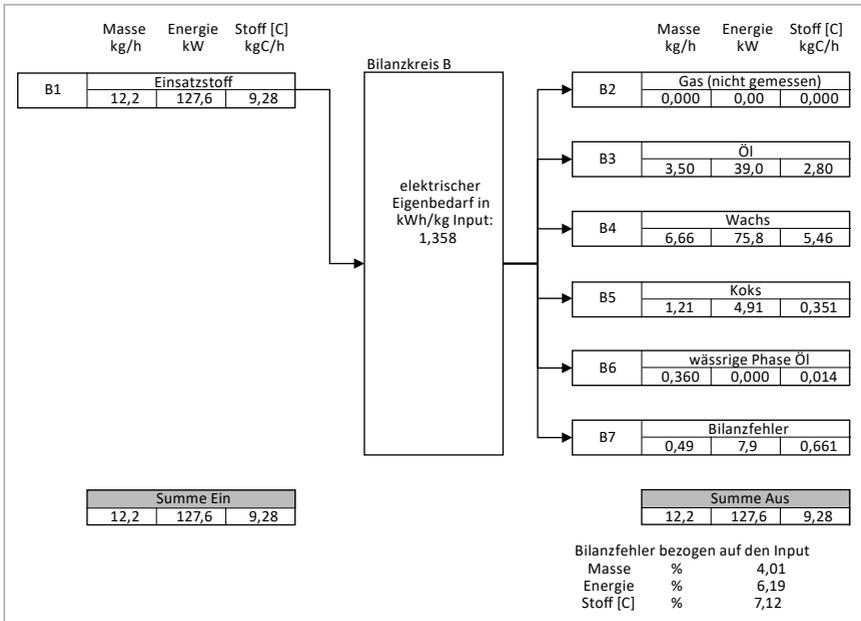


Abbildung 27: Bilanzierung der Versuche am 24.10.2019 – Einsatz von DSD-Material

Daraus lässt sich ablesen:

- Es können ca. 12–13 kg/h als Einsatzmaterial in die Anlage eingebracht werden. Zu berücksichtigen ist, dass die Versuchsdauer eher gering war (Versuch 1–1:45 h und Versuch 2 2:00 h), da verschiedene technische Probleme auftraten.
- Der Energiebedarf, der nur elektrisch gedeckt wurde, betrug ca. 1,4 kWh/kg Einsatzstoff und basiert auf dem Zählerstand des Energieversorgers.
- Das Outputmaterial besteht zu einem großen Teil aus Wachs (55 Ma.%), nur eine geringere Menge wird zu Öl (29 Ma.%) umgewandelt, wobei sich beide Fraktionen im jeweilig anderen Produkt befinden.
- Durch die Bilanzierung der Input- und Outputströme (ohne Quantifizierung der Gasmenge) und der durchgeführten Analysen von während der Versuche entnommenen Proben können ca. 4 % der Masse nicht nachgewiesen werden. Eine geschlossene Energie- und Kohlenstoffbilanz ist nur unter

der Annahme, dass die Gasmenge der fehlenden Masse entspricht, möglich. Die restlichen Bilanzfehler für die Energie- und Stoffbilanz können auf die zu kurze Versuchszeit, aber auch auf Messungenauigkeiten und mögliche Senken in der Anlage zurückgeführt werden.

- Insbesondere hinsichtlich der Bilanzierungsfähigkeit des Prozesses zeigt sich, dass auch diese Anlage nur bedingt geeignet war, um genaue Erkenntnisse hinsichtlich der bisher noch offenen Fragen zu den Produktausbeuten, Produktqualitäten und der Prozessstabilität auf Grundlage einer geschlossenen und validen Bilanzierung analog zu großindustriellen Anlagen zu ermöglichen. Dies wäre nur mit einer Versuchskampagne über einen längeren Zeitraum und der Erfassung der Gasmenge möglich, sodass Bilanzfehler, die über das Anfahr- und Abfahrverhalten der Anlage zustande kommen, einen geringeren Einfluss auf die Bilanz ausüben. Dazu ist eine stabile Fahrweise erforderlich.

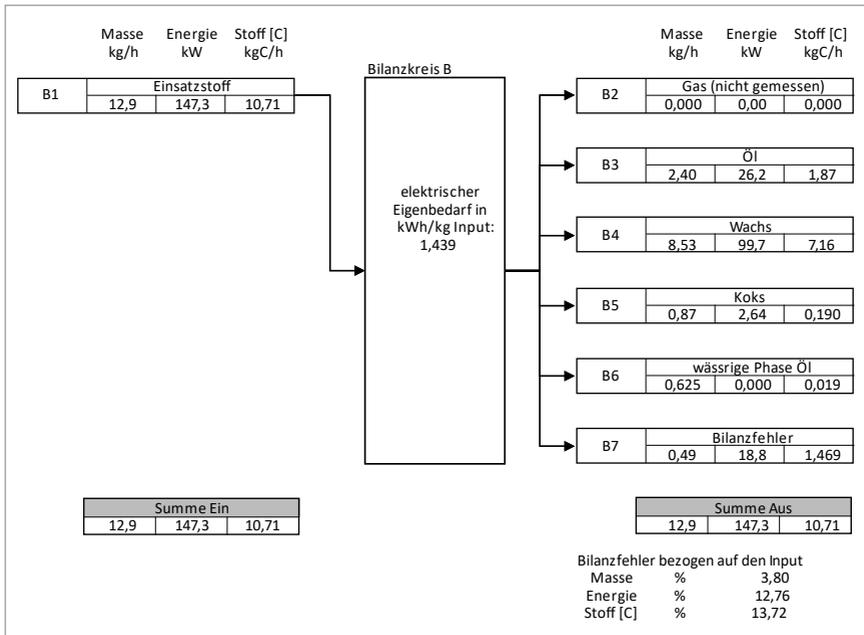


Abbildung 28: Bilanzierung der Versuche am 25.10.2019 – Einsatz von handsortiertem DSD-Material

6.5 Bewertung der untersuchten Technologien

6.5.1 LogOil

Die LogOil-Versuche zeigen, dass bei reinem Polypropylenfolienmaterial (abgesehen vom Chlorgehalt) auch gute, für die Verwendung in einem Steamcracker geeignete Produkte anfallen können. Der Anteil an Heteroatomen im Produktöl ist niedrig. Trotz des reinen Materials (0,03 % Chlor im Input) fällt der Chlorgehalt von 600 mg/kg im Produktöl negativ auf. Dieser scheint auf Additive oder andere Verunreinigungen zurückzuführen sein. Auch die typische, anzustrebende Spezifikation von weniger als 1 % Olefinanteil wurde nicht erreicht, was jedoch speziell mit lokal geforderten Steamcracker-Inputqualitäten abgeglichen werden müsste. Trotz der relativ hohen Reinheit des Einsatzstoffes und der Produkte ist damit dennoch vor dem Einsatz in einem Steamcracker ein Hydrierungsprozess zur Entfernung der Heteroatome wie Chlor und zur Absättigung der Olefine vorzuschalten, sofern die Öle nicht nur in sehr verdünnter Form dem Raffinerie- oder Steamcrackerstrom zugegeben werden.

Die Produktwachse weisen einen unerwartet hohen Gehalt an PAK (224 mg/kg; Benzo(a)pyren 27 mg/kg) auf. Es ist dabei nicht auszuschließen, dass dies auf den Einfluss des Startöls zurückgeführt werden kann. Auch andere Störstoffe wie Cadmium und der grundsätzlich hohe Aschegehalt erschweren eine stoffliche Verwertung. Eine stoffliche Nutzung des Sumpfwachses kann nur über den Einsatz in einem weiteren Crackverfahren innerhalb einer Raffinerie oder eine Vergasung erfolgen, die mit der entsprechenden Qualität auch arbeiten können. Ein verantwortungsvoller Umgang mit dem Sumpf- und Ölprodukt muss vor allem bei realen, verunreinigten Kunststoffeinsatzstoffen aus toxikologischer Sicht zwingend gewährleistet werden.

Hinsichtlich des Stoffdurchsatzes war die Anlage von LogOil trotz einer Auslegung für 50 kg/h aufgrund der Dosierung von kaum verdichtetem Folienmaterial (Schüttdichte von 0,02 kg/l) auf ca. 4 kg/h bei einem Reaktorvolumen von ca. 500 l begrenzt. Das bedeutet, dass eine RZA von 0,008 kg/(l h) erreicht

wurde. Eine Raumzeitausbeute wäre nach Angaben von LogOil maximal 0,1 kg/(1 h), was in einer früheren Studie [73] im Labor auch erreicht wurde. Voraussetzung ist jedoch, dass genügend Wärme in den Reaktor eingetragen werden kann. Die benötigte Leistung für die Verölung selbst wäre bei einem zehnfachen Durchsatz entsprechend höher. Angesichts einer Reaktionstemperatur von 350 °C für 4 kg Polypropylen pro Stunde und einer Maximaltemperatur der Anlage von 400 °C muss dann von einer Wärmeeintragslimitierung ausgegangen werden. Bei der geringen Raumzeitausbeute ergibt sich jedoch ein sehr hoher Wärmeverlust über das ausgeschleuste und wieder eingesetzte kalte Schweröl und die Wandungen, sodass keine Energieeffizienz berechnet werden konnte. Eine höhere Dosierleistung und schnellere Umsetzungsgeschwindigkeiten sind dringend erforderlich, was zu höheren Raumzeitausbeute und einer besseren Energieeffizienz führen dürfte. Überprüft werden muss, ob der erforderliche Wärmeeintrag auch bei höheren Durchsätzen gewährleistet werden kann. Auch der Einfluss realer Mischkunststoffmischungen auf das Langzeitverhalten der Anlage muss nachgewiesen werden, da von einer Anreicherung schwerer Komponenten im Reaktorsumpf ausgegangen werden muss und es vor allem durch im Kunststoff enthaltene Polyamide zu erheblichen Veränderungen im Produktspektrum kommen kann. Maßnahmen gegen eine Repolymerisation im Produkt, die besonders beim Einsatz von Polyamiden im Labor nachgewiesen wurden, sowie konstante Bedingungen in der Kolonne können zu einem stabileren Betrieb führen.

6.5.2 Biofabrik

Die beiden Versuche bei der Biofabrik zeigen mit 27 % bzw. 19 % Produktöl nur eine geringe Ausbeute hinsichtlich eines Einsatzstoffes für einen Steamcracker auf. Die Wachsfraktion ist mit 51 bzw. 66 % Masse die Hauptfraktion. Sie könnte in einer Raffinerie als Vakuumgasöl in einem Hydrocracker oder FCC-Cracker eingesetzt und stofflich genutzt werden. Aufgrund der hohen Verunreinigungen muss jedoch auch hier eine Hydrierung in Erwägung gezogen werden. Um eine Hydrierung zu umgehen, ist der Einsatz der Wachsfraktion in einem geeigneten Vergaser mit einer entsprechenden Gasaufbereitung und Einbindung der Metalle in einer Schlacke analog zu der Vakuumgasölrückstands-

vergasung (z. B. in der Raffinerie in Leuna realisiert) möglich. Das entstehende Synthesegas könnte zu Methanol und weiter zu Olefinen verarbeitet werden. Inwieweit die Einbindung in eine bestehende Anlage möglich ist, hängt jedoch stark von der jeweiligen Vergasung und der dort geforderten Spezifikation für den Einsatzstoff ab.

Hinsichtlich der Reinheit der Öle und Wachse zeigt sich, dass eine geeignete Vorsortierung die Reinheit der Produkte (insbesondere Chlor) verbessert. Dennoch sind die Halogengehalte (Chlor) organischer Verbindungen im Vergleich zu typischen Erdölen, die für den Einsatz in der Raffinerie unter 1 mg/kg [125] aufweisen sollten, mit ca. 200 mg/kg sehr hoch. Bemerkenswert ist bei der Pyrolyse mit realen Kunststoffabfällen, dass offenbar durch die höhere Betriebstemperatur mit dem Füllstoff Kalk viel chlorhaltiges Material zu Chlorwasserstoff pyrolysiert und als Kalziumchlorid gebunden wird, was die hohen Chlorgehalte der Koksprobe erklärt. Das Produkt weist weniger Chlor als der Einsatzstoff auf. Wieviel Chlor in die einzelnen Produkte gelangt, kann demnach vom Einsatzstoff der Pyrolyse und der darin enthaltenen Additive abhängen.

Betrachtet man den Stoffdurchsatz von 12,2–12,9 kg/h, dann ist dieser bei kleinem Reaktorvolumen hoch. Die damit verbundene geringe Verweilzeit im Reaktor führt jedoch zu höhermolekularen Produkten (Wachse). Anhand des Produktspektrums kann festgestellt werden, dass bei höherer Dosierate weniger stark gecrackt wurde, sodass der Wachsanteil zunahm. Hinsichtlich des gewünschten Produkts (Öl) ist hier bereits die maximale Förderrate überschritten worden. Der Wärmeeintrag in das System wäre für eine optimierte Ölausbeute bei diesen Betriebsbedingungen limitierend. Die Raumzeitausbeute betrug bei der Produktverteilung 0,5–0,8 kg/(l h) (Tabelle 16). Die Wärmeverluste sind bei diesen Raumzeitausbeuten zu vernachlässigen, sodass die benötigte Energie von 1,36–1,44 kWh/kg niedrig ausfiel. Jedoch muss die geringe Ölausbeute bzw. die hohe Molmasse der Produkte mitberücksichtigt werden, sodass sich nach einer Normierung (Gleichung 1) Werte von 1,75 bzw. 1,92 kWh/kg ergeben.

Hinsichtlich der Herstellerangaben der Biofabrik konnte bestätigt werden, dass die Prototypanlage ein Pyrolyseöl/Wachsgemisch mit einem Durchsatz von 250 kg/Tag erzeugt. Die Ausbeute an Öl und Wachs lag bei 85 % (Tabelle 16) und entspricht in etwa 1 l/kg Kunststoff. Bei unsortiertem Einsatzstoff verschlechtert sich die Ausbeute. Der vom Anbieter angegebene benötigte Energiebedarf von 1 kWh/kg Einsatzstoff (1,18 kW/kg Öl) sowie der auf der Internetseite veröffentlichte Werte von „0,5 kWh/kg Plastikabfall“ [126] sind zu hinterfragen. Die Anlage konnte zeigen, dass sie Mischkunststoffe verarbeiten kann. Die Biofabrik hat auch Maßnahmen ergriffen, um die dabei auftretenden Probleme (Dosierung, Anbackungen) zu lösen, sodass die auf dem Markt angebotene Weiterentwicklung in einer ausgereifteren Form als der Prototyp vorliegen sollte.

Da die Energie zur Spaltung unmittelbar in den Energieaufwand, jedoch nicht in die Ölausbeute eingeht, empfiehlt es sich, zur besseren Vergleichbarkeit eine molmassenabhängige Normierung gemäß Abbildung 10 zu verwenden. Der dort gezeigte Verlauf des Energieeinsatzes wurde dazu durch einen hyperbolischen, empirischen Ansatz mit angepasst. Der Einfluss der internen Energiefreisetzung durch Aromaten kann ebenfalls berücksichtigt werden. Der Temperatureinfluss fehlt und ist auf 350 °C bezogen. Auf Basis dieser Normierungen können Pyrolyseprodukte unterschiedlicher Molmasse und Ausbeuten besser gegenübergestellt und grob verglichen werden.

Gleichung 1:

$$E_N = \frac{E}{m_P} \cdot \frac{E_{\bar{M}_P}}{E_{M_{\text{Heptan}}}} + \frac{3 M_{\text{H}_2}}{M_{\text{Heptan}}} \cdot H_{S_{\text{H}_2}} \cdot Y_{\text{Aromate}} = \frac{E}{m_P} \left(1,2 - \frac{20 \frac{\text{g}}{\text{mol}}}{\bar{M}_P} \right) + 2,363 \frac{\text{kWh}}{\text{kg}} \cdot Y_{\text{Aromate}}$$

Gleichung 2:

$$RZA_N = RZA \frac{M_{\text{Heptan}}}{\bar{M}_P} = \frac{\dot{m}_P}{V_R} \cdot \frac{100 \frac{\text{g}}{\text{mol}}}{\bar{M}_P}$$

	LogOil	Biofabrik 1	Biofabrik 2
Auslegungsdurchsatz in kg/h	50	10,4	10,4
Einsatzstoff	PP (98 %) Folie	MKS Folie	MKS (PE) Folie
Temperatur in °C	350	500	500
Energieaufwand in kWh/kgProdukt	10 (hohe Verluste)*	1,36	1,44
Energieaufwand (E/mP) auf Molmasse normiert in kWh/kgProdukt		1,75	1,92
Energieaufwand (EN) normiert in kWh/kgProdukt		1,83	1,97
Durchsatz in kg/h	4*	12,2	12,9
Reaktorvolumen in l	500	16	16
Ausbeute			
Gas (ber.)		10 %	3 %
Öl	82 % (mit Einfluss Startöl)	27 %	19 %
Wachs		51 %	66 %
Koks		9 %	7 %
Wasser		3 %	5 %
mittl. Molgewicht Produkte (g/mol)	139	Öl: 160 Wachs: >240	Öl 154 Wachs: >240
RZA (Öl + Wachs) in kg/(l h)	0,008	0,58	0,68
RZA (Öl) in kg/(l h)	0,008*	0,2	0,15
RZA _N (Öl) in kg/(l h)	0,0058	<0,127	<0,097
Energieaufwand/Energiegehalt Öl + Wachs		29,4 %	24,4 %

* könnte durch Prozessoptimierung verbessert werden

Tabelle 16: Vergleich der Versuche LogOil und Biofabrik

Vergleicht man die beiden Verfahren, so wird deutlich, dass die Biofabrik für die Pyrolyse bei annähernd gleichen Ausbeuten deutlich höhere RZAs erreicht und damit weniger Reaktorvolumen als die Verölung von LogOil benötigt. Allerdings weisen die Produkte der Biofabrik ein sehr hohes Molekulgewicht auf. Da jedoch die Molmasse der Wachse nicht zuverlässig bestimmbar war, konnte mit dem normierten RZAN-Wert kein sinnvoller Vergleich durchgeführt werden. Auch die Limitierung bei der Dosierung der LogOil-Anlage verzerrt dieses Bild, da höhere Temperaturen und damit schnellere Depolymerisationsgeschwindig-

keiten hätten erreicht werden können. Allerdings muss auch das leichter spaltbare Polypropylen von LogOil dagegen gehalten werden. Das führt zu der Forderung, dass Technologien bei gleichen Einsatzstoffen getestet und verglichen werden sollten. Als leichteste Hürde empfiehlt sich reines Polypropylen, dann Polyethylen (PE-HD), dann gezielte Mischungen mit Störstoffen.

6.5.3 Bewertung im Vergleich zum Stand der Technik

Im Vergleich zum Stand der Technik sind beide betrachtete Verfahren nur bedingt für die stoffliche Nutzung von Polyolefinen aus Mischkunststofffraktionen geeignet. Die LogOil-Technologie muss mit anderen Verölungsverfahren wie CARBOLIQ oder OMV (Reoil) konkurrieren. Reoil und CARBOLIQ können Anlagen mit größeren Durchsatzmengen betreiben. Beide Konkurrenzverfahren finden im Sinne von Firmenstrategien großer petrochemischer Firmen Berücksichtigung. OMV hat einen internen Meilenstein hinsichtlich eines Dauerbetriebszustands von 40 Tagen erfüllt und geht die nächste Scale-up-Stufe an. Bis 2022 soll eine Anlage in der Größe von 16.000 t/a errichtet werden, was einen Scale-up-Faktor von 20 bedeutet [111]. Die Produkte werden weitestgehend aus sortenreinen Polyolefinen hergestellt und in der eigenen Raffinerie als Rohölbeimischung verarbeitet. Die enthaltenen Störstoffe werden so stark verdünnt, dass kein Hydrotreating erforderlich scheint. Jedoch setzt diese Technologie derzeit an einer noch relativ geringen Veredelungsstufe (Erdölersatz) an. CARBOLIQ besitzt eine Anlage mit einem maximalen Öldurchsatz von 320 kg/h (Reaktoren mit 6 m³ Nennvolumen) Raumzeitausbeute von 0,05 kg/l h [49], die mit sortierten Ersatzbrennstoffen, die für den Einsatz in Zementwerken geeignet sind, betrieben wird. Die Verölung erfolgte nach Betreiberangaben über 30 Tage am Stück. Die daraus enthaltenen Öle wurden mit REACH zertifiziert und bei der BASF eingesetzt [112]. Die Produkte weisen einen hohen Stickstoffgehalt auf, der aus entsprechenden Kunststoffen wie Polyamid herrührt. Auffallend bei diesem Verfahren ist, dass es mit elektrischem Strom betrieben wird, sodass aus ökologischer Hinsicht ein Betrieb aus erneuerbaren Energien sinnvoll ist. Offen ist, welche Produktqualität mit sehr polyolefinreichen Mischkunststofffraktionen zu erreichen wäre. Eine unabhängige Überprüfung der Angaben von CARBOLIQ und

OMV hinsichtlich Einsatzstoffen, Produkten und dem dafür benötigten Aufwand existiert nicht. Dennoch muss der Stand der beiden konkurrierenden Veröhlungsverfahren als ausgereifter gegenüber dem von LogOil bewertet werden.

Hinsichtlich Pyrolyse strebt die Biofabrik derzeit die dezentrale Umwandlung zu höherwertigen und transportwürdigen Chemierohstoffen für eine dezentrale Wertschöpfung an. Es konnte gezeigt werden, dass Polyolefine zu Ölen und Wachsen umgesetzt werden können. Der Einsatz der Produkte ist in chemischen Prozessen (Steamcracker, FCC und Vergasung), sofern die erforderliche Qualität erreicht wird, denkbar. Ein Vergleich mit deutlich größer gebauten Pyrolyseanlagen hinsichtlich einer stofflichen Nutzung der Produkte ist nur schwer möglich. Der Einsatzbereich muss jedoch einem Vergleich mit kommerziellen, klassischen Pyrolyseverfahren und größeren Durchsatzmengen, die voraussichtlich effizienter und kostengünstiger arbeiten können, standhalten. Aus technischer Sicht wäre das z. B. der Vergleich mit Quantafuel, die mit einer Kapazität von 16.000 t/a bei integrierter Hydrierung der Pyrolyseprodukte zum Einsatz im Steamcracker der BASF anstreben.

7 Zusammenfassung und Bewertung

Hinsichtlich der Depolymerisation von Polyolefinen gibt es einen sehr umfangreichen Stand der Technik. Im wissenschaftlichen Bereich sind in den letzten 40 Jahren sehr viele Veröffentlichungen erschienen. Es gibt umfangreiche Studien unterschiedlichster Interessenträger und Positionspapiere. Auch technologische Studien liegen vor, die aber noch kein Verfahren im industriellen Maßstab erkennen lassen. Dies wird bis 2030 erwartet, weil sehr viele Chemieunternehmen derzeit in das chemische Recycling investieren. In der Vergangenheit wurden Depolymerisationsverfahren für Kunststoffabfälle des Dualen Systems Deutschland am weitesten entwickelt, dann aber aus Wirtschaftlichkeitsgründen nicht realisiert. Seit 20 Jahren haben Technologiefirmen mit mäßigem Erfolg immer wieder versucht, Verfahren zu etablieren, die auf den Vorgängerprinzipien aufbauen. Das aktuelle Interesse durch die chemische Industrie ändert dies, weil Kunststoffabfälle, die derzeit noch verbrannt werden, einerseits als wichtige Ressource der Zukunft gesehen werden und sich andererseits die Inverkehrbringer von Kunststoffen veranlasst sehen, Lösungen zur nachhaltigen Nutzung von Kunststoffabfällen zu erarbeiten. Als Herausforderungen müssen der Umgang mit den heterogenen und in der Qualität schwankenden Einsatzstoffen, der Wärmeeintrag, die Bildung von Ablagerungen und die Produktaufarbeitung gesehen werden. Grundsätzlich sollten die Technologien robust und wenig stör anfällig gestaltet sein.

Technologisch gesehen kommen bis dato Verölung- und Pyrolysetechnologien, die mit oder ohne Katalysatoren betrieben werden, zum Einsatz. Die meisten Technologien fokussieren hier jedoch meist auf sortenreine Kunststoffabfälle. Wie in dieser Studie belegt werden konnte, haben Katalysatoren bei reinen Einsatzstoffen auch katalytische Wirkung. Verantwortlich dafür ist vor allem die externe Kristallitoberfläche, wenn Zeolithe verwendet werden. Sind Verunreinigungen wie Polyamid, Polyester und PVC im Einsatzstoff, dann zeigt das große Auswirkungen auf die Ausbeute und das Deaktivierungsverhalten der genutzten Katalysatoren. Auch für nichtkatalysierte Systeme konnte der negative Einfluss derartiger Störstoffe auf die Ausbeute nachgewiesen werden. Die Deaktivierung kann in gewissem Maß über die zudosierte Katalysatormenge

kompensiert werden. Speziell für die Verölungsverfahren muss aufgrund des Katalysatorverlusts über die Sumpffphase der Nutzen von Katalysatoren allerdings in Frage gestellt werden. Bei Pyrolyseverfahren sollte auf abtrennbare und regenerierbare Katalysatoren Wert gelegt werden, was durch trägerbasierte Materialien oder für Wirbelschichten geeignete Katalysatoren umgesetzt werden könnte. Wissenschaftlich scheinen die Zusammenhänge zwischen Eingangsstoff, Prozessbedingungen und Katalysatorformulierung im Detail kaum erforscht zu sein.

Ein Problem bei der Bewertung von Depolymerisationsverfahren ist, dass kaum belastbare Angaben zu Massen- und Energiebilanzen vorliegen. Diese müssten, damit keine Schönung möglich ist, für einen definierten Einsatzstoff (Mischkunststoff) erstellt werden. Je verunreinigter ein Einsatzstoff, desto geringer die Ausbeuten und die Energieeffizienz. Das bedeutet, dass Verfahren mit reinen, auch für das mechanische Recycling nutzbaren Einsatzstoffen besser abschneiden als Verfahren, die reale Mischkunststoffe einsetzen.

Neben den Einsatzstoffen muss zur Bewertung von Verfahren die Produktqualität beurteilt werden. Diese nimmt mit dem Grad der Verunreinigung der Einsatzstoffe ab, was einen zusätzlichen Aufbereitungsaufwand der Produkte bedeutet. Auch die mittlere molare Masse sowie der Gehalt an Aromaten, Olefinen und Paraffinen muss zur Bewertung des Energiebedarfs herangezogen werden, da unterschiedliche Produktzusammensetzungen unterschiedliche Mengen an Energie benötigen. Ein Bezug der Beurteilung auf ein Referenzprodukt oder die Bilanzierung der gesamten Veredelungskette vom Abfall bis zur Herstellung von Monomeren oder verwandten Stoffen wäre dabei hilfreich. Als Hauptprodukte zur stofflichen Nutzung fallen bei allen Verfahren Pyrolyseöle an, die entweder verdünnt rohöl- oder naphthaverarbeitenden Prozessen zugegeben werden können oder einer Aufbereitung durch die Hydrierung von Olefinen und heteroatomhaltiger Verbindungen unterzogen werden müssen, sodass sie über den Steamcracker zu Olefinen umgewandelt werden können.

7.1 Bewertung aus heutiger Sicht

Die Depolymerisation von Polyolefinen kann als Teil des chemischen Recyclings einen wertvollen Beitrag zur stofflichen Verwertung von Kunststoffen liefern, was neben der vorliegenden weitere zahlreiche Studien belegen. In Deutschland wird die Depolymerisation von Polyolefinen nur für die Erfüllung der Recyclingquote nach dem Verpackungsgesetz nicht anerkannt. Der Nachweis einer hochqualitativen stofflichen Verwertung muss noch erbracht werden. Prinzipiell kann jedoch durch die thermochemische Behandlung von Kunststoffabfällen Neuware hergestellt werden, die höchsten Ansprüchen genügt. Dies ist durch mechanische Verfahren nicht möglich.

Als Einsatzstoff für die Depolymerisation von Polyolefinen kommen vor allem Fraktionen in Frage, die heute ausschließlich thermisch genutzt werden. Diese stehen prinzipiell in ausreichender Menge zur Verfügung. Hinsichtlich des mechanischen Recyclings kann nur bedingt von einer Konkurrenzsituation ausgegangen werden. Fallen reine Kunststofffraktionen an, so kann durch mechanisches Recycling bei geringem Aufwand Neuware hergestellt werden. Mischkunststoffe eignen sich dafür, sowohl mechanisch als auch chemisch recycelt zu werden. Hier sollte jedoch auf die Marktbedingungen geachtet werden, da mechanisches Recycling in diesem Bereich häufig zum Ersatz von Holz und Stahl und mit jedem Verwertungszyklus zu abnehmender Werkstoffqualität führt. Die Sinnhaftigkeit erzeugter Produkte sollte stets hinterfragt und durch Lebenszyklusanalysen belegt werden.

Die Reinheit der Abfallkunststoffe spielt für den Prozess und die zu erzielenden (Zwischen-)Produkte eine große Rolle. Das gilt für das mechanische als auch für das chemische Recycling. Damit ein valider Vergleich der unterschiedlichen Recyclingverfahren erfolgen kann, müssen auch valide Daten vor allem für Depolymerisationsverfahren zur Verfügung stehen. Das umfasst neben Produktanalysen gesicherte Massen- und Energiebilanzen, die nach einer transparenten und einheitlichen Methode zur Vergleichbarkeit erstellt werden sollten. Ein Versuch hierzu wurde bei zwei Depolymerisationstechnologien unternommen, im Ergebnis allerdings mit zum Teil wenig aussagekräftigen Aussagen, da unter anderem die Qualität der Produkte nicht ausreichend mit-

berücksichtigt werden konnte. Einen gesamtheitlichen Ansatz der Vergleichbarkeit durch Lebenszyklusanalysen mit geeigneten Allokationsmethoden geht derzeit die BASF.

Anzumerken bleibt, dass derzeit Mischkunststoffe nach der Sortierung nur mit Zuzahlung gehandelt werden. Würden diese Fraktionen durch die stoffliche Verwertung einen positiven Preis bekommen, so würde das gesamte Kunststoffrecyclingsystem wirtschaftlicher betrieben werden können. Die Depolymerisation von Polyolefinen könnte wesentlich dazu beitragen. Eine systemische Betrachtung hierzu auf der Grundlage einer Evaluierung mehrerer industrieller Anlagen wäre sehr zu wünschen.

Wirtschaftlich gesehen sind Depolymerisationsprodukte nur bei hohen Erdölpreisen konkurrenzfähig. Insbesondere muss dabei die Reinheit der Abfallströme, der dafür benötigte Aufwand und der Aufbereitungsaufwand der Depolymerisationsprodukte berücksichtigt werden. Prinzipiell gehen Schätzungen davon aus, dass bei einem Preis von 80 \$/bbl Erdöl Depolymerisationsverfahren wirtschaftlich ohne gate fees betrieben werden können. Ein erhebliches Risiko besteht jedoch im Hinblick auf die Robustheit der Depolymerisationstechnologien, die nach einer längeren Lernkurve und Pause auch von der Großchemie erst jetzt wieder verstärkt entwickelt werden. Derzeit stehen nachweislich noch keine ausgereiften Verfahren im industriellen Maßstab zur Verfügung. Wie gut diese Technologien entwickelt werden und dann arbeiten, bleibt offen. Die Branche erwartet eine industrielle Reife bis 2030, ohne die Risiken in Bezug auf Technologie, Verfügbarkeit definierter Kunststoffabfallqualitäten und deren Preis sowie des schwankenden Erdölpreises zu kennen.

Hinsichtlich der Einsatzstoffe für die Depolymerisation wird anhaltend ein hohes Aufkommen von Kunststoffabfällen prognostiziert. Damit aber eine bessere Verwertung möglich wird, werden Maßnahmen zu verstärkter Sammlung sortenreineren Abfallkunststoffen gefordert. Das betrifft das Produktdesign, die getrennte Sammlung (Sammelsysteme, Pfandsysteme) und eine bessere Sortierung. Damit ergeben sich die gleichen Forderungen, die auch das mechanische Recycling an die Produktgestaltung, an den Anlagenbau und an die

Abfallwirtschaft stellt. Zugleich werden die Depolymerisationsverfahren selbst weiterentwickelt, so dass das chemische Recycling mit stärker verunreinigten und gemischten Kunststoffen (z. B. Compounds) besser zurecht kommen wird.

Hinsichtlich der Verfahrensgestaltung sollten möglichst wenig Stufen von der Depolymerisation bis zum Monomer liegen. Das bedeutet, dass aus energetischen Gründen möglichst Monomere bei der Depolymerisation anfallen sollten. Dies könnte durch katalytische Verfahren in naher Zukunft erreicht werden, wobei die olefinreichen Gase, die vor allem aus Propen und Butenen bestehen, gereinigt und ohne Hydrierung und Spaltung im energieintensiven Steamcracker direkt verwertet werden könnten (Abbildung 29). Ähnliches gilt auch für die Aufbereitung von Pyrolyseölen, welche einem Hydrotreating unterzogen werden müssen. Voraussichtlich werden je nach Situation unterschiedliche Technologien ihre Berechtigung haben.

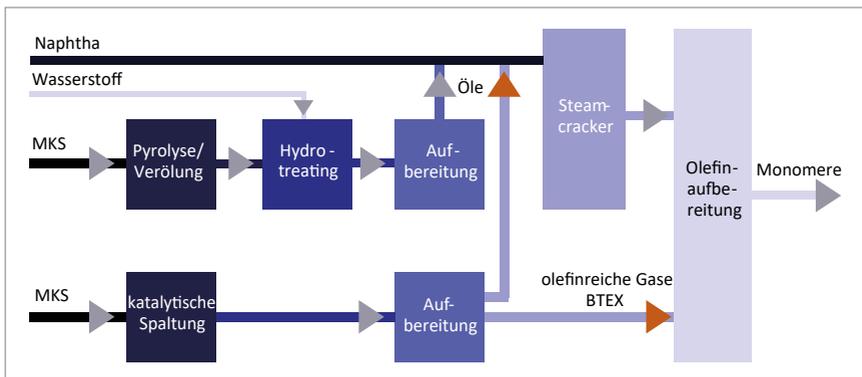


Abbildung 29: Mögliche, perspektivische Effizienzsteigerung durch direkte Verwertung olefinreicher Pyrolysegease beim Einsatz von Katalysatoren

7.2 Bewertung aus postfossiler Sicht

Da aufgrund der Klimaschutzmaßnahmen 2050 weitestgehend auf fossile Rohstoffe verzichtet werden soll, muss die Depolymerisation von Polyolefinen auch aus einer postfossilen Sicht betrachtet werden. Dabei geht es darum, inwieweit durch dieses Verfahren ein Beitrag zur Erreichung der Klimaschutzziele geleistet werden kann.

Um den Einsatz an fossilen Rohstoffen so weit zu reduzieren, dass 2050 annähernd treibhausgasneutral gewirtschaftet werden kann, müssen Wege gefunden werden, um auf Basis erneuerbarer Rohstoffe (Biomasse, Power-to-X) Neukunststoffe herzustellen. Für Deutschland bedeutet dies, dass über 15 Mio. t Erdöl und Erdgas ersetzt werden müssen. Allein aus regenerativen Quellen ist das kaum möglich. Die Kreislaufwirtschaft muss deshalb zu einer tragenden Säule der Stoffwirtschaft werden, wobei unvermeidbare Verluste über regenerativ erzeugte Rohstoffe ersetzt werden.

Damit die größte Menge der Kunststoffprodukte durch Rezyklate erzeugt werden kann, müssen möglichst viele Produkte am Ende der Nutzung auf einem möglichst hohen Niveau in die stoffliche Verwertung zurückgeführt werden (hohe Recyclingquote und hohe Qualität). Dies ist besonders für klare oder weiße Kunststoffe schwer, weil schon geringe Mengen an Verunreinigungen beim werkstofflichen Recycling trübe oder graue Rezyklate ergeben. Um jedoch von einem echten Recycling zu sprechen, müssen die rezyklierten Materialien der Qualität von Neuware entsprechen. Ein Downcycling (von der Verpackung zur Gartenbank) ist möglichst zu vermeiden. Ein vorbildliches Beispiel, das schon heute der postfossilen Gesellschaft gerecht wird, ist die Wiederverwendung von gebrauchten PET-Flaschen zu Neuware. Post-Consumer-Abfälle werden dabei sortenrein gesammelt, Fremdstoffe abgetrennt und gereinigt. Jedoch muss auch hier qualitätsbedingt immer ein bestimmter Teil Neuware zugegeben werden.

Damit aus mit Füllstoffen, Farben und anderen Verunreinigungen behaftetem Material wieder weißer oder klarer Kunststoff hergestellt werden kann, muss das hinsichtlich der Qualität begrenzte werkstoffliche Recycling durch ein

rohstoffliches Recycling ergänzt werden. Der energetische Aufwand zur Aufarbeitung und die Stoffverluste sollten dabei möglichst gering und die Wirtschaftlichkeit möglichst hoch sein.

Die derzeitigen Interessenskonflikte zwischen Aufwand bei der Herstellung und Veredelung von Rezyklaten, dem Sammel- und Sortiersystem und den Produkteigenschaften sind in einer postfossilen Gesellschaft hinsichtlich Rohstoffeffizienz neu auszurichten. Damit mehr Material einfach rezykliert werden kann, müssen die verwendeten Materialien eine hohe Reinheit aufweisen. Unterschiedliche Materialien sind sortenrein zu sammeln und/oder zu sortieren. Damit dies gelingen kann, ist also schon beim Produktdesign und bei der Auswahl der Stoffe an die optimale Verwertung zu denken. Verunreinigungen durch Additive, Copolymere, Compounds usw. müssen zu Lasten der Designfreiheit und gegebenenfalls zu Lasten der Funktionalität eingeschränkt werden, sodass sie die Sortierbarkeit und den Einsatz in der stofflichen Nutzung nicht mindern.

Eine Bewertung von Kunststoffprodukten hinsichtlich ihrer für die Depolymerisation geeigneten Recyclingfähigkeit kann an die bereits bestehenden Richtlinien für das werkstoffliche Recycling angelehnt werden, unterliegt aber einer größeren Toleranz hinsichtlich bestimmter Verunreinigungen.

Grundsätzlich wird das werkstoffliche dem rohstofflichen Recycling vorgezogen, weil bei ersterem keine thermischen Prozesse stattfinden müssen. Eine sehr hohe Sortierreinheit und wenige Verunreinigungen sind hier jedoch zwingend. Kunststoffabfälle, die nicht dem werkstofflichen Recycling zuführbar sind oder aufgrund der Mengenstruktur oder Qualität nicht zielführend genutzt werden können, werden rohstofflich genutzt, wobei aber mehr Energie zur Umwandlung aufgebracht und höhere Stoffverluste in Kauf genommen werden müssen als beim werkstofflichen Recycling.

Eine thermische Verwertung wird erst dann genutzt, wenn der Trenn- und der Verwertungsaufwand stofflich und/oder wirtschaftlich nicht mehr in Frage kommen. Grundsätzlich sollte der Recyclingkreislauf aus Effizienzgründen möglichst klein gehalten werden.

7.3 Schlussfolgerungen und Handlungsempfehlungen

Die Depolymerisation kann sowohl aktuell als auch in einer postfossilen Betrachtung als sinnvoll erachtet werden. Derzeit ist jedoch nicht von einer wirtschaftlich getriebenen, sondern von einer zukunftsorientierten und marketinggetriebenen Entwicklung auszugehen. In einer klimafreundlichen Wirtschaft nimmt das chemische Recycling und damit auch die Depolymerisation von Polyolefinen eine Schlüsselstellung ein. Die Entwicklung von Depolymerisationsverfahren ist deshalb zu begrüßen, sofern sie systemisch sinnvoll betrieben wird. Vereinfacht betrachtet bedeutet dies, dass Kunststoffabfälle soweit wie möglich mechanisch aufbereitet und werkstofflich genutzt werden sollten, während verschmutzte Abfallströme und Sortierreste zur Herstellung von Neuware chemisch zu recyceln wären. Lebenszyklusanalysen können zur Auslotung der Grenze helfen.

Damit die Depolymerisation von Polyolefinen als Verfahren des chemischen Recyclings neben dem mechanischen Recycling optimal genutzt und betrieben werden kann, sollte

- der aktuelle Trend, Depolymerisationstechnologien zu entwickeln, nicht behindert werden;
- die Gestaltung der nationalen Verordnungen und Gesetze zukunftsorientiert auf die Etablierung einer *Circular Economy* ausgerichtet sein, die durch den *Green Deal* der Europäischen Kommission schon vorgezeichnet ist. Das chemische Recycling sollte darin eine angemessene Würdigung hinsichtlich der Verwertung verunreinigter Kunststoffabfälle und der Herstellung hochqualitativer Neuware finden;
- die Erhebung valider Bilanzierungsdaten zur Anerkennung des Beitrags der Depolymerisationsverfahren für eine *Circular Economy* forciert werden. Hauptkriterien sind dabei die Ausbeuten an Monomeren oder stofffählichen Produkten und der dafür notwendige, zu bemessende Aufwand von der Abfallsortierung bis zur finalen Aufbereitung der Depolymerisations-

produkte. In dieser Aufwandsbemessung ist ein realer CO₂-Preis zwingend zu berücksichtigen;

- die Effizienz durch möglichst reine Kunststoffabfallströme gesteigert werden. Damit wird sowohl beim mechanischen als auch beim chemischen Recycling der Aufwand zur Aufarbeitung der Einsatzstoffe und der Produkte reduziert. Die aus der Kunststoffstrategie erarbeiteten Ziele und Maßnahmen auf unterschiedlichen EU-Ebenen sind demzufolge zu begrüßen. Sie umfassen unter anderem:
 - die Vermeidung von Kunststoffabfällen
 - ein recyclinggerechtes Produktdesign
 - die vermehrte, möglichst sortenreine Sammlung und Sortierung von Kunststoffabfällen
 - eine Gestaltung der Prozesse vom Recycling- zum Kreislaufdesign, sodass die Stoffe nicht nur einmal, sondern möglichst oft rezykliert werden können
 - die Schaffung eines echten Binnenmarktes für recycelte Kunststoffe
 - die Erhöhung des recycelten Kunststoffanteils in Produkten unter Nutzung entsprechender Marktanreize
 - FuE und Investitionen, einschließlich für chemisches Recycling
 - Monitoring und Governance

Literaturangaben

- [1] Deutscher Bundestag: Gesetz zur Förderung der Kreislaufwirtschaft und Sicherung der umweltverträglichen Bewirtschaftung von Abfällen (Kreislaufwirtschaftsgesetz – KrWG). 2012
- [2] Europäisches Parlament und Rat der Europäischen Union: Richtlinie (EU) 2018/851 des Europäischen Parlaments und des Rates vom 30. Mai 2018 zur Änderung der Richtlinie 2008/98/EG über Abfälle. 2018
- [3] Europäische Kommission: Den Kreislauf schließen – Ein Aktionsplan der EU für die Kreislaufwirtschaft. COM(2015) 614 final. 2015
- [4] Prüfung und Testierung der Recyclingfähigkeit. Anforderungs- und Bewertungskatalog des Institutes cyclos-HTP zur EU-weiten Zertifizierung, Fassung 3.8, Institut cyclos-HTP GmbH, 2019
- [5] Bericht Stoffstrombild Kunststoffe in Deutschland 2017, CONVERSIO, 2018
- [6] Europäisches Parlament und Rat der Europäischen Union: Richtlinie 2008/98/EG des europäischen Parlaments und des Rates vom 19. November 2008 über Abfälle und zur Aufhebung bestimmter Richtlinien
- [7] ALBA Group: Umweltglossar, 2020. <https://www.alba.info/service/glossar/>, abgerufen am: 23.03.2020
- [8] Schelker, R.: Allianz Design for Plastics Eine Allianz zur Förderung der Kreislaufwirtschaft bei Kunststoffverpackungen. Recyclingkongress. Biel 2019
- [9] Vogel, J., Krüger, F. u. Weißhaupt, P.: Thermochemisches Recycling – ein Ansatz zur Verwertung von Kunststoffabfällen? In: Thiel, S., Thomé-Kozmiensky, E., Quicker, P. u. Gosten, A. (Hrsg.): Energie aus Abfall. Band 17. Neuruppin: Thomé-Kozmiensky Verlag GmbH 2020, S. 93–1054

-
- [10] The new Plastic Economy Rethinking the Future of Plastics, Ellen MacArthur foundation, 2016
- [11] Maletz, R., Perschau, N. u. Dornack, C.: Ermittlung von Substitutionsquoten durch Recyclingmaterial für verschiedene Verpackungsmaterialien mit besonderer Berücksichtigung der Kunststoffe. Recycling und Rohstoffe. Berliner Recycling- und Rohstoffkonferenz. Recycling und Rohstoffe. Neuruppin: Thomé-Kozmiensky Verlag GmbH 2018, S. 363–376
- [12] Substitutionsquote - Ein realistischer Erfolgsmaßstab für die Kreislaufwirtschaft! Position der Ressourcenkommission am Umweltbundesamt (KRU), Ressourcenkommission am Umweltbundesamt, Dessau-Roßlau 2019
- [13] Deutscher Bundestag: Gesetz zur Fortentwicklung der haushaltsnahen Getrennterfassung von wertstoffhaltigen Abfällen. (Verpackungsgesetz - VerpackG). 2017
- [14] United Nation General Assembly: Resolution adopted by the General Assembly on 27 July 2012. 66/288. The future we want. 2012
- [15] Global Shapers Survey. Annual Survey 2017, World Economic Forum, 2017
- [16] Technologien für die Energiewende. Politikbericht. Wuppertal Report Nr. 14, Viebahn, P., Zelt, O., Fishedick, M., Hildebrand, J., Heib, S., Becker, D., Horst, J., Wietschel, M. u. Hirze, S., 2018
- [17] Europäische Kommission: Mitteilung der Kommission an das Europäische Parlament, den Rat, den Europäischen Wirtschafts- und Sozialausschuss und den Ausschuss der Regionen. Eine europäische Strategie für Kunststoffe in der Kreislaufwirtschaft, Bd. 2018. 2018
- [18] Europäisches Parlament: Angenommene Texte: Europäische Strategie für Kunststoffe in der Kreislaufwirtschaft Entschließung des Europäischen Parlaments vom 13. September 2018 zur europäischen Strategie für Kunststoffe in der Kreislaufwirtschaft (2018/2035(INI)). P8_TA(2018)0352. 2018

-
- [19] Europäisches Parlament: Angenommene Texte: Europäische Strategie für Kunststoffe in der Kreislaufwirtschaft. Entschließung des Europäischen Parlaments vom 13. September 2018 zur europäischen Strategie für Kunststoffe in der Kreislaufwirtschaft (2018/2035(INI)). P8_TA(2018)0352. 2018
- [20] Europäisches Parlament und Rat der Europäischen Union: Richtlinie (EU) 2018/852 des Europäischen Parlaments und des Rates vom 30. Mai 2018 zur Änderung der Richtlinie 94/62/EG über Verpackungen und Verpackungsabfälle. 2018
- [21] Europäisches Parlament: Angenommene Texte: Optionen zur Regelung der Schnittstelle zwischen Chemikalien-, Produkt- und Abfallrecht. P8_TA(2018)0353. 2018
- [22] Europäische Kommission: ANHÄNGE der Mitteilung der Kommission an das Europäische Parlament, den Rat, den Europäischen Wirtschafts- und Sozialausschuss und den Ausschuss der Regionen. COM(20128) 28 final ANEXXES 1 to 3 /SWD(2018) 16 final. 2018
- [23] European Commission: COMMISSION STAFF WORKING DOCUMENT Assessment report of the voluntary pledges under Annex III of the European Strategy for Plastics in a Circular Economy. SWD(2019) 91 final}. Brussels 2019
- [24] European Commission: Circular Plastics Alliance. https://ec.europa.eu/growth/industry/policy/circular-plastics-alliance_en, abgerufen am: 19.03.2020
- [25] Circular Plastics Alliance: Declaration of the Circular Plastics Alliance (2019)
- [26] resource: European Green Deal to include new circular economy plan | Resource Magazine. <https://resource.co>, abgerufen am: 05.02.2020
- [27] Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und nukleare Sicherheit: Referentenentwurf eines Gesetzes zur Umsetzung der Abfallrahmenrichtlinie der EU, 5. August 2019. www.bmu.de, abgerufen am: 19.03.2020

-
- [28] Steigerung des Kunststoffrecyclings und des Rezyklateinsatzes, Position // Oktober 2016, Moser, H., Fabian, M., Jung, M., Heutling, S., Körber, G., Oehme, I., Würbs, J., Kovacs, D., Krüger, F. u. Weiss, V., Dessau-Roßlau 2016
- [29] Entwicklung von Instrumenten und Maßnahmen zur Steigerung des Einsatzes von Sekundärrohstoffen – mit Schwerpunkt Sekundärkunststoffe. UBA Texte 65/2016, Wilts, H., Gries, N. von, Dehne, I., Oetjen-Dehne, R. u. Buschow, N., 2016
- [30] The CIRCULARITY GAP report. An analysis of the circular state of the global economy, Wit, M. de, Douma, A., Friedl, H., Hoogzaad, J. u. Ramkumar, S., 2018
- [31] Wege aus der Plastikkrise: Forderungen der deutschen Zivilgesellschaft., Bundesverband Meeresmüll e.V., 2020
- [32] A Circular Solution to Plastic Waste, Rubel, H., Jung, U., Follette, C., Meyer, A. zum, Felde, Appathurai, S. u. Díaz, M. B.
- [33] Krüger, C. u. Gall, M.: Project ChemCycling: Environmental Evaluation by Life Cycle Assessment. NK2 Workshop Chemical Recycling Freiberg (2020)
- [34] Zusammenfassung Studie zur Circular Economy im Hinblick auf die chemische Industrie. Studie im Auftrag des VCI Landesverband NRW, Hiebel, M., Bertling, J., Nühlen, J., Pflaum, H., Somborn-Schulz, A., Franke, M., Reh, K. u. Kroop, S., Oberhausen 2017
- [35] Die zukünftige Ausgestaltung des europäischen Abfallrechts. Positionspapier, Verband kommunaler Unternehmen e.V., 2017
- [36] 7 Forderungen für die Zukunft des Kunststoff-Recyclings in Deutschland, Fachverband Kunststoffrecycling, 2017
- [37] PlasticsEurope: Statusbericht der deutschen Kreislaufwirtschaft. Einblicke und Aussichten (2018)

-
- [38] Zusammenfassung des Positionspapiers: Chemisches Recycling: Ein zusätzlicher Baustein für nachhaltiges Abfallmanagement und zirkuläre Wirtschaft, (nicht öffentlich), PlasticsEurope u. VCI e.V., 2019
- [39] Statusbericht der deutschen Kreislaufwirtschaft 2018. Einblicke und Aussichten, Prognos AG
- [40] Bund für Umwelt und Naturschutz Deutschland e.V.: Plastikatlas. Daten und Fakten über eine Welt voller Kunststoff. Berlin: Heinrich-Böll-Stiftung 2019
- [41] Klimaneutrale Industrie. Schlüsseltechnologien und Politikoptionen für Stahl, Chemie und Zement, Agora Energiewende und Wuppertal Institut, Berlin 2019
- [42] Technologiebericht 6.4 Low-carbon und ressourceneffiziente Industrie. ressourceneffiziente Industrie innerhalb des Forschungsprojekts TF_Energiewende, Technologien für die Energiewende. Teilbericht 2 an das Bundesministerium für Wirtschaft und Energie (BMWi). Wuppertal, Karlsruhe, Saarbrücken., Schneider, C. u. Dietmar Schüwer, 2018
- [43] El Dorado of Chemical Recycling. State of play and policy challenges, Simon, J. M. u. Martin, S., 2019
- [44] DECHEMA e.V.: ROADMAP CHEMIE 2050. Auf dem Weg zu einer treibhausgasneutralen chemischen Industrie in Deutschland. 2019
- [45] McKinsey: The drive toward sustainable packaging | McKinsey
- [46] Klaus Niemann: Hydrierung. In: Die Wiederverwertung von Kunststoffen; Brandrup, Johannes (Hrsg.), S. 451–462
- [47] Plastic to oil IFM002 final report. Plastic Recycling Business Opportunities in Scotland Identification and analysis of plastic recycling business opportunities in Scotland Final Report, Haig, S., Morrish, L., Morton, R., Onwuamaegbu, U., Speller, P. u. Wilkinson, S., 2013
- [48] 2015 Plastics to Fuel Project. Developer's Guide, OCEAN RECOVERY ALLIANCE, 2015

-
- [49] Sachstand zu den alternativen Verfahren für die thermische Entsorgung von Abfällen. Sachverständigengutachten für das Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz, Bau und Reaktorsicherheit. UBA Texte 17/2017, Quicker, P., Neuerburg, F., Noël, Y., Huras, A., Eyssen, R. G., Seifert, H., Vehlow, J. u. Thomé-Kozmiensky, K., 2017
- [50] Evaluation neuer Entwicklungen bei alternativen thermischen Abfallbehandlungsanlagen mit dem Schwerpunkt Verölungsverfahren. Sachverständigengutachten für das Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz, Bau und Reaktorsicherheit, Endbericht. UBA Texte 77/2018, Pohl, M. u. Quicker, P., 2018
- [51] BKV: Study “Thermal Processes for Feedstock Recycling of Plastics Waste. Kurzfassung (KIT/Conversio). Study: Thermal Processes for Feedstock Recycling of Plastics Waste
- [52] Heyde, M. u. Kremer, M.: Recycling and recovery of plastics from packagings in domestic waste. LCA-type analysis of different strategies. LCA documents, Bd. 5. Bayreuth: Eco-Informa-Press 1999
- [53] Die Auswirkungen von Kunststoffen auf Energieverbrauch und Treibhausgasemissionen in Europa. Zusammenfassender Bericht, Pilz, H., Brandt, B. u. Fehringer, R., 2010
- [54] Analyse/Beschreibung der derzeitigen Situation der stofflichen und energetischen Verwertung von Kunststoffabfällen in Deutschland. Endbericht, Consultic Studie, Lindner, C. u. Hoffmann, O., 2015
- [55] Lazarevic, D., Aoustin, E., Buclet, N. u. Brandt, N.: Plastic waste management in the context of a European recycling society. Comparing results and uncertainties in a life cycle perspective. Resources, Conservation and Recycling 55 (2010) 2, S. 246–259
- [56] LCA of Management Options for Mixed Waste Plastics Technical report templates. Final Report, The Waste and Ressource Action Programme, 2008

-
- [57] Khoo, H. H.: LCA of plastic waste recovery into recycled materials, energy and fuels in Singapore. *Resources, Conservation and Recycling* 145 (2019), S. 67–77
- [58] Verkenning chemische recycling - update 2019 Hoe groot zijn - en worden - de kansen voor klimaatbeleid?, Bergsma, G.
- [59] GOOD PRACTICES GUIDE ON WASTE PLASTICS RECYCLING A GUIDE BY AND FOR LOCAL AND REGIONAL AUTHORITIES, Hannequart, J.-P., 2004
- [60] Wollny, V., Dehoust, G., Fritsche, U. R. u. Weinem, P.: Comparison of Plastic Packaging Waste Management Options: Feedstock Recycling versus Energy Recovery in Germany (2002)
- [61] Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und nukleare Sicherheit u. (Keine Angabe): Klimaschutzplan 2050 - Klimaschutzpolitische Grundsätze und Ziele der Bundesregierung
- [62] Zimmermann, H. u. Walzl, R.: Ethylene. In: *Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry*. Chichester: Wiley 2010, S. 466–529
- [63] Statista: Weltweite und europäische Produktionsmenge von Kunststoff in den Jahren von 1950 bis 2018, 2019. <https://de.statista.com/statistik/daten/studie/167099/umfrage/weltproduktion-von-kunststoff-seit-1950/>, abgerufen am: 23.01.2020
- [64] Statista: Produktionsvolumen ausgewählter petrochemischer Primärprodukte in Deutschland im Jahr 2018, 2019. <https://de.statista.com/statistik/daten/studie/868074/umfrage/produktion-von-petrochemikalien-in-deutschland/-seit-1950/>, abgerufen am: 23.01.2020
- [65] BP Statistical Review of World Energy, Dudley, B., 2019
- [66] Analyse und Fortentwicklung der Verwertungsquoten für Wertstoffe. Sammel- und Verwertungsquoten für Verpackungen und stoffgleiche Nichtverpackungen als Lenkungsinstrument zur Ressourcenschonung. UBA Texte 40/2012, Dehoust, G. u. Christiani, J., 2012

-
- [67] Recycling in Deutschland did-7013-1, Statista, 2018
- [68] Rudolph, N., Kiesel, R. u. Aumnate, C.: Einführung Kunststoffrecycling. Ökonomische, ökologische und technische Aspekte der Kunststoffabfallverwertung. 2020
- [69] Hemmnisse für den Rezyklateinsatz in Kunststoffverpackungen. Kurzfassung, Gesellschaft für Verpackungsmarktforschung, Mainz 2019
- [70] Stoffstromorientierte Ermittlung des Beitrags der Sekundärrohstoffwirtschaft zur Schonung von Primärrohstoffen und Steigerung der Ressourcenproduktivität. UBA Texte 34/2019, Steger, S., Ritthoff, M., Bulach, W., Schüler, D., Kosinska, I., Degreif, S., Dehoust, G., Bergmann, T., Krause, P. u. Oetjen-Dehne, R.
- [71] Kaza, S., Yao, L., Bhada-Tata, P. u. van Woerden, F.: What a Waste 2.0. A Global Snapshot of Solid Waste Management To 2050. Urban Development Ser. Washington, D. C: World Bank Publications 2018
- [72] Hundertmark, T., Meyer, M., McNally, C., Simons, T. J. u. Witte, C.: How plastics waste recycling could transform the chemical industry. Recycling and the future of the plastics industry, 2018. <https://www.mckinsey.com/industries/chemicals/our-insights/how-plastics-waste-recycling-could-transform-the-chemical-industry#>, abgerufen am: 17.03.2020
- [73] Untersuchung der Nutzbarkeit existierender Kunststoffabfallströme zur Erdöl substituierenden Herstellung hochwertiger chemischer Rohstoffe mit Hilfe der Logoil-Technologie. Abschlussbericht Förderprojekt 32463/01-23 der Deutschen Bundesstiftung Umwelt, Steinbeis Transferzentrum R.T.M., 2016
- [74] Maier, R.-D. u. Schiller, M.: Handbuch Kunststoff-Additive. München: Hanser 2016
- [75] Falbe, J., Römpp, H. u. Amelingmeier, E. (Hrsg.): Römpp-Lexikon Chemie. Stuttgart: Thieme 1997

-
- [76] Andreas Detzel (ifeu), Florian Bodrogi (ifeu), Benedikt Kauertz (ifeu), Carola Bick: Biobasierte Kunststoffe als Verpackung von Lebensmitteln (2018)
- [77] plasticker.de: Rohstoffe und Preise. Die stündlich aktuellen Monatspreisübersichten - erstellt aus Angeboten in der plasticker-Rohstoffbörse, 2020. https://plasticker.de/preise/preise_monat_single.php, abgerufen am: 27.02.2020
- [78] Statista: Durchschnittlicher Preis von ausgewählten Basischemikalien in Deutschland in den Jahren 1991 bis 2019, 2020. <https://de.statista.com/statistik/daten/studie/954325/umfrage/preisentwicklung-ausgewaehlter-basischemikalien-in-deutschland/>, abgerufen am: 28.01.2020
- [79] Buekens, A. G.: Introduction to Feedstock Recycling of Plastics. In: Scheirs, J. u. Kaminsky, W. (Hrsg.): Feedstock Recycling and Pyrolysis of Waste Plastics. Converting Waste plastics into Diesel and Other Fuels. Wiley series in polymer science. Chichester UK, Hoboken NJ: J. Wiley & Sons 2006, S. 1–41
- [80] Zimmermann, H.: Propene. In: Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry. Chichester: Wiley 2010, S. 1–18
- [81] Chemical Recycling of Plastics Waste (PVC and other resins). TNO-Report STB-99-55 Final, Netherlands Organisation for Applied Scientific Research, A. Tukker, H. de Groot, L. Simons, S. Wieggersma, Delft 1999
- [82] eia: Petroleum & Other Liquids. Spot Prices for Crude Oil and Petroleum Products, 2020. <https://www.eia.gov/dnav/pet/hist/rbrteD.htm>, abgerufen am: 03.03.2020
- [83] Gleis, M.: Pyrolyse und Vergasung. In: Energie aus Abfall, S. 438–465
- [84] Kodera, Y., Ishihara, Y., Saido, K. u. Kuroki, T.: Reactor Design and Operation of Small-size Liquefaction Plants for Waste Plastics. In: Feedstock Recycling of Plastics, S. 27–34

-
- [85] Basic Heat Transfer and some Applications in Polymer Processing, Vlachopoulos, J. u. Strutt, D., 2002
- [86] Blazso, M.: Composition of Liquid Fuels Derived from the Pyrolysis of Plastics. In: Scheirs, J. u. Kaminsky, W. (Hrsg.): Feedstock Recycling and Pyrolysis of Waste Plastics. Converting Waste plastics into Diesel and Other Fuels. Wiley series in polymer science. Chichester UK, Hoboken NJ: J. Wiley & Sons 2006, S. 315–344
- [87] Buekens, A. G. u. Huang, H.: Catalytic plastics cracking for recovery of gasoline-range hydrocarbons from municipal plastic wastes. Resources, Conservation and Recycling 23 (1998) 3, S. 163–181
- [88] Kyong-Hwan Lee: Thermal and Catalytic Degradation of Waste HDPE. In: Scheirs, J. u. Kaminsky, W. (Hrsg.): Feedstock Recycling and Pyrolysis of Waste Plastics. Converting Waste plastics into Diesel and Other Fuels. Wiley series in polymer science. Chichester UK, Hoboken NJ: J. Wiley & Sons 2006, 129–160
- [89] Park, J. W., Kim, J.-H. u. Seo, G.: The effect of pore shape on the catalytic performance of zeolites in the liquid-phase degradation of HDPE. Polymer Degradation and Stability 76 (2002) 3, S. 495–501
- [90] Serrano, D. P., Aguado, J. u. Escola, J. M.: Catalytic Cracking of a Polyolefin Mixture over Different Acid Solid Catalysts. Industrial & Engineering Chemistry Research 39 (2000) 5, S. 1177–1184
- [91] Aguado, J., Serrano, D. P. u. Escola, J. M.: Fuels from Waste Plastics by Thermal and Catalytic Processes. A Review. Industrial & Engineering Chemistry Research 47 (2008) 21, S. 7982–7992
- [92] Artetxe, M., Lopez, G., Amutio, M., Elordi, G., Bilbao, J. u. Olazar, M.: Light olefins from HDPE cracking in a two-step thermal and catalytic process. Chemical Engineering Journal 207–208 (2012), S. 27–34

-
- [93] Serrano, D. P., Aguado, J., Rodríguez, J. M. u. Peral, A.: Catalytic cracking of polyethylene over nanocrystalline HZSM-5. Catalyst deactivation and regeneration study. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 79 (2007) 1–2, S. 456–464
- [94] Kaminsky, W. u. Zorriquetta, I.-J. N.: Catalytical and thermal pyrolysis of polyolefins. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 79 (2007) 1–2, S. 368–374
- [95] Serrano, D. P., Aguado, J., Escola, J. M., Rodríguez, J. M., Morselli, L. u. Orsi, R.: Thermal and catalytic cracking of a LDPE–EVA copolymer mixture. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 68–69 (2003), S. 481–494
- [96] Butler, E., Devlin, G. u. McDonnell, K.: Waste Polyolefins to Liquid Fuels via Pyrolysis. Review of Commercial State-of-the-Art and Recent Laboratory Research. *Waste and Biomass Valorization* 2 (2011) 3, S. 227–255
- [97] Herklotz, A. M.: Entwicklung eines teilkontinuierlichen Thermolyseverfahrens zum rohstofflichen Recycling von polyolefinischen Kunststoffabfällen in einer Rührkesselkaskade. Dissertation. Chemnitz 2016
- [98] Seitz, M., Heschel, W., Nögler, T., Nowak, S., Zimmermann, J., Stam-Creutz, T., Frank, W., Appelt, J., Bieling, S. u. Meyer, B.: Influence of catalysts on the pyrolysis of lignites. *Fuel* 134 (2014), S. 669–676
- [99] Bartholomew, C. H.: Mechanisms of catalyst deactivation. *Applied Catalysis A: General* 212 (2001) 1–2, S. 17–60
- [100] Miskolczi, N., Bartha, L., Deák, G. u. Jóver, B.: Thermal degradation of municipal plastic waste for production of fuel-like hydrocarbons. *Polymer Degradation and Stability* 86 (2004) 2, S. 357–366
- [101] Kulesza, K. u. German, K.: Chlorinated pyrolysis products of co-pyrolysis of poly(vinyl chloride) and poly(ethylene terephthalate). *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 67 (2003) 1, S. 123–134

-
- [102] Bhaskar, T. u. Sakata, Y.: Liquefaction of PVC Mixed Plastics. In: Scheirs, J. u. Kaminsky, W. (Hrsg.): Feedstock Recycling and Pyrolysis of Waste Plastics. Converting Waste plastics into Diesel and Other Fuels. Wiley series in polymer science. Chichester UK, Hoboken NJ: J. Wiley & Sons 2006, S. 493–530
- [103] UNEP: Converting waste plastics into a resource. Compendium of Technologies. United Nations Environmental Programme. Osaka/Shiga, Japan 2009
- [104] Williams, P. T. u. Williams, E. A.: Interaction of Plastics in Mixed-Plastics Pyrolysis. *Energy & Fuels* 13 (1999) 1, S. 188–196
- [105] Williams, P. T. u. Slaney, E.: Analysis of products from the pyrolysis and liquefaction of single plastics and waste plastic mixtures. *Resources, Conservation and Recycling* 51 (2007) 4, S. 754–769
- [106] López, A., Marco, I. de, Caballero, B. M., Laresgoiti, M. F. u. Adrados, A.: Pyrolysis of municipal plastic wastes. Influence of raw material composition. *Waste management (New York, N.Y.)* 30 (2010) 4, S. 620–627
- [107] Thermo-chemical Depolymerisation Technologies to Recover Olefins. In: *Circular Economy – A Fresh View on Petrochemistry*, Seitz, M., Schröter, S., Thamm, D., Engelhardt, A., Klapproth, J., Klätte, M. u. Cepus, V., 2019
- [108] Lechleitner, A., Schwabl, D., Schubert, T., Bauer, M. u. Lehner, M.: Chemisches Recycling von gemischten Kunststoffabfällen als ergänzender Recyclingpfad zur Erhöhung der Recyclingquote. *Österreichische Wasser- und Abfallwirtschaft* 72 (2020) 1–2, S. 47–60
- [109] Thermal conversion of plasticcontaining waste: A review. RESEARCH REPORT NO D4.1-22, Punkkinen, H., Oasmaa, A., Laatikainen-Luntama, J., Nieminen, M. u. Laine-Ylijoki, J., Helsinki 2017

-
- [110] Scheirs, J. u. Kaminsky, W. (Hrsg.): Feedstock Recycling and Pyrolysis of Waste Plastics. Converting Waste plastics into Diesel and Other Fuels. Wiley series in polymer science. Chichester UK, Hoboken NJ: J. Wiley & Sons 2006
- [111] Hofer, W.: Neue Entwicklungen und Tendenzen in der Depolymerisation von werkstofflich schwer verwertbaren Altkunststoffen. Osnabrück 2019
- [112] Kunze, M.: BASF erzeugt erstmals Produkte mit chemisch recycelten Kunststoffen. Presse-Information P385/18. Ludwigshafen 2018
- [113] Maschmeyer, T.: Catalytic Hydrothermal Upgrading of End-of-Life Plastics. Neue Entwicklungen und Tendenzen in der Depolymerisation von werkstoffliche schwer verwertbaren Alt-Kunststoffen. 2019
- [114] nexus FUELS, L. L.C. <https://www.nexusfuels.com/#eroei-comparison>, abgerufen am: 19.03.2020
- [115] Utzig, J.: Nutzung der Molekülstruktur der Polyolefinkunststoffe zur Gewinnung von Wachsen und Paraffinen mit neuen Eigenschaften. In: Netzwerk Wachse - Innovative Ansätze zur Herstellung von Wachsen aus Kunststoffen, S. 11–41
- [116] Crisan-Heavilin: RES Polyflow enters into agreement with BP. BP will market fuels prepared at RES Polyflow's Ashley, Indiana, plant. recycling today (2018)
- [117] Kaminsky, W.: The Hamburg Fluidized-bed Pyrolysis Process to Recycle Polymer Wastes and Tires. In: Scheirs, J. u. Kaminsky, W. (Hrsg.): Feedstock Recycling and Pyrolysis of Waste Plastics. Converting Waste plastics into Diesel and Other Fuels. Wiley series in polymer science. Chichester UK, Hoboken NJ: J. Wiley & Sons 2006, S. 475–492
- [118] WO 2020/008050 A1

-
- [119] Dan Sandoval: Dow, Fuenix Ecology Group partner on plastics recycling project. Under terms of the agreement, Fuenix will supply Dow plant in the Netherlands with recycled plastic. *recycling today* (2019)
- [120] recycling technologies: Neste and Mirova back Recycling Technologies to accelerate transition to circular economy for plastic, 2020. <https://recyclingtechnologies.co.uk/2020/03/neste-and-mirova-back-recycling-technologies-to-accelerate-transition-to-circular-economy-for-plastic/>
- [121] Tom Mostyn: Worley partners with Agilyx and INEOS Styrolution Hydrocarbon Engineering (Wednesday, 2020)
- [122] Kunststoff Web GmbH: Dow: Chemiekonzern bezieht Pyrolyseöl von Fuenix Ecology, Bad Homburg 2019. https://www.kunststoffweb.de/branchen-news/dow_chemiekonzern_bezieht_pyrolyseoel_von_fuenix_ecogy_t243339, abgerufen am: 19.03.2020
- [123] INEOS Styrolution: Agilyx Corporation and INEOS Styrolution sign MOU to advance the circularity of polystyrene. Tigard, Oregon, USA and Frankfurt am Main, Germany Thursday, 2018
- [124] Qi, F. u. Mba-Wright, M.: Particle-scale modeling of heat transfer in a double screw pyrolyzer. Symposium on Thermal and Catalytic Sciences for Biofuels and Biobased Products. The Friday Center, University of North Carolina-Chapel Hill. 2016
- [125] Akvan, F. u. Javaherdashti, R.: Source detection and removal of organic chloride component in crude oil. In: EUROCORR 2016
- [126] Biofabrik: Die WASTX Plastic – PLASTIKABFALL ZU ENERGIE 2020. <https://biofabrik.com/white-refinery/wastx-plastic/>, abgerufen am: 30.03.2020

Anhang

A. Analyse Eingangsstoffqualität (Ergänzung)

In der nachfolgenden Tabelle 17 wird eine globale Übersicht der Massenanteile der Additive sowie einiger kritischer Auswirkungen durch das Vorhandensein spezifischer Stoffgruppen gezeigt.

Additiv	Anteil	Beispiele
Weichmacher 8,4 Mt weltweit (a), 1,3 Mt in Europa (b), etwa 50 marktübl. Verbindungen	34 %	70 % (a) Phthalat (DEHP): teratogen, cancerogen (c), oft in PVC-P, Weichmacher, Kosmetika, Lebensmittelfolien, möglicherweise hormonell wirksam (d,e) 12 % (a) Terephthalate (DEHT): Leaking als Phthalat aus PET 7 % (a) Epoxide, z. B. Epichlorhydrin, in Polyamiden, Papierproduktion, stark toxisch, ätzend, brennbar
Füllstoffe	28 %	Glas-, Kohlefasern, Talkum, Ruß, Kalk, selten toxisch, eher mechanische Probleme in der Stofftrennung beim Recycling
Flammschutzmittel 2 Mt weltweit/Jahr (j), weltweit 38 % der Bromproduktion in 2000 hierfür verwendet (n)	13 %	Tris(1,3-dichlorisopropyl)phosphat (TDCPP): cancerogen, kaum bei Abwasserbehandlung abtrennbar (f), chlorierte Verbrennungsprodukte, oft in PUR, Teppichböden (g) Tetrabrombisphenol A (TBBPA): ist Bisphenol A-Derivat, ubiquitär, umweltgefährdend, möglicherweise cancerogen (h) Bromdiphenylether (Okta-DBE, Penta-DBE): manche cancerogen, teratogen, schädlich für Wasserorganismen, ubiquitär, halogeniert (i), Vertriebsverbot nach REACH (m) Tricresylphosphate (TCP): neurotoxisch (k), Auswirkungen auf das endokrine System (l) Antimontrioxid, roter Phosphor, Ammoniumsulfat: Eintrag von S- und N-Spezies als Katalysatorgifte, Schwermetalle

Antioxidationsmittel, Alterungsschutz, UV-Stabilisatoren	7 %	Butylhydroxytoluol (BHT): Antioxidanz, Toluol-artig, giftig für Wasserorganismen, HALS (Hindered Amine Light Stabilizers), Tetramethylpiperidin als Grundstruktur, häufig in PVC, giftig im Tierversuch, krebserregend (o)
Hitzestabilisatoren	5 %	Organozinn- oder Organozinn-Schwefelverbindungen, von 40000 t/a Ende der '90er 76 % für die PVC Produktion (p) 2-Ethylhexylthioglykolat (2-EHTG), iso-Octylthioglykolat (IOTG), 2-Ethylhexyl-3-mercaptopropionat (2-EHMP), iso-Octyl-3-mercaptopropionat (IOMP) je in Kombination mit Alkyl-Zinn-Verbindungen, keine expliziten Gefahren ausgewiesen (r)
Härter (Impact modifier)	5 %	Bisphenole (BPA, BPC, BPS): Härtemittel Beschichtung aus Epoxidharzen, z. B. in Konservendosen, essig- und fruchtsauer löslich, Estrogen ähnlich, wird über die Verpackungsgüter aufgenommen (s), Fruchtbarkeitsschädigend (t), Auch als Weichmacher in PVC und als Monomer für Polycarbonat oder Polyester
Farbstoffe, zumeist Pigmente	2 %	Chrom -(III)-oxid (nicht toxisch), gelegentlich Cobalt oder Strontiumsalze (u), organisches Kupfer (Phthalocyaningrün), nicht toxisch, jedoch schwermetall- und chlorhaltig (x) Azofarbstoffe (Sudan), potentiell krebserregend (v) Oil Blue A (Antrachinone), aromatisches Amin, potentiell krebserregend (w), für PS, Arylharze
Gleitmittel	2 %	Tributylzinnverbindungen (TBTC/TBT/TBTO): in SBR, umwelt-gefährdend, giftig, angeblich kein Austrag aus dem Material (q)

Tabelle 17: Übersicht der Massenanteile von Additiven. Eigene Darstellung nach Geyer, R. et al., „Production, use, and fate of all plastics ever made“, SCI. ADV., 2017, 3, S. 1–5.

- (a) Tullo, A.H., Plasticizer Makers Want A Piece Of The Phthalates Pie. In: Chemical & Engineering News 93(25), 2015, S. 16–18.
- (b) Malveda, Michael P (July 2015). “Chemical Economics Handbook Report on Plasticizers”.

- (c) Rusyn, Ivan; Corton, J. Christopher (2012). "Mechanistic considerations for human relevance of cancer hazard of di(2-ethylhexyl) phthalate". *Mutation Research/Reviews in Mutation Research*. 750 (2): 141–58.
- (d) Leonard Sax: Polyethylene terephthalate may yield endocrine disruptors. In: *Environmental Health Perspectives*. Band 118, Nr. 4, April 2010, S. 445–448, doi:10.1289/ehp.0901253, PMID 20368129, PMC 2854718 (freier Volltext).
- (e) Aminu Tukur, Liz Sharp, Ben Stern, Chedly Tizaoui, Hadj Benkreira: PET bottle use patterns and antimony migration into bottled water and soft drinks: the case of British and Nigerian bottles. In: *Journal of Environmental Monitoring*. Band 14, Nr. 4, 1. April 2012, doi:10.1039/c2em10917d.
- (f) Fact Sheet Trisphosphate (Memento vom 12. November 2011), Umweltbundesamt.
- (g) Schadstoffe in europäischen Teppichböden: Deutsche Umwelthilfe fordert Produktverantwortung für Hersteller und Verbot gefährlicher Substanzen. In: dhu.de. 30. Oktober 2018.
- (h) Results of the risk evaluation and the risk reduction strategies for the substances: sodium chromate, sodium dichromate and 2,2',6,6'-tetrabromo-4,4'-isopropylidenediphenol (tetrabromobisphenol A), *Official Journal of the European Union*, 18. Juni 2008.
- (i) Amtsblatt der Europäischen Union: Mitteilung der Kommission über die Ergebnisse der Risikobewertung für Chlordifluormethan, Bis(pentabromphenyl)ether und Methenamin sowie über die Risikobegrenzungsstrategie für Methenamin.
- (j) Jürgen Troitzsch: Flammenschutzmittel. Anforderungen und Innovationen. In: *Kunststoffe*. 11/2012, S. 84.
- (k) Carletti, Eugenie (2011). "Reaction of cresyl saligenin phosphate, the organophosphorus agent implicated in the aerotoxic syndrome, with human cholinesterases: Mechanistic studies employing kinetics, mass spectrometry and x-ray structure analysis". *Chemical Research in Toxicology*. 24 (6): 797–808. doi:10.1021/tx100447k. PMC 3118852.

-
- (l) Zhang, Quan; Ji, Chenyang; Yin, Xiaohui; Yan, Lu; Lu, Meiya; Zhao, Meirong (2016-03-01). "Thyroid hormone-disrupting activity and ecological risk assessment of phosphorus-containing flame retardants by in vitro, in vivo and in silico approaches". *Environmental Pollution*. 210: 27–33. doi:10.1016/j.envpol.2015.11.051. PMID 26701863.
- (m) Gesundheit und Umwelthygiene – Flammschutzmittel (Memento vom 25. Dezember 2008) Umweltbundesamt.
- (n) Linda S. Birnbaum, Daniele F. Staskal: Brominated Flame Retardants: Cause for Concern? In: *Environ Health Perspect.* 112, 2004, S. 9–17. doi:10.1289/ehp.6559. PMC 1241790.
- (o) Regine Kahl, Hermann Kappus: Toxikologie der synthetischen Antioxidantien BHA und BHT im Vergleich mit dem natürlichen Antioxidans Vitamin E. In: *Zeitschrift für Lebensmitteluntersuchung und -forschung A*. Band 196, Nr. 4, 1. April 1993, S. 329–338, doi:10.1007/BF01197931.
- (p) Günter G. Graf: Tin, Tin Alloys, and Tin Compounds. In: *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Fifth Completely Revised Edition*. Volume A27. VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim 1996, ISBN 3-527-20127-0, S. 49–81.
- (q) Dietrich Klingmüller, Burkard Watermann (Hrsg.): TBT – Zinnorganische Verbindungen – eine wissenschaftliche Bestandsaufnahme, Umweltbundesamt Berlin, März 2003.
- (r) <http://www.brunobock.de/anwendungen/pvc-hitze-stabilisator/> (21.2.2019)
- (s) McRandle, P. W. (March–April 2004). "Plastic Water Bottles". *National Geographic*. Retrieved 2007-11-13.
- (t) Maria P. Vélez, Tye E. Arbuckle, William D. Fraser: Female exposure to phenols and phthalates and time to pregnancy: the Maternal-Infant Research on Environmental 2015.

Exkurs: Wertstoffsammlung des DSD

Im Rahmen der stofflichen Betrachtung der durch die DSD-Sammlung (Gelber Sack) gesammelten Materialien werden 37 kg Kunststoff pro Kopf aus Verpackungsabfällen bei einer Recyclingquote von 49 % beobachtet (Deutschland, Jahr 2015). Dieser Verbrauch liegt damit um 6 kg über dem EU-Durchschnitt. In Deutschland entfallen diese Abfälle auf den Gelben Sack. Im Jahre 2014 wurden davon noch 44,1 % in Müllverbrennungsanlagen entsorgt. Diese Wertstoffe sind hinsichtlich eines Recyclings als Ressource verloren. Für eine Aufarbeitung des Kunststoffabfalls im Rahmen des stofflichen Recyclings ist die Zusammensetzung der Wertstoffe entscheidend.

Betrachtet man exemplarisch und nicht repräsentativ den Wertstoffanfall eines Zwei-Personen-Haushalts über den Zeitraum von zwei Wochen, kann folgende Kategorisierung erstellt werden:

- I) hauptsächlich weiß gefärbte Kunststoffe und Folien
- II) hauptsächlich farbige, bunt gefärbte Kunststoffe und Folien
- III) hauptsächlich beschichtete, farbige, metallisch glänzende Kunststoffe und Folien
- IV) hauptsächlich transparente Kunststoffe und Folien
- V) hauptsächlich Metalle und Metallverbundstoffe

Die prozentuale Verteilung dieser Kategorien ist in der folgenden Abbildung dargestellt:

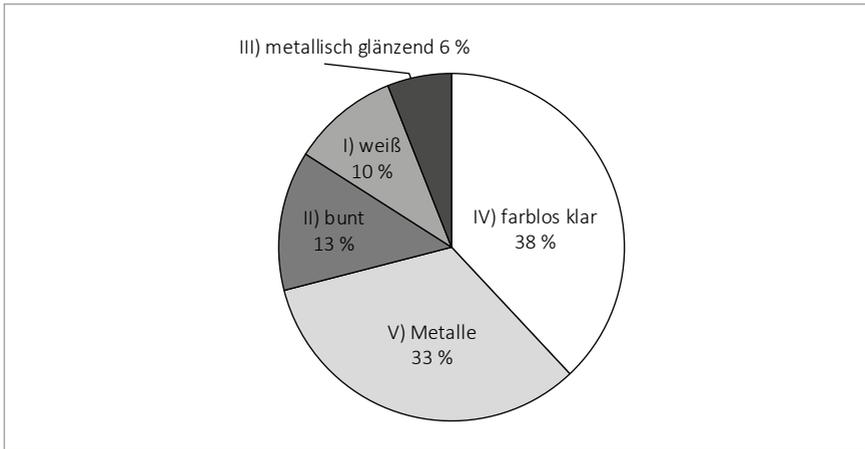


Abbildung 30: Prozentuale Verteilung einer exemplarischen Sammlung von Wertstoffen nach visueller Kategorisierung

Für die nachfolgende Betrachtung des Anteiles der verschiedenen Kunststofftypen im Abfall ist die zweitgrößte Fraktion, die der Metalle und Metallverbundstoffe, nicht berücksichtigt. Ohnehin machen die Kunststoffe mit 67 % den größten Anteil an diesem Wertstoffabfall aus. Mittels ATR-IR-Spektroskopie wurden die Abfälle repräsentativ vermessen und folgende Polymerwerkstoffe ermittelt:

Cellulosenitrat (CA), Polyamid/Nylon (PA/PA11/PA6), Ethylen-Ethylacrylat-Copolymer (EEA), Styrol-Acrylnitril-Copolymer (SAN), Acrylnitril-Butadien-Styrol (ABS), Polyethylen (PE/PE-LD/PE-HD), Polypropylen (PP), Polystyrol (PS), Polymethylmetacrylat (PMMA), Polyethylenteraphthalat (PET), Acrylnitril-Styrol-Acrylat-Copolymer (ASA), Thermoplastische Styrol-Blockcopolymer (TPE-S) und Polybutylenterephthalat (PBT). Dabei dominierten die Werkstoffe PET, PP und PE, sowie PS. Alle anderen Kunststoffe kamen in Form von Beschichtungen oder Verbundwerkstoffen vor. Die ermittelte Zusammensetzung ist in Abbildung 31 dargestellt.

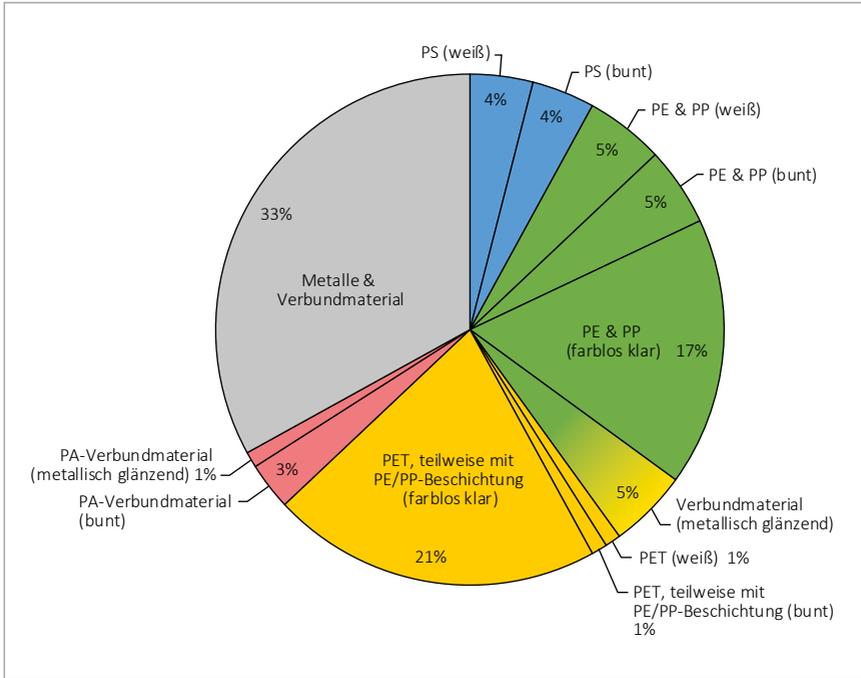


Abbildung 31: Prozentuale Verteilung einer exemplarischen Sammlung von Wertstoffen nach IR-spektroskopischer Bestimmung

Als Fazit lässt sich festhalten, dass selbst bei dieser geringen Menge an Proben eine Vielzahl an Verarbeitungsformen und Werkstoffen zutage tritt. Ein großer Teil der Proben bestand nicht aus einem reinen Werkstoff, sondern lag als Folienkompositmaterial vor. Die häufig verwendeten Peel-off-Verpackungen von Lebensmitteln bestehen zum großen Teil aus einer an der Innenseite mit PE beschichteten PET-Folie. Viele Verpackungen enthalten außerdem an den bunt bedruckten Außenseiten PA oder PMMA, was die Bedruckbarkeit verbessert. In Abbildung 32 ist das lichtmikroskopische Bild einer Lebensmittelverpackung aus mindestens vier Schichten dargestellt. Die Außenseite besteht aus PET und die Innenseite aus PE. Dazwischen sind weitere, mit der ATR-IR nicht zu erfassende Schichten vorhanden.

In allen einzelnen Schichten, den Etiketten, Klebstoffen, Lacken und Farben befindet sich eine Vielzahl an Substanzen. Prof. Braungart (Gründer *Cradle to Cradle*) nennt bis zu 600 Komponenten bei einem Joghurtbecher.

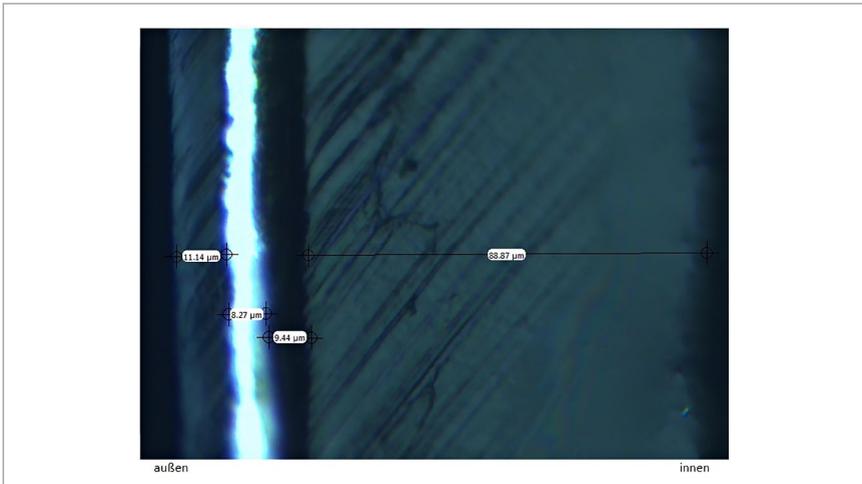


Abbildung 32: Lichtmikroskopische Abbildung eines Querschnitts einer Lebensmittelverpackung aus Folienverbundmaterial

Die Realität zeigt, dass viele der Verpackungen entweder gar nicht oder nur mit dem allgemeinen Code 07 „others“ gekennzeichnet sind. Bei der Vielzahl an Werkstoffen ist eine derartige freiwillige Kennzeichnung jedoch recht fraglich. Die gegenwertige Situation und der hohe Anteil an Mischkunststoffen und Verbundmaterialien machen ein werkstoffliches Recycling nahezu unmöglich.

B. Analyse der Produkte (Ergänzung)

Die Aromatensignale werden durch die Darstellung des Chromatogramms mit der Massenspur $m/z=78u$ (Masse des Benzolrings) verdeutlicht, s. Abbildung 33. Hier werden die bei der Pyrolyse entstehenden kurzkettigen Aromaten und die Vertreter des aromatenbasierten Startöls selektiv im Chromatogramm gezeigt.

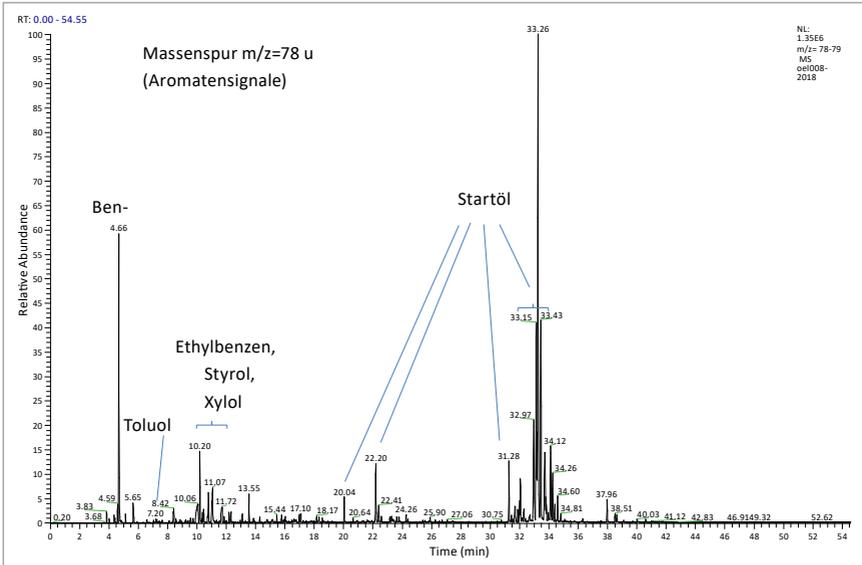


Abbildung 33: Chromatogramm der Massenspur $m/z=78$ u der Öl-Mischprobe 008/2018

Bei den verzweigten Systemen, die hier vorliegen, ist die Unterscheidung zwischen Alkenen und Alkanen nicht derart selektiv möglich, wie bei PE-HD, und die Aromatensignale werden hauptsächlich durch die Signale des Startöls dominiert.

So ist in einem Alkan das Ion mit dem $m/z=57$ u mit höherer Wahrscheinlichkeit sichtbar, während in einem Alken die Massenzahl $m/z=56$ u häufiger vertreten ist, s. Abbildung 34. In ähnlicher Weise zeigen die Ionen 78 und 91 Aromaten an. Der Anfangsbereich von 0–10 min Retentionszeit des Chromatogramms der Probe Ö11BF1 mit den Massenspuren der selektierten Zeigerionen ist in Abbildung 35 dargestellt.

Eine Darstellung mit den Zeigerionen mit der 115, 128 und 178 (jeweils m/z in u) ist in Abbildung 36 dargestellt. Hier kann das Vorkommen von Inden und dessen Derivate (115u), Naphthalin und dessen Derivate (128) sowie Anthracen und dessen Derivate (178) untersucht werden. Die Gehalte liegen jedoch im Spurenbereich.

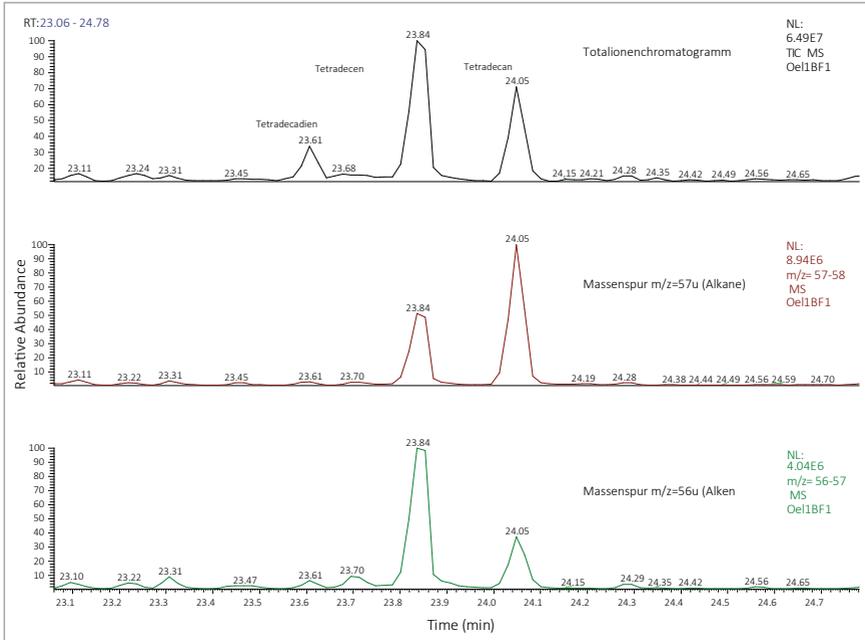


Abbildung 34: Chromatogramm von Ö1BF1 (organische Phase des Produktes aus dem Pyrolyseversuch Biofabrik 1) im Vergleich zwischen Totalionenchromatogramm (alle Ionen als Summenparameter) und den Zeigerionen (57 und 56) im Vergleich (Ausschnitt 23–25 min Retentionszeit)

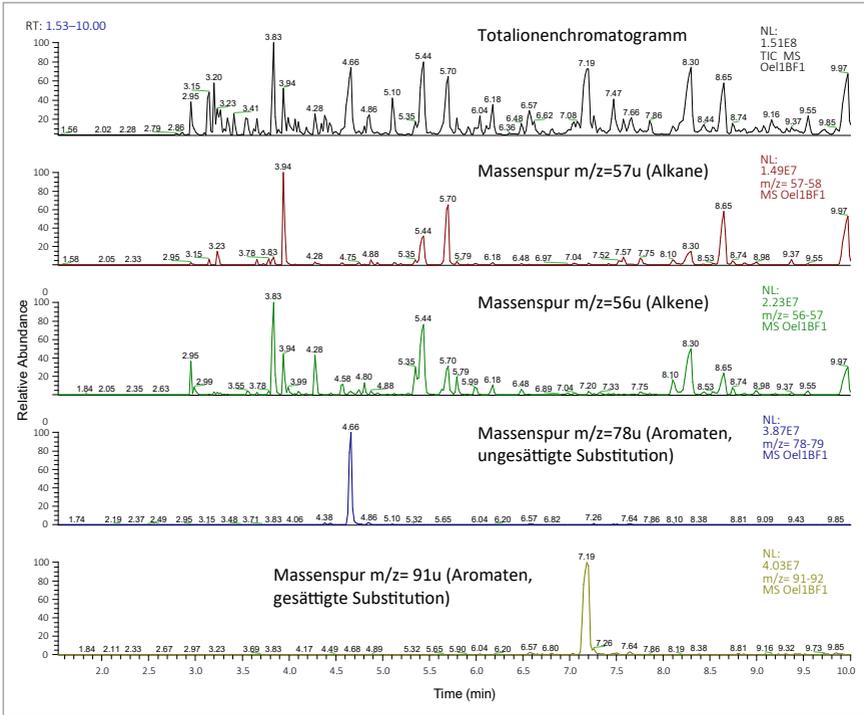


Abbildung 35: Chromatogramm von Öl1BF1 (organische Phase aus dem Versuch Biofabrik 1) im Vergleich zu Totalionenchromatogramm (alle Ionen als Summenparameter) und den Zeigerionen im Vergleich (vorderer Teil von 0–10 min Retentionszeit)

Abbildung 36 verdeutlicht die Zusammensetzung der Mischprobe 008/2018, in der das Totalionenchromatogramm (alle gefundenen Signale) und die selektiven Massenspektren für Alkene (56u), Alkane (57u), Hexan (58u), ungesättigt substituierte Aromaten (78u), gesättigt substituierte Aromaten (91u), Inden und dessen Derivate (115u) sowie Naphthalin und dessen Derivate (128u) miteinander verglichen werden. Leider ist bei den verzweigten Systemen, die hier vorliegen, die Unterscheidung zwischen Alkenen und Alkanen nicht so selektiv möglich wie bei linearen Kohlenwasserstoffen. Andererseits liefern auch die verschiedenen Aromatensignale (78, 91, 115, 128u) keine wirklich neuen Erkenntnisse, weil auch hier hauptsächlich die Signale des Startöls die entsprechenden Massenspektren dominieren.

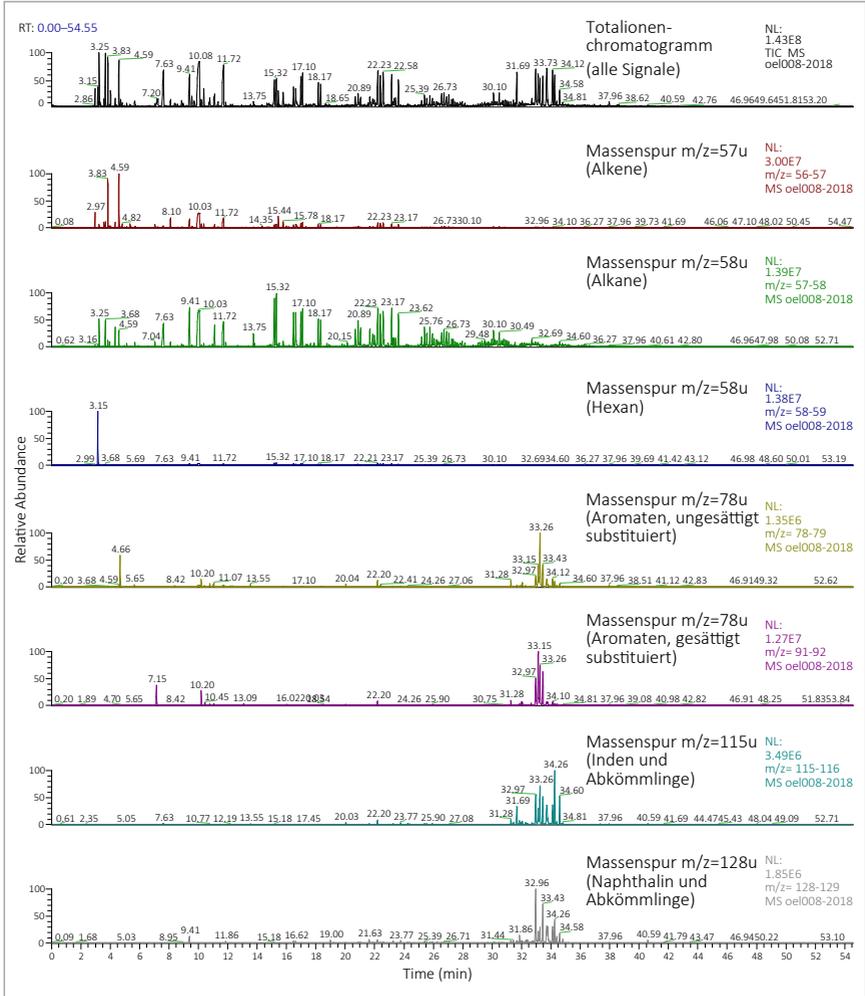


Abbildung 36: Totalionenchromatogramm und Chromatogramme der Massenspuren m/z=56, 57, 58, 78, 91, 115 und 128u der Öl-Mischprobe 008/2018

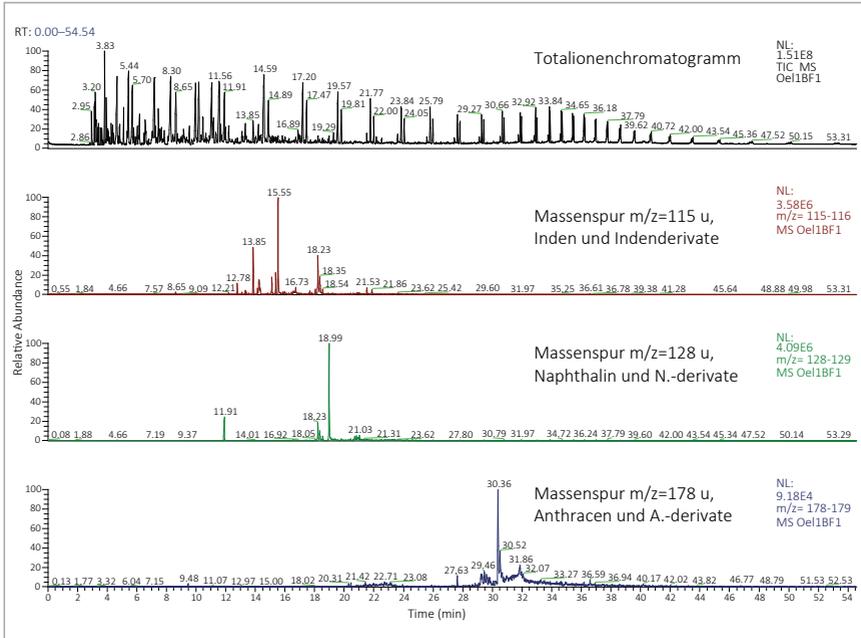


Abbildung 37: Chromatogramm von Ö1BF1 (organische Phase des Produktes aus dem Pyrolyseversuch Biofabrik 1) im Vergleich zwischen Totalionenchromatogramm (alle Ionen als Summenparameter) und den Zeigerionen (115, 128 und 178) im Vergleich

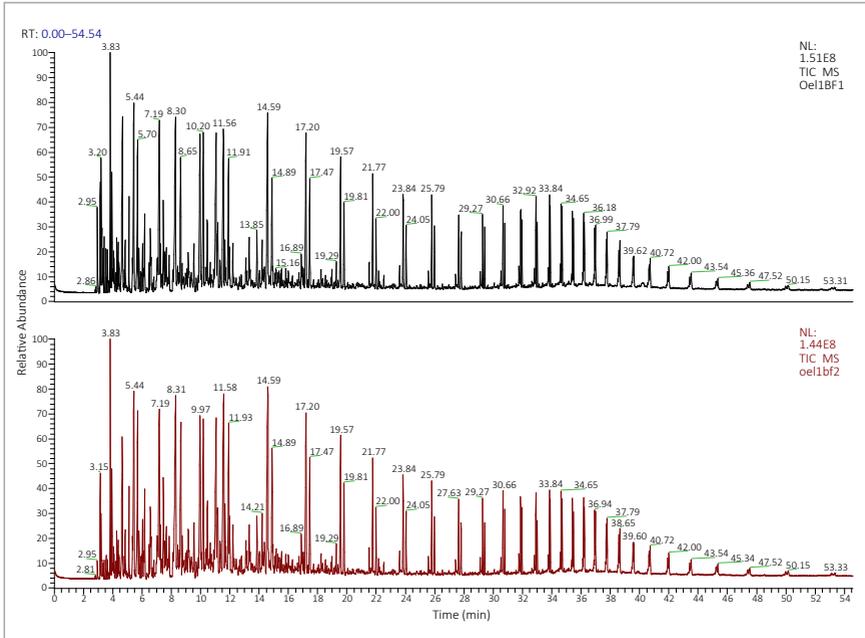


Abbildung 38: Totalionenchromatogramme von Ö11BF1 (organische Phase des Produktes aus dem Pyrolyseversuch Biofabrik 1) und Ö11BF2 (organische Phase des Produktes aus dem Pyrolyseversuch Biofabrik 2)

Leichtflüchtige aromatische Kohlenwasserstoffe nach DIN EN ISO 22155, Angaben in mg/kg										
Stoff	Öl 008/ 2018	Wachs 008/ 2018	Öl1 BF1	wässrige Phase Öl2 BF1	Wachs BF1	Koks BF1	Öl1 BF2	wässrige Phase Öl2 BF2	Wachs BF2	Koks BF2
Benzol	110	<2	16000	<5	2600	500	4600	4,8	460	95
Toluol	850	2,8	21000	<5	3800	120	11000	<5	1200	30
Ethyl- benzol	750	5,7	11000	<5	3900	47	5500	<5	580	5,4
o-Xylol	31	<2	1900	<5	660	6,7	1000	<5	310	2,0
m-, p-Xylol	230	<2	2800	<5	880	9,4	1700	<5	400	3,0
Cumol	86	<2	<830	<5	250	2,6	<450	<5	<160	<0,9
Pseudo- cumol	76	<2	<830	<5	230	<1	<450	<5	<160	<0,9
Mesitylen	430	<2	<830	<5	<140	1,2	<450	<5	<160	<0,9
o-Ethyl- toluol	17	<2	<830	<5	240	1,9	<450	<5	<160	<0,9
m-,p-Ethyl- toluol	41	<2	<830	<5	380	2,2	<450	<5	190	1,0
Summe BTEX	1971	8,5	52700	-	11840	683	23800	4,8	2950	135
Summe leichtfl. arom. KW	2621	8,5	52700	-	12940	691	23800	4,8	3140	136

Tabelle 18: Ergebnisse der Bestimmung der leichtflüchtigen aromatischen Kohlenwasserstoffe (eingeschlossen BTEX) nach DIN ISO 22155

Stoff	Masseanteil in der Gasphase [%]	
	BF2	BF1
Methan	10,83	10,73
Ethan	13,24	11,39
Ethen	23,70	19,75
Propan	8,46	5,67
Propen	20,51	21,40
Butane	3,27	2,82
Butene	8,39	8,17
Pentane	2,23	3,73
Pentene	3,02	4,93
C6	4,67	9,51
Benzol	0,23	0,55
Rest	1,43	1,35
Summe	100	100

Tabelle 19: Gaszusammensetzung BF1 und BF2

Werte aus RFA in %			
Einsatzstoff		Koks	
		S	1,25
Cl	0,59	Cl	5,44
Ca	28,99	CaO	15,44
Ti	0,22	TiO2	10,05
V	0,005	V	0,055
Cr	-	Cr	-
Mn	-	MnO	0,026
Fe	0,04	Fe2O3	1,6
Ni	-	Ni	0,003
Cu	0,005	Cu	0,06
Zn	0,006	Zn	0,4
As	-	As	-
Se	-	Se	-
Br	0,001		
Cd	0,005	Cd	-
Sn	0,002	Sn	0,076
Sb	-	Sb	0,065
Ba	-	Ba	0,36
Hg	-	Hg	-
Pb	0,0012	Pb	0,046
		MgO	-
		Al2O3	2,86
		SiO2	6,67
		P2O5	1,03
		K2O	0,86
		Ta	0,015
		Rb	0,019
		Sr	0,03
		Y	0,002
		Zr	0,007
		Nb	0,01
		Mo	0,0051
		Ag	0,0138

Tabelle 20: Elemente im Einsatzstoff und dem Koks BF1

Werte aus RFA, in %			
Einsatzstoff		Koks	
		S	0,9
Cl	0,001	Cl	5,05
Ca	26,8	CaO	14,35
Ti	0,1971	TiO ₂	17,48
V	0,004	V	0,12
Cr	-	Cr	-
Mn	-	MnO	0,02
Fe	0,028	Fe ₂ O ₃	1,29
Ni	-	Ni	0,004
Cu	0,0046	Cu	0,06
Zn	0,0031	Zn	0,36
As	-	As	-
Se	-	Se	-
Br	0,006		
Cd	-	Cd	-
Sn	0,004	Sn	0,05
Sb	0,004	Sb	0,54
Ba	-	Ba	0,24
Hg	-	Hg	-
Pb	-	Pb	0,04
		MgO	-
		Al ₂ O ₃	2,59
		SiO ₂	6,43
		P ₂ O ₅	0,85
		K ₂ O	0,6
		Rb	0,24
		Sr	0,02
		Zr	0,008
		Nb	0,015
		Mo	0,005

Tabelle 21: Elemente im Einsatzstoff und dem Koks BF2

Bereits in der Steinbeis-Edition erschienen

Über die Reihe

Ressourcentechnologien sind in den letzten Jahren immer mehr in den Focus der öffentlichen Aufmerksamkeit gerückt. Aber auch hier gibt es Randthemen, die aufgrund der Marktgröße, technologischen Risiken oder einfach aufgrund von gesetzlichen Regelungen ein Nischendasein führen. Diese Technologien werden untersucht und die Möglichkeiten sowie Grenzen bewertet.

Seit über 15 Jahren befasst sich das **Steinbeis-Transferzentrum Ressourcen-Technologie und Management (R.T.M.)** mit innovativen Ressourcentechnologien sowie entsprechenden Produkt- und Prozessinnovationen. Das Steinbeis-Transferzentrum R.T.M. unterstützt dabei u. a. die Ansiedlung von mittelständischen Unternehmen und Existenzgründern in der Region Halle und darüber hinaus.

www.steinbeis-rtm.de



THERMOLYPHOS

Dokumentationsband zur Forumsveranstaltung am 4. und 5. Oktober 2016 in Halle (Saale)

ISBN 978-3-95663-070-5 (Print)

ISBN 978-3-95663-147-4 (Non-Print)

Netzwerk WACHSE

Innovative Ansätze zur Herstellung von Wachsen aus Kunststoffen

ISBN 978-3-941417-47-2 (Print)

Kostenfreier Download (PDF) verfügbar



www.steinbeis-edition.de

Die Pyrolyse und Depolymerisation von Altkunststoffen ist seit vielen Jahren bekannt und wird immer wieder als Bindeglied zwischen der Verbrennung und dem werkstofflichen Recycling in die Diskussion gebracht. In der Vergangenheit haben technische, politische und ökonomische Gründe die industrielle Nutzung dieser Technologien verhindert.

Neue Relevanz erhält das Thema in den letzten Jahren nicht allein durch die Klimaerwärmung in Verbindung mit der Nutzung von fossilen Rohstoffen, sondern auch durch die Verschmutzung der Meere mit Kunststoffen und das Auftreten von Mikroplastik praktisch überall auf dem Planeten. Höchste Zeit, alle möglichen Wege der Kunststoffverwertung neu zu bewerten.

Die vorliegende Studie untersucht die gesetzlichen Rahmenbedingungen, die theoretischen Möglichkeiten in technologischer Hinsicht, die wirtschaftliche und ökologische Sinnhaftigkeit und – beispielhaft den aktuellen Stand der Technik von Pyrolyse- und Depolymerisationstechnologien. Dabei werden der Status Quo, zwei kleine technische Anlagen und ein mögliches Recycling-Szenario der postfossilen Welt unter die Lupe genommen.

*Erschienen in der Reihe „Ressourcen-Technologie und Management“
des Steinbeis-Transferzentrums R.T.M. (Hrsg.)*