



Hochschule Merseburg
Fachbereich Ingenieur- und Naturwissenschaften

Bachelorarbeit

Depolymerisation polyolefinischer Kunststoffe

von Stephan Schröter

Zur Erlangung des Grades
Bachelor of Engineering

Erstbetreuer: Prof. Dr.-Ing Mathias Seitz

Zweitbetreuer: Prof. Dr. Uwe Sauer mann

Danksagung

Mein besonderer Dank geht an Herrn Prof. Dr. Mathias Seitz, welcher mir das interessante Thema zur Bearbeitung überlassen hat und mich stets unterstützt hat.

Weiterhin möchte ich mich bei allen Mitarbeitern der Arbeitsgruppe und des Fachbereiches bedanken.

Insbesondere Herr M. Eng. Armin Engelhardt, Dipl. Ing. Sebastian Lebioda und M. Eng. Timo Stam-Creutz standen mir oft mit Rat und Tat zur Seite.

Abschließend möchte ich mich bei meiner Familie bedanken, welche mich zu jeder Zeit unterstützt hat.

Inhaltsverzeichnis

Abkürzungsverzeichnis	III
Abbildungsverzeichnis	IV
1. Einleitung und Motivation	1
1.1 Zielstellung	1
2. Grundlagen	3
2.1. Kunststoffe	3
2.1.1. Polyolefine	5
2.1.2. Polyethylen	5
2.2. Kunststoffabfälle	8
2.2.1. Rechtliche Grundlage	8
2.2.2. Kunststoffabfälle in Deutschland	9
2.2.3. Verwertung von Kunststoffabfällen	10
2.2.3.1. Pyrolyse	13
2.2.3.2. Hydrierung	17
2.3. Zeolithe	18
2.3.1. Struktur und Eigenschaften von Zeolithen	18
2.3.2. Katalytische Reaktionen an Zeolithen	21
2.3.3. Desaktivierung	24
3. Versuchsdurchführung und Methoden	25
3.1. Hochdruckreaktor	25
3.2. Drehrohrreaktor	27
4. Ergebnisse und Auswertung	29
4.1. Versuchsreihen am Hochdruckreaktor	29
4.1.1. Versuche an Katalysatoren des Strukturtyps MFI im Hochdruckreaktor	29
4.1.1.1. Beurteilung der Aktivität	29

4.1.1.2. Beurteilung der Produktverteilung	37
4.1.2. Versuche an verschiedenen Katalysatorarten im Hochdruckreaktor	42
4.2. Versuchsreihen am Drehrohrreaktor	49
4.2.1. Versuche an Pulverkatalysatoren des Strukturtyps MFI im Drehrohrreaktor	49
4.2.2. Versuche an Kugelmatalysatoren des Strukturtyps MFI im Drehrohrreaktor	56
4.3. Vergleich der Reaktoren	64
5. Fazit und Ausblick	68
Quellenverzeichnis	i

Abkürzungsverzeichnis

r:	Reaktionsgeschwindigkeit	[mol/m ² s]
\dot{n} :	Stoffmengenstrom	[mol/s]
A:	äußere Katalysatoroberfläche	[m ²]
k:	Geschwindigkeitskonstante	[l/m ² s]
c:	Konzentration Edukt	[mol/l]
k ₀ :	Stoßfaktor	[l/m ² s]
E _A :	Aktivierungsenergie	[J/mol]
R:	Universelle Gaskonstante	[J/mol*K]
T:	Temperatur	[K]
MFI:	Zeolite Socony Mobil-5	
MTT:	Zeolite Socony Mobil-23	
Y:	Zeolith-Y	
FCC:	Fluid Catalytic Cracking	
PE:	Polyethylen	
HD-PE:	High-Density Polyethylen	
PP:	Polypropylen	
PS:	Polystyrol	
PVC:	Polyvinylchlorid	
PET:	Polyethylenterephthalat	
PUR:	Polyurethane	
HCl:	Chlorwasserstoff	
HDR:	Hochdruckreaktor	
DR:	Drehrohrreaktor	
a:	aufkristallisiert	
g:	gecoatet	
v:	Vollkörper	

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Mengen verarbeiteter Kunststoffe nach Kunststoffart für Deutschland in 2015 (gesamt ~ 12 Mio. Tonnen)[nach 5].....	3
Abbildung 2: Struktur von Thermoplasten, Duroplasten und Elastomeren[7]	4
Abbildung 3: schematischer Ablauf der radikalischen Polymerisation von Polyethylen [nach 9]5	
Abbildung 4: schematischer Ablauf einer Lösungspolymerisation mittels Metallocen-Katalysator [12].....	6
Abbildung 5: notwendige Energie für die Spaltung von einem Mol Bindungen im Polyethylen [nach 14].....	7
Abbildung 6: Anteil von Kunststoffabfällen nach Herkunft [nach 26].....	10
Abbildung 7: Verwertung von Kunststoffabfällen im Jahr 2015 [28]	11
Abbildung 8: Mögliche Radikalreaktionen bei der Pyrolyse [nach 34].....	14
Abbildung 9: Bildung von Aromaten bei der Pyrolyse [nach 34].....	15
Abbildung 10: Aufbau zweier Zeolithe aus Primär-, Sekundär- und Tertiärstruktur [41].....	19
Abbildung 11: Bildung des H-Zeolithen und die Überführung in Lewisäurezentren [43].....	20
Abbildung 12: Vergleich der Reaktionsmechanismen von klassischem, bimolekularem Cracken mit β -Spaltung (links) und dem monomolekularen Mechanismus nach Haag-Dessau (rechts) [45]	21
Abbildung 13: Eduktformselektivität (oben), Produktformselektivität und Formselektivität des Übergangszustandes (unten) [46].....	22
Abbildung 14: schematische Darstellung der sterischen Verhältnisse bei der "Pore-Mouth"-Katalyse [47]	23
Abbildung 15: Versuchsaufbau Drehrohrreaktor	27
Abbildung 16: Produktströme der katalytischen Umsetzung von HD-Polyethylen mit verschiedenen MFI-Katalysatoren im Hochdruckreaktor über der Reaktionstemperatur im Vergleich zum thermischen Cracken, Katalysator-Polyethylenverhältnis 1:100.....	30
Abbildung 17: Notwendige Reaktionstemperatur zum Erreichen definierter Stoffmengenströme in Abhängigkeit des Moduls	31
Abbildung 18: REM-Aufnahmen von MFI M88 (links) und MFI M110	32
Abbildung 19: Notwendige Temperatur zum Erreichen definierter Stoffmengenströme als Funktion der äußeren Kristallitoberfläche.....	33
Abbildung 20: Linearisierung der Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der äußeren Katalysatoroberfläche auf Grundlage der Arrheniusgleichung.....	35

Abbildung 21: Verhältnis der gasförmigen Verbindungen zur gesamten Produktmasse (Gasselektivität) bei den jeweils höchsten Prozesstemperaturen, erzeugt mittels MFI-Katalysatoren im Hochdruckreaktor	37
Abbildung 22: Vergleich der Produktzusammensetzung bei der jeweils höchsten Prozesstemperatur aus den Versuchen an MFI-Katalysatoren im Hochdruckreaktor	38
Abbildung 23: Aromatengehalt, Verzweigungsgrad und Olefingehalt der Kondensate aus den Versuchen an MFI-Katalysatoren bei den jeweils höchsten Prozesstemperaturen im HD-Reaktor (Rest: verzweigte Olefine und Paraffine)	40
Abbildung 24: Verhältnis der Stoffmengen von Propan zu Propen und Butanen zu Butenen der Mischgasproben entstanden durch den Einsatz von MFI-Katalysatoren bei den jeweils höchsten Prozesstemperaturen im Hochdruckreaktor	41
Abbildung 25: Produktströme der katalytischen Umsetzung von HD-Polyethylen mit verschiedenen Katalysatortypen im Hochdruckreaktor über der Reaktionstemperatur im Vergleich zum thermischen Cracken, Katalysator-Polyethylenverhältnis 1:100.....	42
Abbildung 26: Verhältnis der gasförmigen Verbindungen zur gesamten Produktmasse bei den jeweils höchsten Prozesstemperaturen, erzeugt mittels Katalysatoren verschiedener Strukturtypen im Hochdruckreaktor.....	43
Abbildung 27: Vergleich der Produktzusammensetzungen bei den jeweils höchsten Prozesstemperaturen aus den Versuchen an Katalysatoren verschiedener Strukturtypen im Hochdruckreaktor (Liniendiagramm als Fingerprint)	44
Abbildung 28: Aromatengehalt, Verzweigungsgrad und Olefingehalt der Kondensate aus den Versuchen an verschiedenen Katalysatortypen bei den jeweils höchsten Prozesstemperaturen im HD-Reaktor	46
Abbildung 29: Verhältnis der Stoffmengen von Propan zu Propen und Butanen zu Butenen der Mischgasproben entstanden durch den Einsatz verschiedener Katalysatortypen bei den jeweils höchsten Prozesstemperaturen im Hochdruckreaktor	47
Abbildung 30: Entstandene Produktmenge verschiedener MFI-Katalysatoren über der Reaktionszeit im Drehrohrreaktor bei 390°C, Katalysator-Polyethylen-Verhältnis: 1:100; Einwaage Kunststoff = 35g, thermisches Cracken führte zu kaum messbaren Produktmengen	49
Abbildung 31: Vergleich der Gas- und Kondensatbildungsgeschwindigkeiten in Abhängigkeit von der Reaktionszeit bei Einsatz von MFI M110 im Drehrohrreaktor bei 390°C	50

Abbildung 32: Ausbeuten an Gasen und Kondensaten, erzielt durch Einsatz verschiedener MFI Katalysatoren im Drehrohrreaktor bei 390°C; Messung durchgeführt, bis der Gasstrom zum erliegen kam; Rest: Teer und Koks	53
Abbildung 33: Vergleich der Produktzusammensetzung aus den Versuchen an den MFI-Katalysatoren im Drehrohrreaktor bei 390°C	54
Abbildung 34: Aromatengehalt, Verzweigungsgrad und Olefingehalt der Kondensate aus den Versuchen an MFI-Katalysatoren bei 390°C im Drehrohrreaktor	55
Abbildung 35: Vergleich der Ausbeuten verschiedener MFI-Kugelmkatalysatoren (aufkristallisiert a, gecoatet g, Vollkörper v) mit den Ausbeuten von Pulverkatalysatoren des gleichen Moduls im Drehrohrreaktor bei 390°C und 1% Katalysatoreinsatz	56
Abbildung 36: Relative Ausbeuten von MFI M88v bezogen auf MFI M88 bei verschiedenen Katalysator- zu Eduktverhältnissen und Prozessbedingungen (390°C, wenn nicht anders angegeben)	58
Abbildung 37: Vergleich der Gas- und Kondensatanteile an der Gesamtproduktmenge verschiedener Kugelmkatalysatoren (aufkristallisiert a, gecoatet g, Vollkörper v) im Drehrohrreaktor bei 390°C	59
Abbildung 38: Vergleich der Gas- und Kondensatanteile von MFI M88v mit MFI M88 bei verschiedenen Katalysator- zu Eduktverhältnissen und Prozessbedingungen (390°C, wenn nicht anders angegeben)	59
Abbildung 39: Produktfraktionen der Kondensate der Kugelmkatalysatoren (aufkristallisiert a, gecoatet g, Vollkörper v) im Verhältnis zu denen der Pulverkatalysatoren bei 390°C im Drehrohrreaktor	60
Abbildung 40: Produktfraktionen der Kondensate des Vollkörperkatalysators MFI M88v bei verschiedenen Prozessbedingungen im Verhältnis zu denen von MFI M88 bei 390°C	61
Abbildung 41: Aromatengehalt und Anteil linearer Paraffine und Olefine aus den Reaktionen an verschiedenen Kugelmkatalysatoren (aufkristallisiert a, gecoatet g, Vollkörper v) bei 390°C	62
Abbildung 42: Aromatengehalt und Anteil linearer Paraffine und Olefine aus den Versuchen an MFI M88v bei verschiedenen Prozessbedingungen	63
Abbildung 43: Vergleich der Gasanteile aus den Versuchen an MFI M240 im Drehrohrreaktor und im Hochdruckreaktor bei 390°C	65
Abbildung 44: Vergleich der Produktspektren aus den Versuchen an MFI M240 in den beiden Reaktoren bei 390°C	66

Abbildung 45: Vergleich der Aromatengehalte und der Anteile an linearen Paraffinen und Olefinen aus den Versuchen an MFI M240 in den beiden Reaktoren bei 390°C 67

1. Einleitung und Motivation

Organische Chemie basiert auf Kohlenstoff. Ein Großteil der Produkte dieses Wirtschaftszweiges beruht auf Basischemikalien, welche aus fossilen Rohstoffen, größtenteils Erdöl, erzeugt werden. Die chemische Industrie nutzte in Deutschland im Jahr 2017 18,1 Millionen Tonnen fossile Rohstoffe als Kohlenstoffquelle, nur circa 13% des Bedarfes konnte über nachwachsende Rohstoffe abgedeckt werden. Für die petrochemische Industrie mussten 90% der benötigten Ausgangsstoffe importiert werden. [1] [2] Ein Großteil der Produktion wird für die Herstellung von Kunststoffen verwendet, welche am Ende ihrer Lebenszeit oftmals der energetischen Nutzung durch Verbrennen zugeführt werden. Dadurch wird der in ihnen gebundene Kohlenstoff dem Stoffkreislauf für die wirtschaftliche Nutzung entzogen. Einerseits sind die Lagerstätten für fossile Rohstoffe begrenzt, zum anderen bedeutet die fortgesetzte Nutzung von Erdöl als wichtigster Ausgangsstoff für die organisch-chemische Industrie eine Abhängigkeit von der Lieferbereitschaft anderer Staaten. Aus diesem Grund ist es sinnvoll nach alternativen Rohstoffquellen zu suchen. Polyolefinische Kunststoffabfälle könnten zu diesem Zweck eingesetzt werden, wodurch sich ein geschlossener Kohlenstoffkreislauf ergäbe. Auch unter dem Gesichtspunkt der Nachhaltigkeit ist es sinnvoll, Stoffkreisläufe zu schließen.

1.1 Zielstellung

Das Forschungsprojekt „Evaluierung unter Realbedingungen von thermisch-chemischen Depolymerisationstechnologien (Zersetzungsverfahren) zur Verwertung von Kunststoffabfällen“ der Deutschen Bundesstiftung Umwelt untersucht das Potential der stofflichen Nutzung von Kunststoffabfällen als Ausgangsstoff zur Basischemikalienproduktion. Sowohl die praktische Durchführbarkeit von diversen Prozessen zur Depolymerisation von Kunststoffen, als auch deren wirtschaftliche Aspekte sollen bewertet werden. Das Projekt wird in Zusammenhang mit mittelständigen Unternehmen aus der kunststoffabfallverwertenden Industrie durchgeführt.

Im Zusammenhang mit dem Forschungsprojekt sollte im Rahmen dieser Bachelorarbeit die katalytische Depolymerisation vom Modellkunststoff HD-Polyethylen im Labormaßstab untersucht werden. Die Versuchsreihen wurden in einem Rührkesselreaktor (Verölung) und im Drehrohrreaktor (Pyrolyse) durchgeführt und miteinander verglichen. Aus den Ergebnissen sollten Aussagen über die Produktentwicklung und der Produktzusammensetzung in Abhängigkeit von den Prozessbedingungen abgeleitet werden. Weiterhin sollte die

Depolymerisation mit Hilfe von verschiedenen Katalysatoren auf Zeolithbasis durchgeführt werden, wodurch eine Bewertung des Einflusses von der Zahl der aktiven Zentren der Katalysatoren, deren Korngröße und deren Kristallitstruktur ermöglicht werden sollte.

2. Grundlagen

2.1. Kunststoffe

Kunststoffe sind organische Materialien, welche voll- oder halbsynthetisch aus ihren Basischemikalien hergestellt werden. Dabei handelt es sich um makromolekulare polymere Stoffe, in denen sich ihre Grundeinheiten immer wieder wiederholen. Die Kettenlängen variieren dabei je nach Einsatzzweck und Material zwischen tausenden und einigen Millionen Monomereinheiten. Dabei können die Monomere synthetische Stoffe sein, oder auf natürlichen Produkten basieren, wobei der Großteil der produzierten Kunststoffe auf Erdöl und Erdgas basiert. Aufgrund ihrer hervorragenden Eigenschaften wie geringer Dichte, geringem elektrischen Widerstand, hoher Chemikalienbeständigkeit, gute Verarbeitbarkeit und geringer Wärmeleitfähigkeit spielen Kunststoffe in nahezu allen Bereichen unseres Lebens eine entscheidende Rolle. So werden sie unter anderem im Bausektor, im Automobilbau, für die Herstellung von Alltagsgegenständen und in der Medizin eingesetzt. Ein weiterer Anwendungsschwerpunkt stellt die Verpackungsindustrie dar. Um den Bedarf zu decken werden in Deutschland jährlich rund 12 Millionen Tonnen verschiedener Kunststoffe verarbeitet. [3][4] Abbildung 1 zeigt die Aufteilung der verarbeiteten Kunststoffe in Deutschland vom Jahr 2015.

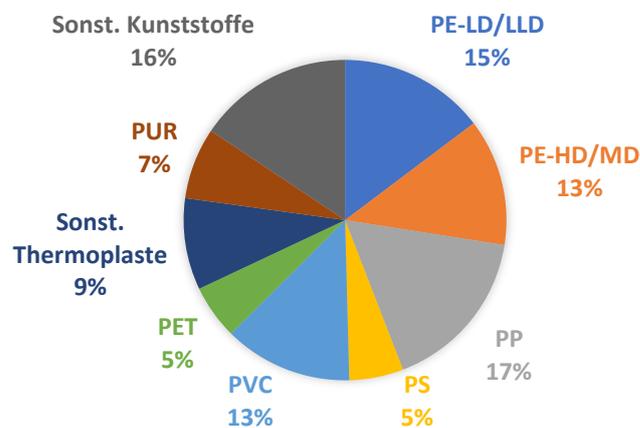


Abbildung 1: Mengen verarbeiteter Kunststoffe nach Kunststoffart für Deutschland in 2015 (gesamt ~ 12 Mio. Tonnen) [nach 5]

Im Allgemeinen werden Kunststoffe nach ihrer Struktur und damit auch nach ihren Eigenschaften in Duroplaste, Thermoplaste und Elastomere eingeteilt. [6]

Bei thermoplastischen Kunststoffen liegen die Makromoleküle größtenteils unvernetzt vor. Der Zusammenhalt zwischen den einzelnen Molekülketten beruht auf relativ schwachen

Wasserstoffbrückenbindungen. Diese Bindungen können durch Energiezufuhr, wie dies beim Erwärmen der Fall ist, wieder reversibel aufgespalten werden. Beim Erstarren der Polymerschmelze bilden sich teilweise kristalline Bereiche aus. Der Grad der Kristallinität beeinflusst dabei die Materialeigenschaften maßgeblich. Umso mehr sterisch anspruchsvolle Seitenketten ein thermoplastischer Kunststoff besitzt, desto stärker wird die Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen behindert und desto amorpher ist seine Struktur. Aufgrund der reversiblen Vernetzung können Thermoplaste aufgeschmolzen werden, wodurch sich Formgebungsverfahren wie extrudieren oder Spritzgießen auf Basis von zuvor produzierten Pellets anbieten. [7]

In Elastomeren liegen die Polymerketten weiträumig vernetzt vor. Die Verknüpfungen zwischen den Makromolekülketten bilden kovalente Bindungen. Aufgrund dieses Strukturmerkmals können sich die Makromoleküle bei Krafteinwirkung reversibel gegeneinander verschieben. Lässt die Krafteinwirkung nach, so kehrt das Werkstück in seine ursprüngliche Form zurück. Durch diese Eigenschaft haben sich für Elastomere als Hauptanwendungen die Reifenproduktion und die generelle Nutzung für Gummiartikel etabliert. Beim Erhitzen gehen Elastomere nicht in den flüssigen Aggregatzustand über, sondern sie beginnen sich ab einer gewissen Temperatur thermisch zu zersetzen. Ein häufig verwendeter Bestandteil von Elastomeren ist Acrylnitril. Bei der thermischen Zersetzung solcher Stoffe können Amine entstehen. [7]

Duroplaste sind stark vernetzte Kunststoffe. Die Vernetzung erfolgt in der Schmelze und es entsteht ein harter und meist spröder Werkstoff. Die weitere Formgebung kann im Anschluss an den Härtingsprozess nur noch mechanisch erfolgen. Bei zu starker thermischer Belastung zersetzen sich Duromere. Im Vergleich zu den zuvor genannten Kunststoffarten verfügen Duroplaste über eine erhöhte Beständigkeit gegenüber Chemikalien und erhöhten Temperaturen. [7] In Abbildung 2 ist die Struktur von Thermoplasten, Duroplasten und Elastomeren schematisch dargestellt.

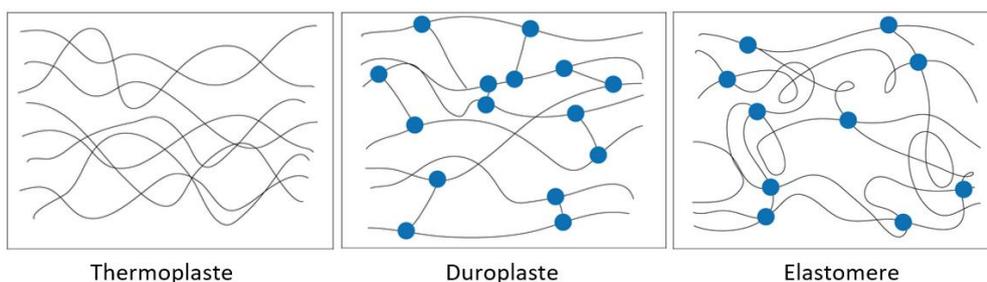


Abbildung 2: Struktur von Thermoplasten, Duroplasten und Elastomeren [7]

2.1.1. Polyolefine

Polyolefine sind thermoplastische Kunststoffe, welche ausschließlich aus Kohlenwasserstoffen bestehen. Die Monomere sind über kovalente Bindungen zwischen den Kohlenstoffatomen miteinander verknüpft. Sie liegen im allgemeinen teilkristallin vor. Polyolefine weisen eine gute Chemikalienbeständigkeit und eine geringe Wasseraufnahme auf. Weiterhin zeichnen sie sich durch ihre hervorragenden elektrischen Isoliereigenschaften aus. Aufgrund ihrer thermoplastischen Eigenschaften sind Polyolefine im Extruder, im Spritzgussverfahren oder als gepresste Halbzeuge leicht und kostengünstig aus Granulat verarbeitbar. Es handelt sich um kostengünstige Kunststoffe, welche relativ umweltverträglich sind. Sie können sowohl stofflich, als auch thermisch recycelt werden. Aus diesen Gründen machen die wichtigsten Polyolefine Polyethylen und Polypropylen rund 50% der gesamten Kunststoffproduktion aus. [8]

2.1.2. Polyethylen

Polyethylen wird aus der Monomereinheit Ethen hergestellt. Die Ethenpolymerisation kann sowohl radikalisch im Hochdruckverfahren (Abbildung 3), als auch katalytisch mit Hilfe von Ziegler-Natta- oder Metallocen-Katalysatoren über eine Lösungspolymerisation erfolgen.

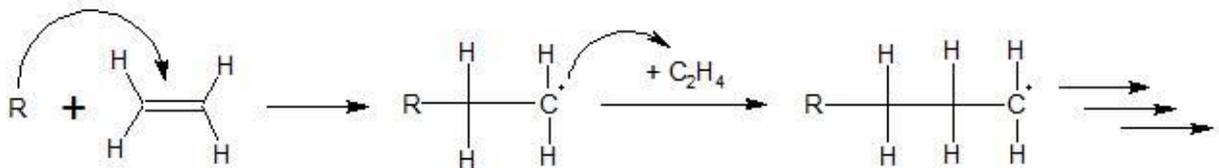


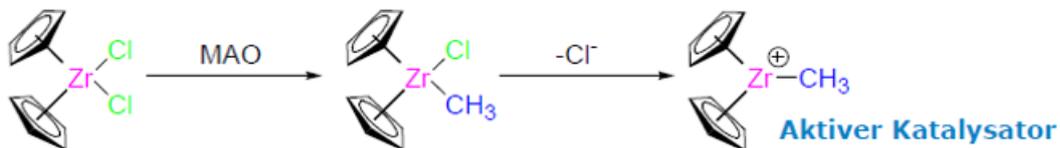
Abbildung 3: schematischer Ablauf der radikalischen Polymerisation von Polyethylen [nach 9]

Im Falle des Hochdruckverfahrens entsteht aufgrund von Kettenübertragungsreaktionen innerhalb der wachsenden Polymerkette, dieser Prozess wird „Backbiting“ genannt, ein Produkt mit vielen Seitenketten von Kettenlängen mit zwei bis vier Kohlenstoffatomen. Neben einem niedrigen Kristallisationsgrad von 40-55% und vergleichsweise geringem E-Modul liegen die zulässigen Einsatzgrenzen bei 60°C für den dauerhaften Einsatz. Aus diesem Grund kann es nicht für Anwendungen mit andauernder mechanischer Belastung verwendet werden. Das Haupteinsatzgebiet sind Folien jeglicher Art und Kabelummantellungen. [8] [10]

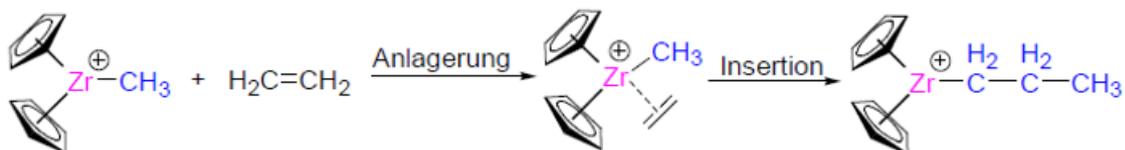
Durch eine Lösungspolymerisation entstehen aus reinem Ethen ausschließlich langkettige Makromoleküle ohne Seitenketten. Dadurch entsteht HD-PE, ein Kunststoff mit wesentlich

höherer Dichte als dies beim Hochdruckverfahren möglich ist und einem Kristallisationsgrad von bis zu 80%. Die möglichen Arbeitstemperaturen liegen für den Dauereinsatz bei 90°C. Werden der Reaktionsmasse langkettigere α -Olefine wie 1-Buten oder 1-Hexen zugegeben, so ist es möglich das Produkt zusätzlich mit Seitenketten zu versetzen und somit die Produkteigenschaften gezielt zu beeinflussen. Die Einsatzmöglichkeiten sind vielfältig und reichen von über Extrusion hergestellten Folien und Rohren über Spritzgussteile bis hin zu verschleißfesten mechanischen Bauteilen wie Zahnrädern. Der schematische Ablauf einer Lösungsmittelpolymerisation ist am Beispiel von Metallocen-Katalysatoren in Abbildung 4 dargestellt. [8] [11]

• **Generierung des Katalysator**



• **Kettenstart**



• **Kettenverlängerung**

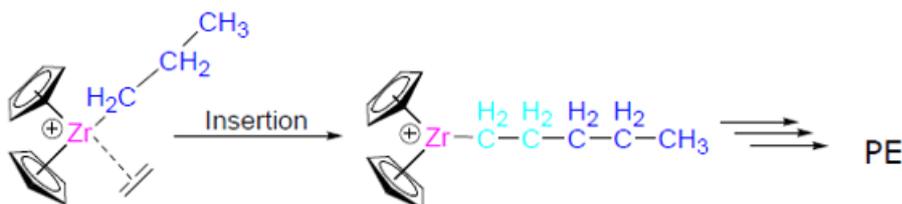


Abbildung 4: schematischer Ablauf einer Lösungspolymerisation mittels Metallocen-Katalysator [12]

Sowohl die Polymerisationsenthalpie, als auch die Polymerisationsentropie von Polyethylen sind negativ. Demzufolge ist eine Polymerisation nur bis zu einer bestimmten Temperatur, der Ceiling-Temperatur möglich. Für diesen Kunststoff liegt die Ceiling-Temperatur bei etwa 400°C. Demzufolge kann in einer Polyethylenschmelze bei geringeren Temperaturen eine Nachvernetzung stattfinden. Oberhalb der genannten 400°C laufen größtenteils Spaltungsreaktionen ab. [13]

Die Energie, welche zur Spaltung von Polyethylen notwendig ist, lässt sich aus den Bindungsenergien von Ethen und Ethan abschätzen. Bei dem Vorgang der Spaltung muss eine sp^3 -hybridisierte Einfachbindung zwischen den benachbarten Kohlenstoffatomen aufgebrochen und eine sp^2 -hybridisierte Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindung gebildet werden. Zusätzlich ist es notwendig, ein Wasserstoffatom zu übertragen, wobei sich auch die Bindungsenergien der Wasserstoffatome, welche an den sp^2 -hybridisierten Kohlenstoffatomen gebunden sind, ändern. Die Differenz der Bindungsenergien lässt eine Abschätzung der für eine Spaltung aufzubringenden Energie zu. Es werden circa 69 kJ/mol benötigt. In Abbildung 5 ist die Berechnung graphisch dargestellt. [14]

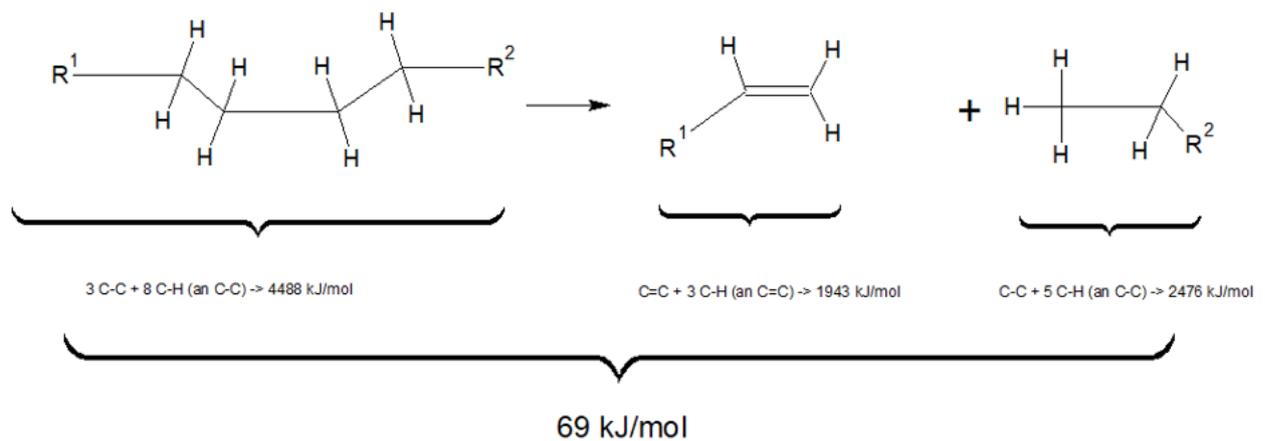


Abbildung 5: notwendige Energie für die Spaltung von einem Mol Bindungen im Polyethylen [nach 14]

2.2. Kunststoffabfälle

2.2.1. Rechtliche Grundlage

Die Definition des Begriffes Abfall lautet auf Grundlage des Kreislaufwirtschaftsgesetz KrWG, welches 2012 in Kraft trat, wie folgt:

„Abfälle im Sinne des Gesetzes sind alle Stoffe oder Gegenstände, deren sich der Besitzer entledigt, entledigen will oder entledigen muss.“ [15]

In den Grundsätzen des KrWG (§6) wird für den Umgang mit Abfällen folgende Hierarchie vorgeschrieben [16]:

1. Vermeidung
2. Vorbereitung zur Wiederverwertung
3. Recycling
4. Sonstige Verwertung, insbesondere energetische Verwertung und Verfüllung
5. Beseitigung (gemeinwohlverträglich)

Bei der Anwendung dieser Maßnahmen sollen die Kriterien der zu erwartenden Emissionen, dem Maß der Schonung von natürlichen Ressourcen, den Betrag der einzusetzenden oder zu gewinnenden Energie und auf die Möglichkeit der Anreicherung von Schadstoffen in Produkten oder Erzeugnissen berücksichtigt werden. [17]

Für unvermischte Abfälle ab einem Heizwert von 11000 kJ/kg sind energetische und stoffliche Verwertung gleichrangig zu behandeln (§8.3). Weiterhin wird eine Trennung von Abfällen angestrebt, um eine gezielte Verwertung zu ermöglichen (§9 und §14.1). [18]

Seit 2005 gilt ein generelles Deponierungsverbot für unbehandelte Abfälle.

Unter diesen Gesichtspunkten liegt der Schwerpunkt der Gesetzeslage nichtmehr auf der Umweltverträglichkeit der Entsorgungswege, wie dies bei vorangegangenen Gesetzen der Fall war, sondern auch auf einem ressourcenschonenden Umgang mit den Wertstoffen in unserem Wirtschaftskreislauf. Auf diesem Wege sollen Sekundärrohstoffe für die Versorgung der Produktion eine zunehmende Rolle spielen. [19]

2.2.2. Kunststoffabfälle in Deutschland

Im Jahr 2015 wurden in Deutschland für den heimischen Markt rund 12 Millionen Tonnen Kunststoffe verarbeitet. Im Gegensatz dazu wurden für die Verwertung etwas weniger als 6 Millionen Tonnen Kunststoffabfälle erfasst. [20]

Diese Differenz ergibt sich zum einen aus der unterschiedlichen Lebensdauer von Kunststoffprodukten. Kurzlebige Produkte wie Verpackungen besitzen oftmals eine Lebensdauer von wenigen Tagen bis Wochen und können somit sehr schnell wieder in die Verwertungskette überführt werden. Langlebige Produkte wie Haushaltsgegenstände sind durchschnittlich 8 Jahre im Einsatz und Materialien, welche im Bauwesen verwendet werden, können eine Lebensdauer von bis zu 80 Jahren haben. Die längsten Einsatzzeiten haben dabei Fensterrahmen und Rohre. [21]

Weiterhin beeinflussen Produkte, welche einen ausgeprägtes Exportvolumen aufweisen die Bilanz. Besonders Fahrzeuge werden in großen Mengen als Neu- und Gebrauchtwagen ins Ausland verkauft. Zusätzlich ist davon auszugehen, dass ein Teil der Kunststoffabfälle nicht ordnungsgemäß entsorgt wird und somit nicht in der Statistik erscheint. [22]

Abfälle lassen sich nach ihrer Herkunft in verschiedenen Gruppen einteilen. „Post-Production“-Abfälle entstehen im Zuge der Kunststoffverarbeitung. Dabei handelt es sich beispielsweise um Verschnitte oder Fehlgüsse. Oftmals können sie erneut der Produktion zugeführt werden, da ihre Rezeptur mit der des laufenden Prozesses übereinstimmt, sie nicht verunreinigt sind und noch keine Alterungserscheinungen aufweisen. [23]

„Post-Industrial“-Abfälle sind hauptsächlich Transportverpackungen und Abfälle, die beim Bau von Gebäuden und Installationen entstehen. Auch diese Stoffe sind meist sortenrein oder sortenarm und unterliegen nur geringen Alterungserscheinungen und weisen meist einen niedrigen Verschmutzungsgrad auf. Diese Stoffe können unter Umständen enge Recycling-Loops durchlaufen. [24]

„Post-Consumer“-Abfälle stellen unter anderem Alltagsprodukte am Ende ihrer Lebenszeit oder Verkaufsverpackungen dar. Sie sind unter Umständen stark verschmutzt und unterliegen deutlichen Alterungserscheinungen. Des Weiteren handelt es sich dabei im Allgemeinen um Abfallströme mit ausgeprägter Sortenvarianz. Eine Wiederverwendung kann oftmals nur nach

einem aufwendigen Reinigungs- und Sortierverfahren stattfinden. Im Folgenden wird speziell auf diese Kunststoffabfälle eingegangen. [25]

In Abbildung 6 ist das Spektrum der in Deutschland angefallenen Kunststoffabfälle des Jahres 2015 dargestellt. Mit 60% am Gesamtanteil bilden Verpackungen den Hauptteil der Abfälle. [26]

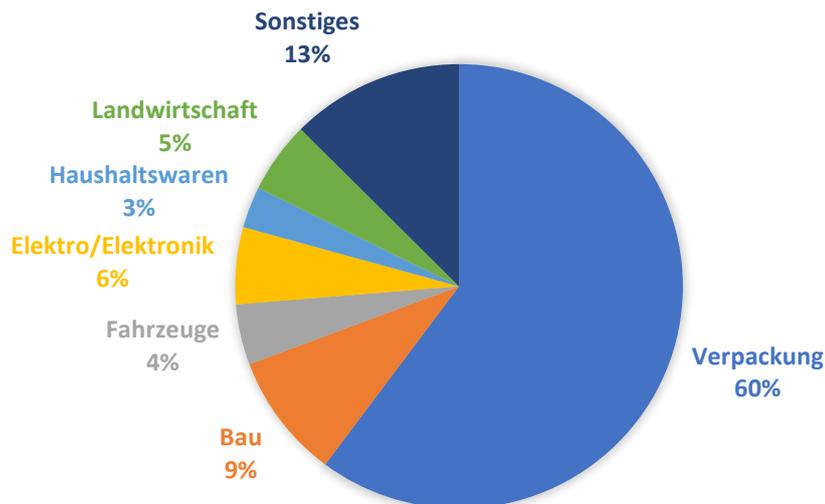


Abbildung 6: Anteil von Kunststoffabfällen nach Herkunft [nach 26]

2.2.3. Verwertung von Kunststoffabfällen

Kunststoffabfälle können auf verschiedenen Wegen genutzt werden. Die direkte Wiederverwertung eines Produktes ist dabei die zu bevorzugende Methode. Dies kann zum Beispiel bei Bauteilen von Fahrzeugen geschehen, welche gegebenenfalls vor der erneuten Nutzung aufgearbeitet werden müssen. Diese Form der Nutzung kann nur in den wenigsten Fällen angewendet werden. [27]

Weiterhin besteht die Möglichkeit zur stofflichen Nutzung durch Recycling, wobei die Nutzung werkstofflich oder rohstofflicher Natur sein kann. Stoffliche Verwertungswege decken circa 46% der registrierten „Post-Consumer“-Abfälle ab. [28]

Auch die energetische Verwertung von Kunststoffabfällen in Müllverbrennungsanlage oder deren Einsatz als Ersatzbrennstoff wird durchgeführt. Durch die Gleichwertige Behandlung von energetischer und stofflicher Verwertung ab einem Brennwert von 11000 kJ/kg konkurrieren

die verschiedenen Verwertungsverfahren um die hochwertigeren Kunststoffabfälle. Mit einem Anteil von 53% stellen die energetischen Verwertungsprozesse in Deutschland die am meisten genutzten Verfahren im Umgang mit Kunststoffabfällen dar. [28]

Ein geringer Prozentsatz der Abfälle kann nicht verwertet werden und wird beseitigt, beziehungsweise deponiert. In Abbildung 7 ist die anteilige Verwertung der in Deutschland anfallenden Kunststoffabfälle über die oben genannten Verwertungsarten dargestellt. [28]

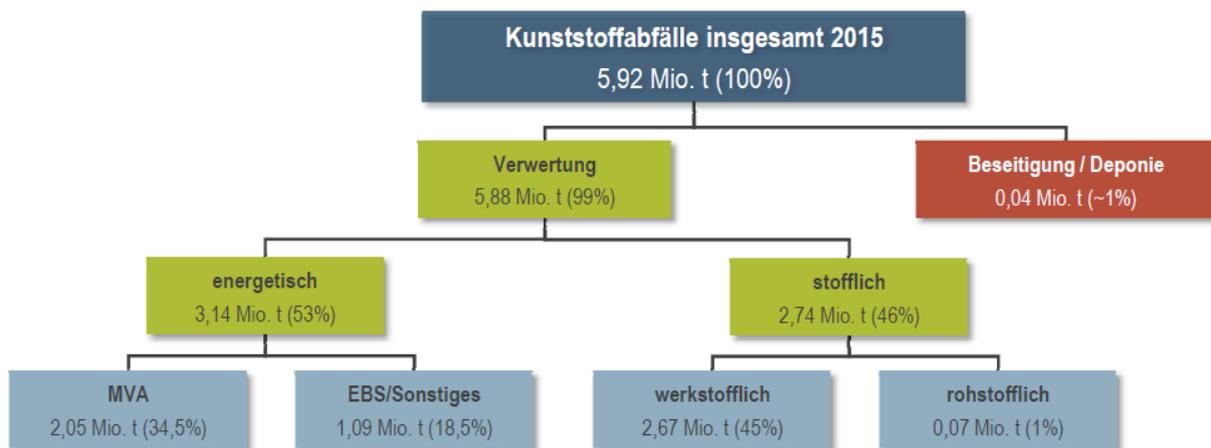


Abbildung 7: Verwertung von Kunststoffabfällen im Jahr 2015 [28]

Beim werkstofflichen Recycling bleiben die Polymerketten erhalten und werden erneut zu Produkten weiterverarbeitet. Dieses Verfahren eignet sich besonders für Thermoplaste, da nur diese sich in eine Schmelze überführen lassen und somit eine erneute Formgebung zulassen. Allerdings unterliegen die Makromoleküle im Verlauf ihres Verwendungszeitraumes Alterungserscheinungen. Durch Oxidation, mechanische Beanspruchung oder durch die Einwirkung von Wärme oder Licht können die Makromoleküle abgebaut werden. Insbesondere die mengenmäßig am meisten produzierten Kunststoffen Polyethylen und Polypropylen werden beim wiederholten aufschmelzen negativ beeinflusst. Polypropylen neigt bei der Erwärmung zum Kettenbruch, während sich die Molekülketten des Polyethylens in der Schmelze zunehmend vernetzen. Durch die veränderten Kettenlängen werden die Eigenschaften eines Sekundärwerkstoffes maßgeblich beeinflusst. Es kommt zum sogenannten „Downcycling“. [29]

Um eine gleichbleibende Produktqualität gewährleisten zu können, darf demzufolge nur ein geringer Anteil von Altkunststoffen im Produkt enthalten sein, oder es wird ein Erzeugnis mit geringeren Qualitätsanforderungen hergestellt. Da sich Polymeren verschiedener Sorten

oftmals nicht in der Schmelze mischen lassen, sind vor der Wiederverarbeitung aufwändige Trennungungsverfahren notwendig. Auch die Beseitigung von Verunreinigungen muss für das werkstoffliche Recycling gründlich durchgeführt werden um die Qualität des Sekundärproduktes nicht zusätzlich negativ zu beeinflussen. Aus diesen Gründen ist eine werkstoffliche Nutzung von Kunststoffabfällen oftmals ökonomisch nicht sinnvoll. Werkstoffliches Recycling kann besonders dann erfolgreich angewendet werden, wenn eine sortenspezifische Sammellogistik vorliegt. Auf diesem Wege können die Reinigungs- und Trennungskosten minimiert werden, was zu wirtschaftlich lohnenderen Recyclingkreisläufen führt. Im PETCYCLE-System zur Wiederverwertung des Polyethylenterephthalates aus Getränkeflaschen wurde eine solche Sammellogistik erfolgreich etabliert. Die Verwendung von PET-Altstoffen aus Getränkeflaschen ist mittlerweile kostengünstiger, als die Produktion aus Primärrohstoffen. Auch PVC-Profile und Verbundverpackungen können durch getrennte Sammlung erfolgreich wiederverwendet werden. [30]

Das Ziel des rohstofflichen Recyclings ist es, die Kunststoffe wieder in ihre Monomere wie Ethen oder Propen, oder in Basischemikalien, beispielsweise Aromate, für die chemische Industrie zu überführen. Dabei spielen die beschriebenen Probleme, welche bei der werkstofflichen Nutzung auftreten eine untergeordnete Rolle. Da die erhaltenen Stoffgemische destillativ effektiv in ihre Komponenten aufgetrennt werden können, nehmen die Anforderungen an die Sortentrennung ab. Gegebenenfalls müssen Verbindungen abgetrennt werden, aus welchen für die Anlage korrosive Stoffe (zum Beispiel HCl) entstehen können. Alterungserscheinungen der Einsatzstoffe haben auf die Produkte keinen Einfluss, da die Polymere in ihre Monomere aufgetrennt werden, welche daraufhin erneut polymerisiert werden können. Auch die Entfernung von Verunreinigung lässt sich im laufenden Prozess verwirklichen. Fremdstoffe können als Feststoffaustrag aus dem Reaktorsystem entfernt werden. Auch für das Rohstoffliche Recycling bieten sich aufgrund ihrer Eigenschaften hauptsächlich Thermoplaste an. Um den zur Spaltung notwendigen Energieeintrag gleichmäßig gewährleisten zu können, ist der Umsatz in der Schmelze notwendig. Rohstoffliche Verwertungsverfahren spielen in Deutschland eine unbedeutende Rolle. Größere Mengen an Kunststoffabfällen werden lediglich im Hochofenprozess als Reduktionsmittel eingesetzt. Im Folgenden soll auf spezielle Möglichkeiten der rohstofflichen Umsetzung von Thermoplasten eingegangen werden. [31]

2.2.3.1. Pyrolyse

Pyrolyse bezeichnet den Vorgang der thermischen Zersetzung von organischen Stoffen unter Sauerstoffabschluss. Alle Kohlenwasserstoffe sind bei hohen Temperaturen instabil. Durch die Zuführung von thermischer Energie werden die chemischen Bindungen aufgebrochen und es entstehen vorerst kleinere Moleküle, welche noch die ursprüngliche Molekülstruktur aufweisen. Bei vollständiger Umsetzung würden diese sich zunehmend in ihre elementaren Bestandteile, hauptsächlich in Kohlenstoff und Wasserstoff und bei Anwesenheit von Sauerstoff im Makromolekül auch in Kohlenoxide, zersetzen. Durch eine geeignete Verweilzeit und passend gewählte Prozesstemperaturen und -drücke ist es möglich, das Produktspektrum zu den gewünschten Reaktionsprodukten zu verschieben. Es entstehen typischer Weise flüchtige, wasserstoffreiche Fraktionen von Gasen (30 bis 55%) und Ölen (40 bis 50%) und ein wasserstoffarmer fester Rückstand aus Koks und Ruß. In Abhängigkeit von der vorherrschenden Temperatur können die folgenden Prozesse ablaufen [32]:

100 - 200°C	Trocknung, Entwässerung
250°C	Desoxidation, Desulfurierung, Abspaltung von Konstitutionswasser und Kohlendioxid aus Verbindungen, Depolymerisation, Beginn der Abspaltung von Schwefelwasserstoff
340°C	Bindungsspaltung von Aliphaten, Beginn der Entwicklung von Methan und anderer aliphatischer Kohlenwasserstoffe
380°C	Anreicherung des Schwelguts mit Kohlenstoff
400°C	Spaltung von Kohlenstoff-Sauerstoff- und Kohlenstoff-Stickstoffbindungen
400 - 600°C	Umwandlung von Bitumenstoffen zu Teeren und Schweröl
600°C	Cracken von bitumenartigen Verbindungen zu thermodynamisch stabileren Verbindungen (Gase, kurzkettige Aliphaten)
> 600°C	Aromatenbildung nach folgendem Schema: <ul style="list-style-type: none">- Dimerisation von Olefinen (Ethen)- Wasserstoffabspaltung zu Butadien- Dien-Reaktion mit Ethen zu Cyclohexen-thermische Aromatisierung von cyclischen Verbindungen (Dehydrierung)

Im entstehenden Gemisch an leichtflüchtigen Stoffen sind Radikale enthalten, wodurch weitere Reaktionen im Produktgemisch ablaufen können. Um dies zu vermeiden ist es von Vorteil, wenn der gasförmige Produktstrom durch Quenchen, das heißt plötzliches Eindüsen von Wasser, schlagartig abgekühlt wird. Das Produktspektrum umfasst kurzkettige paraffinische und olefinische Kohlenwasserstoffe in der Gas- und Flüssigphase. Diese können durch Isomerisierungsreaktionen auch stark verzweigt vorliegen. Weiterhin entstehen aromatische Verbindungen, welche in der petrochemischen Industrie Anwendung finden. [33]

Bei der Spaltung von Kohlenwasserstoffen laufen Radikalkettenreaktionen ab. Zunächst erfolgt eine homolytische Spaltung des Makromoleküls an zufälliger Stelle, was zur Bildung von zwei primären Radikalen führt. Ein so gebildetes Radikal kann auf verschiedene Arten weiterreagieren. Entweder es reagiert mit einem gesättigten Molekül durch Wasserstoffübertragung zu einem wiederum gesättigten Molekül und einem neuen Radikal, oder es erfolgt eine Spaltung an der β -Stellung, wodurch ein Olefin und ein Radikal entstehen. Auch möglich ist die Verbindung mit einem Olefin oder die Isomerisierung zu einem sekundären Radikal. Diese Reaktion läuft über einen cyclischen Übergangszustand ab. Die Überführung in ein sekundäres Radikal erfolgt, da diese gegenüber den primären Radikalen wesentlich besser stabilisiert sind. In Abbildung 8 sind die beschriebenen Reaktionsmechanismen dargestellt. [34]

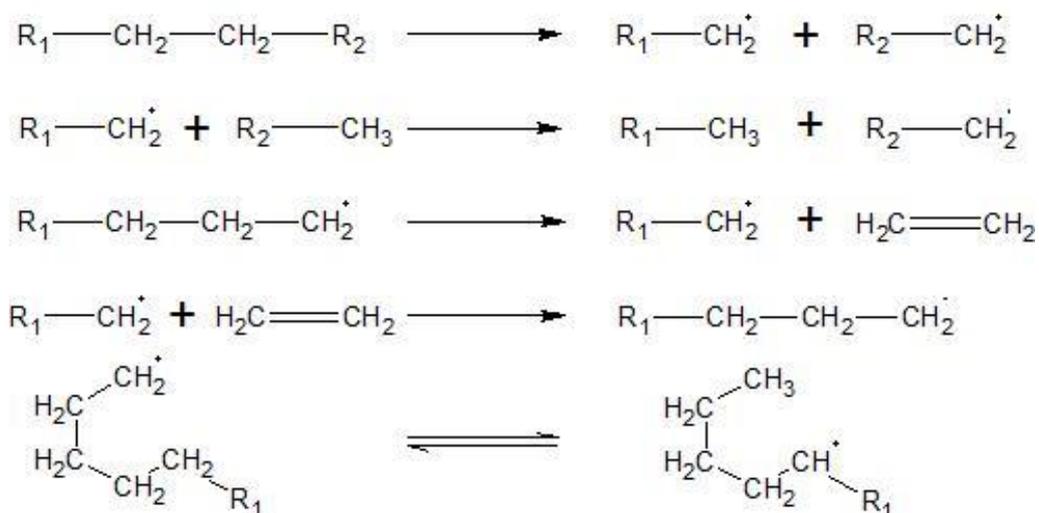


Abbildung 8: Mögliche Radikalreaktionen bei der Pyrolyse [nach 34]

Aromaten können sich unter den gegebenen Bedingungen beispielsweise auf nichtradikalischen Wegen über den Mechanismus der Diels-Alder-Reaktion bilden, wie in Abbildung 9 dargestellt ist.

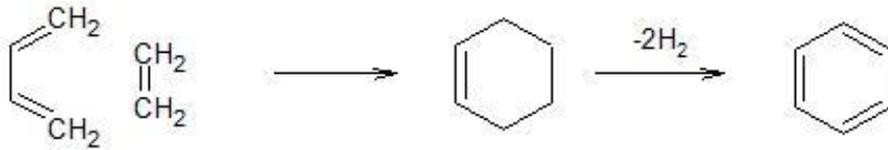


Abbildung 9: Bildung von Aromaten bei der Pyrolyse [nach 34]

Pyrolyse kann auch katalytisch durchgeführt werden. Dabei kommen vorrangig saure Katalysatoren wie Zeolithe zum Einsatz. Der Vorteil des katalytischen Crackens liegt in verringerten Prozesstemperaturen, welche aus der Herabsetzung der Aktivierungsenergie für die Spaltung der Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindungen resultieren. Bei Reaktionstemperaturen unter $400^{\circ}C$ entstehen im Gegensatz zur thermischen Prozessführung geringere Anteile an aromatischen Verbindungen. Weiterhin entsteht bei einer katalytischen Prozessführung ein engeres Produktspektrum, welches sich über die Wahl des Katalysators beeinflussen lässt. Somit ist es möglich eine höhere Ausbeute an gewünschten Produkten bei geringerem Energieaufwand zu erhalten. Auch laufen bei der katalytisch durchgeführten Pyrolyse weniger unerwünschte Nebenreaktionen ab, da der Reaktionsmechanismus nicht radikalisch ist. Die während des Prozesses entstehenden Koksablagerungen auf den Katalysatoren führen mit der Zeit zu deren Desaktivierung, wodurch sich die Notwendigkeit einer Katalysatorregeneration ergibt. [33] [35]

Die Durchführung der Pyrolyse kann in verschiedenen Reaktorsystemen realisiert werden. Dabei werden an die Reaktoren durch die schlechte Wärmeleitfähigkeit der Kunststoffabfälle und die teils sehr hohen Viskositäten von Kunststoffschmelzen besondere Herausforderungen gestellt. [33] [36]

Die einfachste Möglichkeit der thermischen Zersetzung von Kunststoffabfällen stellen Reaktoren mit und ohne Rührwerk dar. Die Prozessführung kann sowohl im Semi-Batch-Betrieb, als auch kontinuierlich erfolgen. Die Produktströme werden dabei in der Gasphase aus dem Reaktor entfernt. Diese Reaktionsführung bringt das Problem der Koksablagerung auf den extern beheizten Reaktorwänden mit sich. Mit steigender Betriebszeit setzen sich aufgrund von lokaler Überhitzung verkockte Reaktionsprodukte ab und führen zu einer zunehmend

schlechteren Wärmeleitung von der Reaktorheizung über die Reaktorwand zum umzusetzenden Kunststoff. Soll der Prozess katalytisch geführt werden, so bieten sich zusätzliche System für den Feststoffaustrag aus dem Reaktorsumpf an, während mit den Kunststoffabfällen kontinuierlich regenerierter Katalysator nachdosiert wird. Auf diesem Weg wird gewährleistet, dass ausreichend aktiver Katalysator im Reaktor vorhanden ist. Um die Problematik der hohen Viskosität der Schmelze und der schlechten Wärmeleitfähigkeit der umzusetzenden Kunststoffe zu lösen, kann die Reaktion in einem geeigneten Lösungsmittel wie Thermoöl durchgeführt werden. [33] [36]

Weiterhin bieten sich für die Umsetzung von außen beheizte Drehrohrreaktoren an. Diese können sowohl im Batchbetrieb, als auch kontinuierlich betrieben werden. Durch die kontinuierliche Drehung des gesamten Reaktors erfolgt eine ständige Durchmischung der Polymerschmelze, was zu einem hervorragenden Wärmeeintrag führt. Auch beheizte Förderschnecken nach dem Vorbild von Kunststoffextrudern bieten gute Prozessbedingungen durch die kontinuierliche Durchmischung und die Möglichkeit, die Reaktionstemperatur über die Reaktorlänge zu steuern. Abgesehen von Drehrohröfen im Satzbetrieb ist bei beiden Reaktortypen die Realisierung eines kontinuierlichen Koksaustrages notwendig. Mit diesem kann im Fall einer katalytischen Prozessführung auch verbrauchter Katalysator abgeschieden und anschließend regeneriert werden. [33] [36]

Die Durchführung der Pyrolyse in der Wirbelschicht ist ebenfalls möglich. Als Fluidisierungsmittel kann Quarzsand verwendet werden. Wird ein katalytisches Cracken angestrebt, so kann auch der Katalysator selbst das Fluidisierungsmittel bilden. Dabei ist eine wandernde Wirbelschicht zu realisieren, in welcher der Katalysator abgeschieden, regeneriert und zurückgeführt wird. Als Trägergas kann Stickstoff oder ein Teil des Produktgases genutzt werden. Problematisch erweisen sich bei diesem Prozess Kunststoffe, welche durch die Hitze des Reaktors zu schnell weich werden und Klumpen bilden. Ab einer gewissen Größe können diese nichtmehr im Gasstrom gehalten werden und setzen sich am Reaktorboden ab. [33] [35] [36]

2.2.3.2. Hydrierung

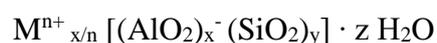
Bei der Hydrierung wird ähnlich wie bei der Pyrolyse im ersten Verfahrensschritt eine Spaltung der Polymere in kurzkettige Kohlenwasserstoffe durchgeführt. Allerdings sind dabei die Reaktionstemperaturen mit circa 400°C wesentlich geringer. Anschließend erfolgt eine katalytische Behandlung der entstandenen Olefine mit Wasserstoff unter hohen Drücken von 200 bis 250 bar bei 450°C. Es entstehen gesättigte, größtenteils flüssige Kohlenwasserstoffe. Weiterhin werden geringe Mengen an Gasen und festen Produkten bei der Reaktion gebildet. Die flüssigen Produkte, das „synthetische Öl“, kann problemlos in einer Erdölraffinerie umgesetzt werden. Im Gegensatz zu den olefinhaltigen Erzeugnissen aus der Pyrolyse sind die durch Hydrierung entstandenen Kohlenwasserstoffe nicht reaktiv und anfällig für Oxidation. Allerdings stellt der Prozess der Hydrierung gesonderte Anforderungen an die Anlage. Die drucksichere Bauweise und der Einsatz von Wasserstoff erzwingen kostenintensive Materialien. Auch erhöht der kontinuierliche Verbrauch an Wasserstoff die Betriebskosten. In der Vergangenheit liefen in Deutschland diverse Hydrierungsanlagen. Diese konnten allerdings nie wirtschaftlich arbeiten und mit dem Auslaufen der Subventionierung wurde deren Betrieb eingestellt. [37] [38]

2.3. Zeolithe

Nachfolgend soll auf die in den Experimenten eingesetzten Katalysatoren näher eingegangen werden. Es wurden Zeolithe verschiedener Strukturtypen verwendet. Diese Stoffe zeichnen sich durch ihre besonders poröse Kristallstruktur aus. Sie finden in vielen Bereichen Anwendungsmöglichkeiten. Getrocknet sind sie in der Lage große Mengen an Feuchtigkeit aufzunehmen und dienen somit als Trocknungsmittel. Eine Anwendung des täglichen Lebens ist zum Beispiel der Einsatz von Zeolithen als Katzenstreu, indem sie durch den Entzug von Feuchtigkeit den Geruch der Fäkalien beseitigen. Da der Prozess der Wassereinlagerung in das Kristallgitter exotherm ist, können Zeolithe auch als Wärmespeicher verwendet werden. Diese Eigenschaft wird zum Beispiel in Wärmespeicherheizungen oder bei selbstkühlenden Bierfässern ausgenutzt. Ein weiteres wichtiges Anwendungsgebiet ergibt sich durch ihre Eigenschaft als Ionenaustauscher zum Beispiel bei der Wasserenthärtung. Auch für die Reinigung von Gasen und Dämpfen werden sie eingesetzt. Dies wird durch ihre individuelle Kristallstruktur ermöglicht. Ihr Porensystem hat Dimensionen von Molekülgröße, wodurch bestimmte Stoffe eindringen und zurückgehalten werden können. Diese Eigenschaft wird beispielsweise bei der Druckwechseladsorption zur Gewinnung von Sauerstoff ausgenutzt. Das Hauptanwendungsgebiet ergibt sich allerdings durch die Nutzung von Zeolithen als Katalysatoren. [39]

2.3.1. Struktur und Eigenschaften von Zeolithen

Zeolithe sind Alumosilikate. In ihnen sind tetraedrische SiO_4 - und AlO_4^- -Grundbausteine über Sauerstoffbrücken vernetzt. Durch die negative Ladung der Aluminiumoxidentetraeder können sich im Kristallgitter frei bewegliche Kationen aufhalten. In ihrer Grundform sind das Alkali- und Erdalkalimetallionen. Weiterhin kann sich in das Kristallgerüst Wasser reversibel einlagern. Somit kann die Summenformel von Zeolithen wie folgt ausgedrückt werden:



Das Metallkation M besitzt dabei die positive Ladung n. y/x stellt das Silicium- zu Aluminiumverhältnis dar und z Moleküle Wasser sind pro Struktureinheit in den Zeolithen eingelagert. Die primären Struktureinheiten werden im Zeolithen über Sauerstoffbrücken zu Sekundäreinheiten verbunden, welche unterschiedliche Formen annehmen können. Dabei können sich aus Stabilitätsgründen laut Löwensteinregel nie zwei Aluminiumtetraeder in direkter Nachbarschaft befinden, wodurch sich ein Minimales Silicium- zu

Aluminiumverhältnis von 1 ergibt. Das molare Verhältnis von Silicium zu Aluminium wird auch als Modul des Zeolithen bezeichnet. Der Modul gibt Aufschluss über die mechanische, chemische und thermische Stabilität des Kristalls und über die Anzahl an negativen Ladungen im Kristallgitter. Diese wiederum ist ein Maß für die Menge an aktiven Zentren des Zeolithen. Aus der Kombination von mehreren Sekundäreinheiten entstehen tertiäre Strukturen deren Gesamtheit die Kristallstruktur bilden. Abbildung 10 verdeutlicht den Aufbau und die Struktur von zwei Zeolithen aus Baueinheiten verschiedener Größe. [40]

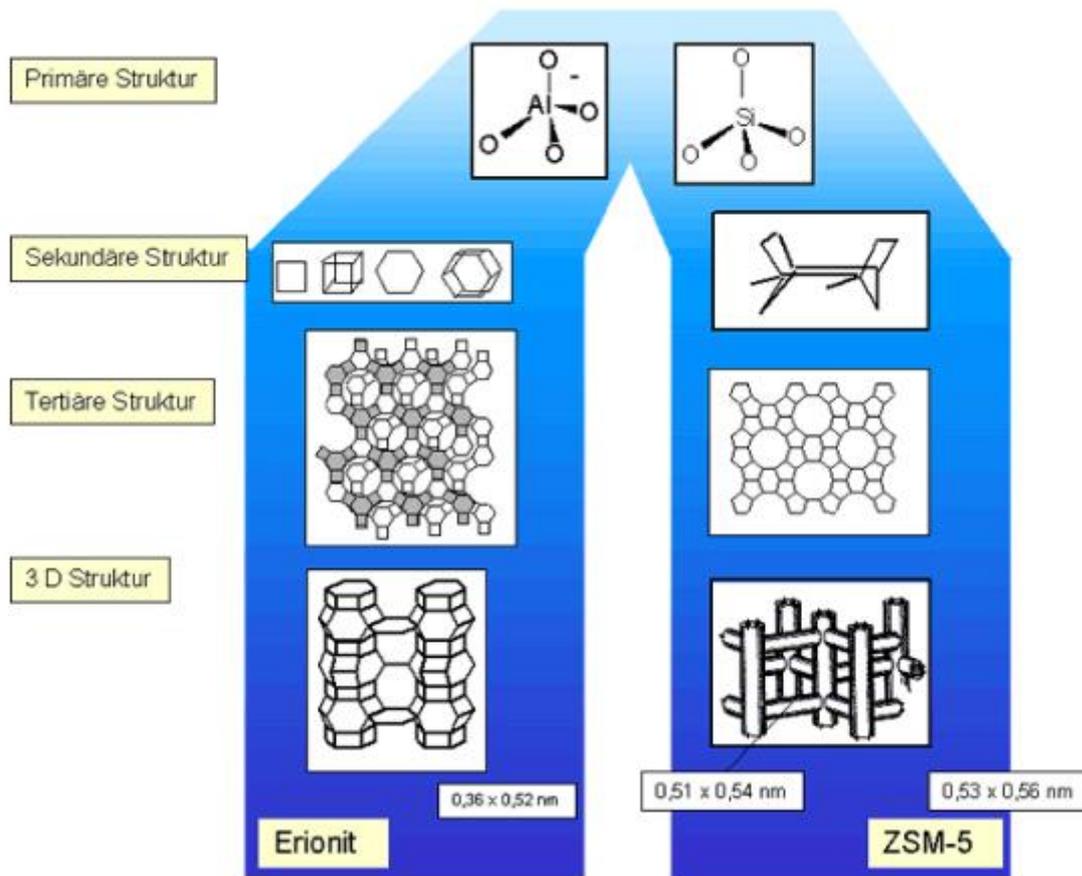


Abbildung 10: Aufbau zweier Zeolithe aus Primär-, Sekundär- und Tertiärstruktur [41]

Durch die Vielzahl der möglichen Kombinationen der einzelnen Strukturen sind zahlreiche 3D-Strukturen für Zeolithe möglich. Momentan sind etwa 150 Zeolithstrukturtypen bekannt, die synthetisiert werden können. Die Struktur des hergestellten Zeolithen hängt bei der Synthese, welche unter Verwendung von strukturdirigierenden Templaten abläuft, auch von der Zusammensetzung des Reaktionsgemisches, der Prozesstemperatur und deren Dauer sowie vom Druck ab. Der Aluminiumgehalt kann im Anschluss an die Synthese noch durch den Prozess der Dealuminierung verändert werden. Dabei werden Gitteraluminiumatome durch

Komplexbildner, Wasserdampf oder Säuren herausgelöst und entfernt. Eine nachträgliche Erhöhung des Aluminiumgehaltes ist hingegen nicht möglich. [42]

Im Anschluss an die Synthese müssen die Metallkationen aus dem Zeolithen entfernt werden um den Katalysator in seine saure Form zu überführen. Dazu wird ein Ionenaustausch mit Ammoniumionen durchgeführt, welche anschließend thermisch zersetzt werden. Ammoniak wird ausgetrieben und im Gitter verbleiben an den aktiven Zentren Hydroxidgruppen. Der Wasserstoff in diesen diesen kann vorerst nicht abgespalten werden, ist aber durch die negativ geladene Umgebung der Gitteraluminiumionen stark partial positiv geladen. Man spricht von H-Zeolithen. Durch Dehydroxylierung werden bei zunehmender Temperatur die Brønstedsäurezentren in Lewissäurezentren überführt. Abbildung 11 zeigt den Mechanismus der Bildung des H-Zeolithen und die temperaturabhängige Überführung in ein Lewissäurezentrum. [43]

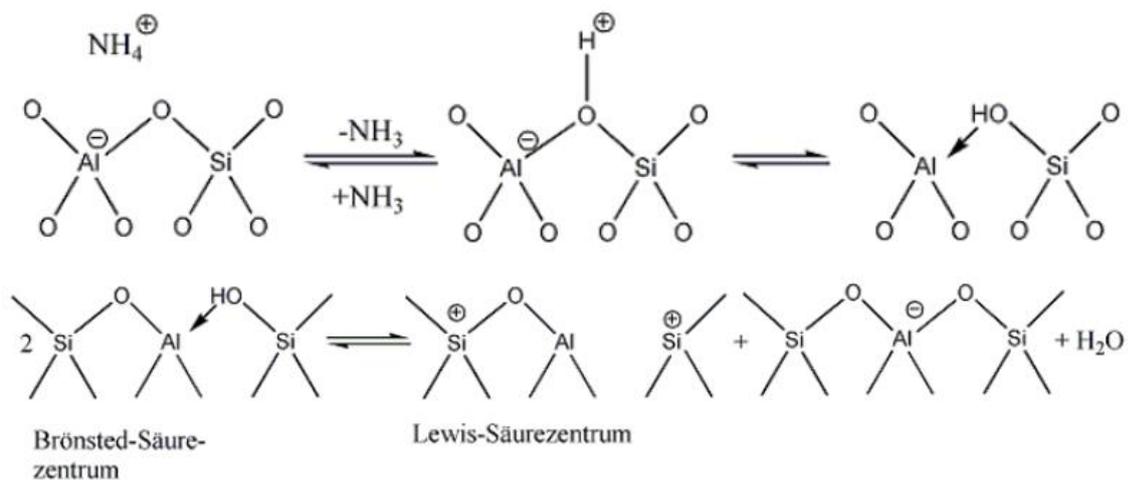


Abbildung 11: Bildung des H-Zeolithen und die Überführung in Lewissäurezentren [43]

Die Stärke der sauren Zentren wird durch deren Anzahl beeinflusst. Ist das Silicium- zu Aluminiumverhältnis geringer als 12, so wird die negative Ladungsdichte derart ausgeprägt, dass die einzelnen Zentren schwächer polarisiert werden und infolge dessen die Säurestärke reduziert wird. Somit existiert für die Reaktivität von Zeolithen ein Optimum, welches sich aus Anzahl und Acidität der sauren Zentren ergibt. [43] [42]

2.3.2. Katalytische Reaktionen an Zeolithen

In Abhängigkeit ihrer Säurestärke können H-Zeolithe für verschiedenen Reaktionen eingesetzt werden. Schwach saure Zeolithe eignen sich für Isomerisierungsreaktionen an Doppelbindungen, während stark saure Zeolithe zur Bindungsspaltung von Kohlenwasserstoffen eingesetzt werden können. Der Mechanismus dieser Crackreaktionen ist noch nicht vollständig geklärt, wobei zwei prinzipielle Reaktionswege allgemein akzeptiert sind. [42] [44]

Der erste Mechanismus, das Haag-Dessau-Cracken läuft monomolekular auf protolytischem Wege ab. Dabei wird ein Proton vom Brønstedsäurezentrum an ein Kohlenstoffatom im Molekül angelagert, es bildet sich ein Carboniumion mit einer Zwei-Elektronen-drei-Zentren-Bindung. Dieses zerfällt in einen gesättigten Rest und ein positiv geladenes Carbeniumion. Das Ion desorbiert anschließend und gibt dabei das Proton an das Säurezentrum unter Ausbildung einer Doppelbindung ab. Das aktive Zentrum steht für weitere Reaktionen zur Verfügung. [42] [44]

Der zweite Mechanismus läuft bimolekular ab. Dabei wird von einem Alkan ein Hydridion auf ein zuvor gebildetes Carbeniumion übertragen. Das ursprüngliche Carbeniumion verlässt den Prozess als Alkan. Das neu gebildete Carbeniumion reagiert durch Spaltung der zur positiven Ladung β -ständigen Bindung. Dieser Prozess wird β -Spaltung genannt. Es entsteht ein Olefin und ein neues Carbeniumion, welches den Reaktionszyklus erneut beginnen kann. [42] [44]

In Abbildung 12 sind die beiden beschriebenen Reaktionsmechanismen miteinander verglichen.

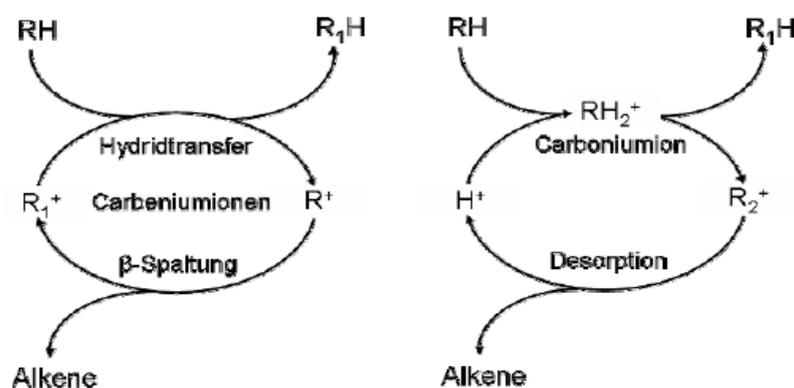


Abbildung 12: Vergleich der Reaktionsmechanismen von klassischem, bimolekularem Cracken mit β -Spaltung (links) und dem monomolekularen Mechanismus nach Haag-Dessau (rechts) [45]

Im Anschluss an die primären Crackreaktionen können durch den Zeolithen Sekundärreaktionen katalysiert werden. Diese sind häufig Isomerisierungen und Wasserstofftransferreaktionen, wodurch sich das Produktspektrum verändert und unter anderem Aromate gebildet werden können. [42]

Aufgrund ihrer porösen Struktur haben Zeolithe formselektive Eigenschaften. Dabei unterscheidet man:

- Eduktselektivität, wobei sterisch zu anspruchsvolle Edukte aufgrund ihrer Größe nicht in das Porensystem eindringen können und somit nicht umgesetzt werden.
- Produktselektivität, bei der in den Hohlräumen des Katalysators gebildete Zwischenprodukte diesen nur verlassen können, wenn sie durch die Poren diffundieren können. Große oder stark verzweigte Moleküle müssen weiterreagieren.
- Selektivität des Übergangszustandes: Innerhalb des Katalysators sind verschiedene Reaktionen möglich, aber aus sterischen Gründen können nur bestimmte Übergangszustände realisiert werden. Somit können nur bestimmte Produkte entstehen. [46]

Abbildung 13 stellt die beschriebenen Arten der formselektiven Katalyse graphisch dar.

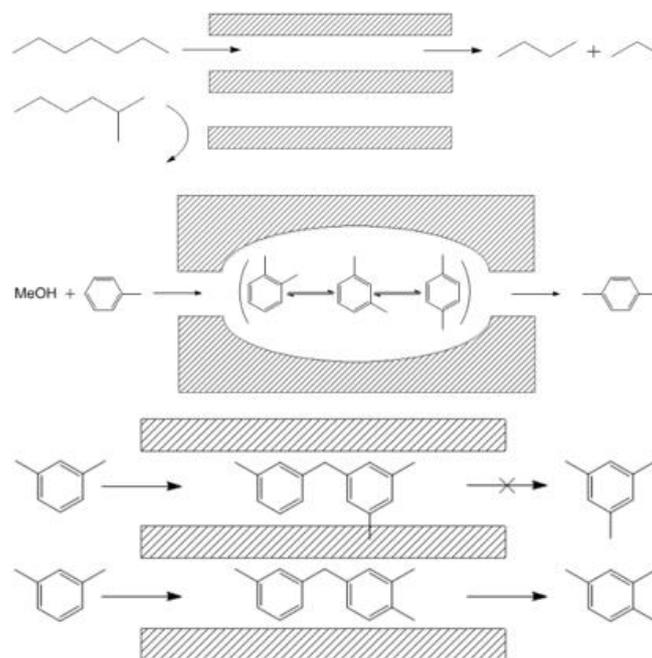


Abbildung 13: Eduktformselektivität (oben), Produktformselektivität und Formselektivität des Übergangszustandes (unten) [46]

Die Eduktformselektivität spielt besonders beim Cracken von langkettigen Ausgangsstoffen eine entscheidende Bedeutung. Makromoleküle können in der Regel nicht vollständig in das Porensystem eindringen. Auch wenn sie keine langen Seitenketten besitzen oder aus sterisch anspruchsvollen Monomeren aufgebaut sind verhindert die Ausrichtung der Polymere die Diffusion in den Katalysator. Allerdings ist es möglich, dass die Enden der Polymerketten in die Porenöffnungen gelangen und dort erste Reaktionen stattfinden. Auch an sauren Zentren auf der Katalysatoroberfläche können Spaltreaktionen ablaufen. Dieser Prozess wird „Pore-Mouth“-Katalyse genannt. Die so an der Katalysatoroberfläche gebildeten primären Produkte sind hingegen durchaus in der Lage ins Innere des Zeolithen zu gelangen um dort vollständig umgesetzt zu werden. Demzufolge spielt die äußere Katalysatoroberfläche beim Cracken von Makromolekülen eine entscheidende Bedeutung. Abbildung 14 verdeutlicht den Vorgang der „Pore-Mouth“-Katalyse. [47]

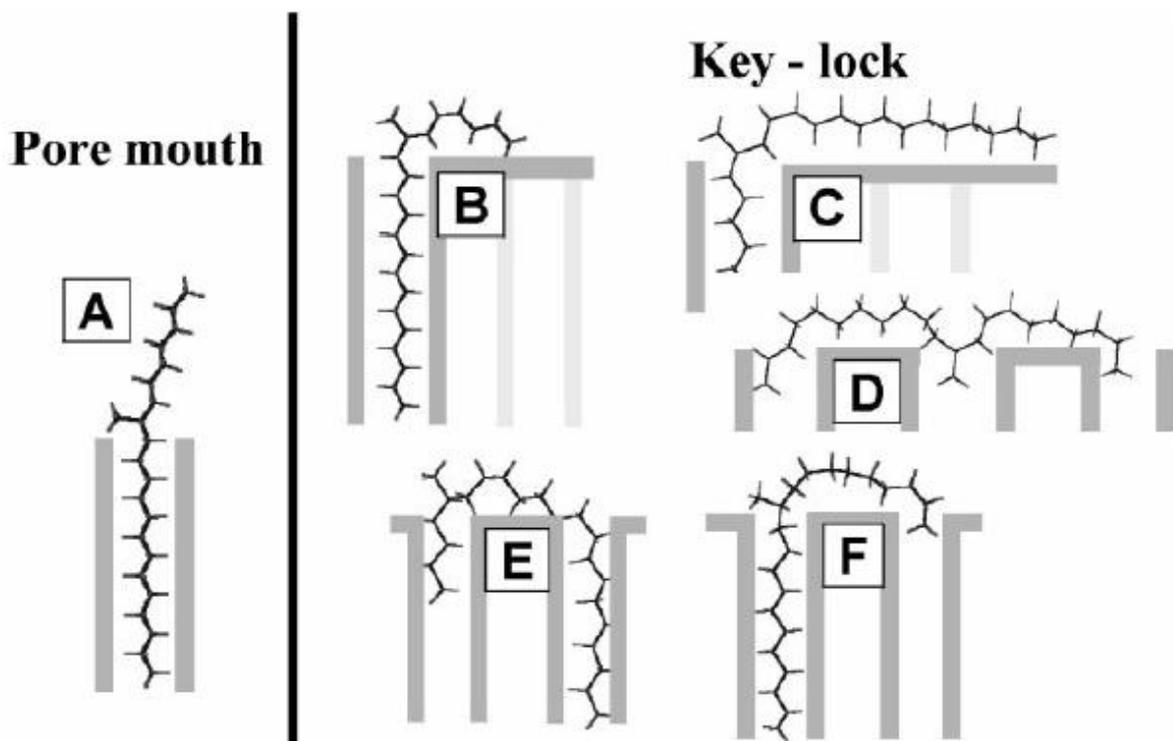


Abbildung 14: schematische Darstellung der sterischen Verhältnisse bei der "Pore-Mouth"-Katalyse [47]

2.3.3. Desaktivierung

Beim Umsatz von Kohlenwasserstoffen in Zeolithen bilden sich in den Hohlräumen sukzessive Produkte, die aufgrund ihrer Größe nur langsam oder garnichtmehr in der Lage sind das Porensystem zu verlassen. Diese bilden Kondensationskeime für weitere Kohlenwasserstoffe, was zu steigender Behinderung von deren Ausschleusung aus dem Katalysator führt. Letztendlich setzen sich diese Stoffe im Zeolithen ab und blockieren somit die aktiven Zentren, was zu einem Verlust der Katalysatoraktivität führt. Diese Desaktivierung kann reversibel sein, wenn nur einzelne Zentren betroffen sind und der Störstoff über weitere Reaktionen abgebaut und letztendlich ausgetragen werden kann. Allerdings kann es auch zu einer vollständigen Blockade des Porensystems kommen. Der damit verbundene Verlust der der katalytischen Aktivität ist zumindest im Hinblick auf den laufenden Prozess irreversibel. Somit nimmt mit fortschreitender Reaktionszeit die Aktivität des Katalysators ab. Der Prozess der Desaktivierung wird Verkokung genannt. Der sich bildende Koks kann allerdings im Luftstrom abgebrannt werden, wodurch eine Regeneration des Katalysators möglich ist. [48] [49]

Die Katalysator-desaktivierung kann auch durch Katalysatorgifte erfolgen, welche sich im Katalysator ablagern beziehungsweise eine chemische Bindung mit den Gitteratomen eingehen und dessen Eigenschaften verändern oder durch Neutralisation die Azidität des Zeolithen zerstören. Solche Stoffe sind zum Beispiel organische Basen, wie Amine oder Schwermetalle. Besonders im Hinblick auf die organischen Basen muss darauf geachtet werden, dass beim Einsatz von Zeolithen keine Stickstoffverbindungen, welche zur Aminbildung neigen, eingesetzt werden. Demzufolge sollten bei einer katalytischen Umsetzung von Kunststoffabfällen möglichst keine Polyamide im Eduktgemisch vertreten sein. [50]

3. Versuchsdurchführung und Methoden

Der praktische Teil der Arbeit wurde in zwei Phasen unterteilt. Im ersten Teil erfolgten Untersuchungen im Hochdruckreaktor als Verölungsreaktor bei Umgebungsdruck. Dabei wurde die katalytische Depolymerisierung von Polyethylen an Katalysatoren des Typs H-MFI mit unterschiedlichen Modulen (Modul 26, Modul 59, Modul 88, Modul 110 und Modul 240) untersucht. Weiterhin erfolgten Versuche mit Katalysatoren des Typs H-Y (Modul 25 und unbekannter Modul, vermutlich 6), H-MTT und an einem FCC-Katalysator (versetzt mit H-Y). Der zweite Versuchsteil erfolgte an einem Drehrohrreaktor. Es kamen die gleichen Katalysatoren wie im Hochdruckreaktor zum Einsatz, allerdings wurden zusätzlich Untersuchungen an Kugelmatalysatoren durchgeführt, um Aussagen über den Einfluss von Transportphänomenen treffen zu können.

3.1. Hochdruckreaktor

Der Versuchsstand des Hochdruckreaktors bestand aus einem Rührkesselreaktionsgefäß aus Edelstahl, welcher über den Reaktorkopf druckdicht verschlossen werden konnte. Als Einbauten waren ein Rührwerk, ein Temperatormessfühler und ein Gaseinleitrohr zur Spülung des Systems mit Stickstoff integriert. Entstandenes Produkt konnte über ein beheiztes Gasüberleitungsrohr in eine Kühlfalle überführt werden. Diese wurde mittels feuchter Tücher zusätzlich gekühlt. An deren unterem Ende befand sich ein geeichtes Kondensatröhrchen mit einem Kükenhahn in dem anfallendes Kondensat aufgefangen, dessen Volumen bestimmt und über den Kükenhahn aus der Kühlfalle entfernt werden konnte. Der Gasstrom, welcher die Kühlfalle verließ, wurde im Regelfall zu einem Brenner geleitet, über den das entstandene Produktgas umweltgerecht verbrannt werden konnte. Zur Bestimmung des Gasvolumenstromes war es möglich, diesen in eine geeichte, mit gesättigter Kochsalzlösung gefüllte Gasmaus zu überführen. Über das Volumen des verdrängten Wassers konnte der Volumenstrom ermittelt werden. Die Beheizung des Reaktors erfolgte über eine externe elektrische Heizung. Diese wurde während der Versuche von unten über den Reaktor geschoben. Dabei war darauf zu achten, dass zwischen oberem Reaktorrand und der oberen Begrenzung der Heizung ein Abstand von sechs Zentimetern gewährleistet war. Dies war notwendig um den oberen Reaktorrand nicht zu überhitzen, da dieser über einen PTFE-Ring abgedichtet wurde und dieses Material sich ab Temperaturen von 200°C zu hoch toxischen Verbindungen zersetzt. Die Außentemperatur des Reaktors wurde regelmäßig überprüft. Das Rührwerk wurde ursprünglich mit einem drehzahlgeregelten Laborrührer betrieben. Dieser konnte allerdings nicht die

notwendige Leistung zur Durchmischung der hochviskosen Polymerschmelze aufbringen und wurde durch einen Getriebemotor mit konstanter Drehzahl von 29,4 1/min ersetzt. Die Heizleistungen der Reaktorheizung und der Beheizung des Gasüberleitungsrohres waren regelbar.

Für die Versuche wurde der Reaktor, das Rührwerk und die Kühlfalle ausgewogen. Anschließend wurden 300 g HD-Polyethylen und 3 g aktive Katalysatormasse eingewogen. Nach dem Zusammenbau des Reaktors erfolgte eine Spülung des Innenraumes mit mindestens dem fünffachen Volumen des Reaktorinnenraumes mit Stickstoff, um zu gewährleisten, dass die Reaktionsprodukte sich nicht mit dem Luftsauerstoff oxidativ umsetzen konnten. Der Rührer und die Heizungen wurden eingeschaltet. Beim Aufheizprozess wurde bis zu einer Heiztemperatur von 300°C darauf geachtet, eine Temperaturdifferenz von 100K zwischen Reaktorinnenraum und Reaktorheizung aufrecht zu erhalten. Sobald die Heiztemperatur von 300°C erreicht war, wurde diese Differenz schrittweise auf 50K verringert, um ein zu starkes Temperaturgefälle zwischen Reaktorwand und dem Bulk zu vermeiden. Ursprünglich war es angedacht, Messungen bei Reaktionstemperaturen von 375°C, 390°C, 405°C und 420°C durchzuführen. Allerdings konnte dies für einige MFI-Katalysatoren nicht verwirklicht werden, da bei diesen Versuchen schon bei deutlich geringeren Temperaturen der entstandene Gasstrom so groß war, dass aus Sicherheitsgründen abgebrochen werden musste. Darum wurde entschieden die ersten Messungen in den Zuständen durchzuführen, bei denen eine deutliche Gasentwicklung und die ersten messbaren Kondensatströme beobachtet werden konnten. In den einzelnen Betriebszuständen wurde jeweils der Volumenstrom an anfallenden gasförmigen und flüssigen Produkten ermittelt, wobei die Produkte bei der Ermittlung der anfallenden Volumina auf Zimmertemperatur abgekühlt waren. Im Anschluss an die letzte Messung wurde die Heizung abgeschaltet und gewartet bis sich der Reaktor ausreichend abgekühlt hatte. Reaktor, Rührwerk und Kühlfalle wurden ausgewogen, um eine Massenbilanz zu ermöglichen. So konnten Gas- und Flüssiganteil ermittelt werden. Auch die Dichte der Kondensate wurde mit Hilfe einer Feinwaage bestimmt. Alle Bestandteile des Reaktors wurden gründlich gereinigt.

Die Analyse der Produkte erfolgte mit Hilfe des Gaschromatographen Trace GC Ultra der Firma Thermo Scientific. Für die Untersuchung der flüssigen Proben kam die Säule CP-Sil 5CB und der Flammenionisationsdetektor zum Einsatz. Die Zusammensetzung der Mischgasproben wurde mit Hilfe der Säule Porabond über einen Wärmeleitfähigkeitsdetektor ermittelt.

Die Zuordnung der Peaks erfolgte einmalig mit Hilfe eines Quadrupolmassenspektrometers.

3.2. Drehrohrreaktor

Der Drehrohrreaktor der Firma Xerion bestand aus einem rotierbaren, sich im Zentrum erweiternden Rohr, welches über eine externe, regelbare Heizung beheizt werden konnte. Im Inneren war ein Wendblech angebracht, welches im Betrieb eine möglichst optimale Vermischung der Reaktionsmasse gewährleisten sollte. Der Edukteintrag bei Reaktionstemperatur konnte über ein Eintragsrohr realisiert werden. Vor dem Reaktoreingang befand sich ein Dreiwegehahn über welchen wahlweise ein geregelter Stickstoffstrom oder je nach angeschlossenen Leitung Druckluft oder Vakuum angelegt werden konnte. An den Reaktorausgang war ein beheiztes Produktüberleitungsrohr befestigt, welches in eine Kühlfalle mündete, an welcher am unteren Ende ein Kondensatsammelrohr mit Eichung zur Feststellung des Kondensatvolumens angebracht war. Vor der Kühlfalle befand sich ein Kugelhahn, mit dem der Reaktor Druckdicht verschlossen werden konnte. Die Kühlfalle wurde über feuchte Tücher zusätzlich gekühlt. Im Anschluss an die Kühlfalle wurde das Produktgas über eine leere und eine gefüllte Gaswaschflasche mit Gassättiger geleitet, um im Gasstrom verbliebene kondensierbare Stoffe abzuscheiden. Abschließend wurde das Produktgas zu einem Coriolis-Massendurchflussmesser des Typs Mini Cori Flow der Firma Bronkhorst geleitet. Abbildung 15 zeigt den Versuchsaufbau.

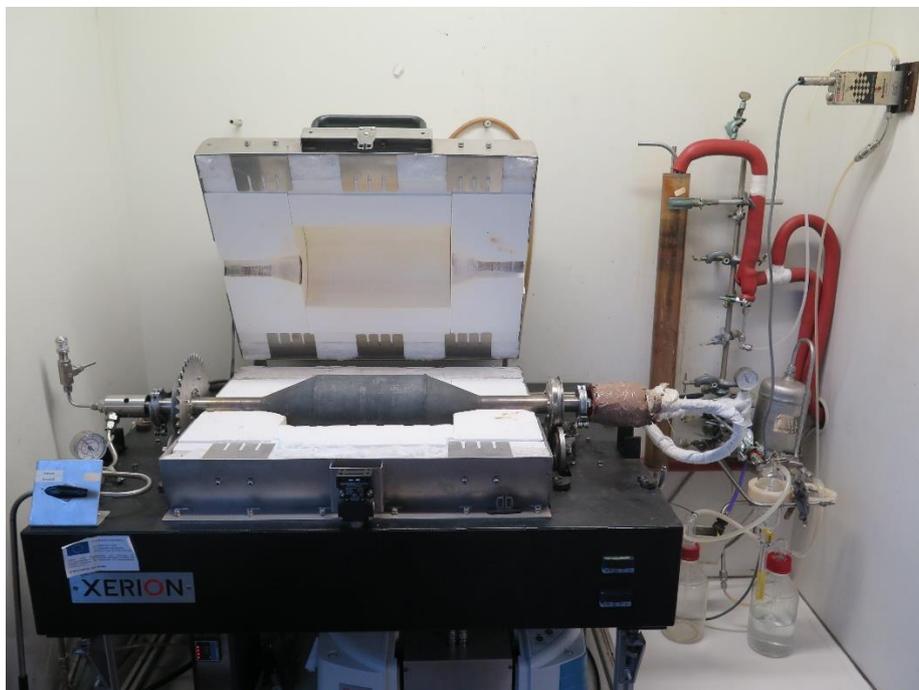


Abbildung 15: Versuchsaufbau Drehrohrreaktor

Vor den Versuchen wurden Reaktor, Eintragsrohr und Kühlfalle ausgewogen. Der Reaktor wurde mit 220g Mahlkugeln befüllt, welche beim Versuch sowohl Wärmeübertragung als auch eine bessere Durchmischung gewährleisten sollten. Nach dem Zusammenbau erfolgte ein Drucktest um die Funktionalität der Dichtungen zu überprüfen. Der Reaktor wurde mittels Druckluft evakuiert und mit Stickstoff gefüllt. Nach Zuschalten der Heizung mit einer Zieltemperatur von 390°C (500°C für den Versuch mit einem Katalysator/HD-PE-Verhältnis von 1/10 unter Einsatz des Kugelkatalysators MFI M88v) und der Aktivierung des Rotationsmechanismus (10 1/min) wurde gewartet bis der Reaktor Betriebstemperatur erreicht hatte und sich ein kontinuierlicher Inertgasstrom von 20 g/h eingestellt hatte. Sobald dieser stabile Betriebszustand erreicht war, wurde der Kugelhahn vor der Kühlfalle abgesperrt, die Rotation gestoppt und der Reaktor geöffnet. Es erfolgte die Einbringung des Eintragsrohres, welches mit 35g HD-PE und 0,35g aktiver Katalysatormasse bestückt war und die erneute Versiegelung des Reaktors. Sobald der Druck im Reaktor dem Druck hinter dem Kugelhahn entsprach, wurde die Rotation erneut in Gang gesetzt und der Kugelhahn geöffnet. Während der Reaktion wurde das zeitlich anfallende Volumen an Kondensat notiert. Die Erfassung des Gasmassenstromes erfolgte automatisch über den Coriolis-Massendurchflussmesser. Nachdem die Reaktion zum Erliegen kam, wurde die Heizung abgeschaltet und die Heizungsabdeckung geöffnet. Nach ausreichender Abkühlung wurden alle Komponenten gewogen und die Dichte des Kondensats bestimmt. Der Reaktor wurde bei 700°C ausgebrannt um Kunststoffrückstände zu entfernen. Die Reinigung des Produktüberleitungsrohres erfolgte durch Spülung mit Aceton. Die Flüssigproben konnten wieder im Gaschromatographen analysiert werden. Für eine aussagekräftige Untersuchung mittels des relativ unempfindlichen Wärmeleitfähigkeitsdetektors waren die anfallenden Gasströme zu stark mit Stickstoff verdünnt.

Es wurden bei 390°C die gleichen Katalysatoren wie im Hochdruckreaktor untersucht. Weiterhin fanden zur Untersuchung von Stofftransporteinflüssen Versuche mit verschiedenen Kugelkatalysatoren der Module 59, 88 und 120 im Katalysator-Edukt-Verhältnis von 1/100 statt. Für den Vollkörperkatalysator MFI M88v wurden außerdem Versuchsreihen mit 10% Katalysatoranteil bei 390°C und bei 500°C durchgeführt. Beim Einsatz der Kugelkatalysatoren wurde, um die Zerkleinerung der Kugelformen zu verhindern, auf den Einsatz von Mahlkugeln verzichtet.

4. Ergebnisse und Auswertung

Zur Untersuchung der Depolymerisation von Kunststoffen mit sauren Katalysatoren und deren Wirkungsweise wurden Versuche an zwei unterschiedlichen Reaktorsystemen durchgeführt. Im Hochdruckreaktor läuft eine teilweise Depolymerisation ausschließlich in der Flüssigphase ab, während der Drehrohrreaktor zunächst in der Flüssigphase und anschließend bis zur vollständigen Depolymerisation in der Gasphase arbeitet.

4.1. Versuchsreihen am Hochdruckreaktor

Die Auswertung der Versuche am Hochdruckreaktor erfolgte hinsichtlich der Aktivität der Katalysatoren und der Produktverteilung. Dadurch kann die Wirkungsweise der eingesetzten Zeolithe beschrieben werden und es ermöglicht Rückschlüsse auf die optimale Katalysatorbeschaffenheit.

4.1.1. Versuche an Katalysatoren des Strukturtyps MFI im Hochdruckreaktor

4.1.1.1. Beurteilung der Aktivität

Aus den Versuchen am Hochdruckreaktor konnten zunächst Informationen über die Aktivität der eingesetzten Katalysatoren gewonnen werden. Dazu wurden aus den gemessenen Produktvolumina der Flüssig- und der Gasphase die Produktströme in Abhängigkeit von der Temperatur ermittelt. Zu deren Berechnung war es notwendig aus den Produktverteilungen, welche mittels Gaschromatographie erhalten wurde, und den über die Messzeit bestimmten Massen der Kondensate und der gasförmigen Produkte die Stoffmengenströme zu berechnen. Die entstandenen Stoffmengen sind ein Maß für die Anzahl der gespaltenen Bindungen und ermöglichen dadurch Rückschlüsse auf die Katalysatoraktivität.

In Abbildung 16 wurden die berechneten Stoffmengenströme aus den Versuchen mit den Katalysatoren des Strukturtyps MFI über den jeweiligen Prozesstemperaturen aufgetragen. Bei allen Proben nimmt die Produkterzeugung mit der Temperatur zu. Verglichen mit dem Versuch zur rein thermischen Spaltung kann durch den Einsatz der Katalysatoren eine deutliche Verringerung der Reaktionstemperatur, welche notwendig ist um identische Produktströme zu generieren, beobachtet werden. Mit steigender Prozesstemperatur ist eine Zunahme der Aktivität der Katalysatoren erkennbar. Diese Zunahme lässt in fast allen Fällen einen exponentiellen Zusammenhang vermuten. Nur im Falle des Versuches am Modul 110 MFI-Katalysator ergibt sich ein anderes Bild. In diesem Versuch nahm die Zunahme der

Produktmenge mit steigender Temperatur ab. Im Versuch am Katalysator MFI M59 ist eine, im Vergleich zu den anderen Versuchsreihen, starke Produktzunahme zu bemerken.

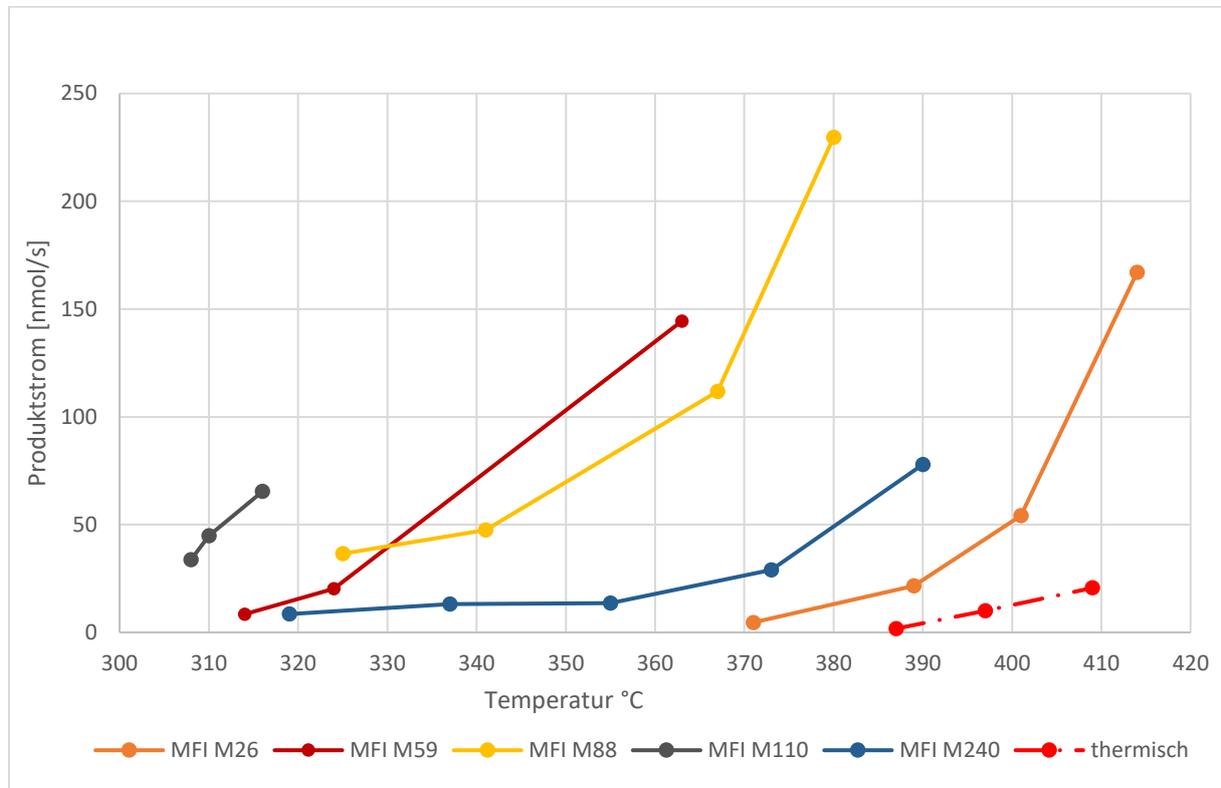


Abbildung 16: Produktströme der katalytischen Umsetzung von HD-Polyethylen mit verschiedenen MFI-Katalysatoren im Hochdruckreaktor über der Reaktionstemperatur im Vergleich zum thermischen Cracken, Katalysator-Polyethylenverhältnis 1:100

Weiterhin sind deutliche Aktivitätsunterschiede unter den Katalysatoren erkennbar. Die höchste Produktivitätsrate besitzen die Zeolithe welche ein Modul im mittleren Bereich des untersuchten Spektrums aufweisen. Das höchste Potential zeigt MFI M110, gefolgt von MFI M59 und MFI M88. Der Katalysator mit dem größten Modul und damit der geringsten Anzahl an aktiven Zentren (MFI M240) besitzt im Vergleich eine deutlich geringere Aktivität und mittels MFI M26 konnte die gleiche Produktmenge wie sie MFI M110 ermöglichte erst bei 90 K höherer Prozesstemperatur erreicht werden.

Um diesen Sachverhalt darzustellen wurden in Abbildung 17 für zwei konstante Produktströme von 35 und 65 nmol/s die dafür notwendige Prozesstemperatur aus den Versuchsdaten interpoliert und diese über dem Silicium-Aluminiumverhältnis der jeweiligen Katalysatoren aufgetragen.

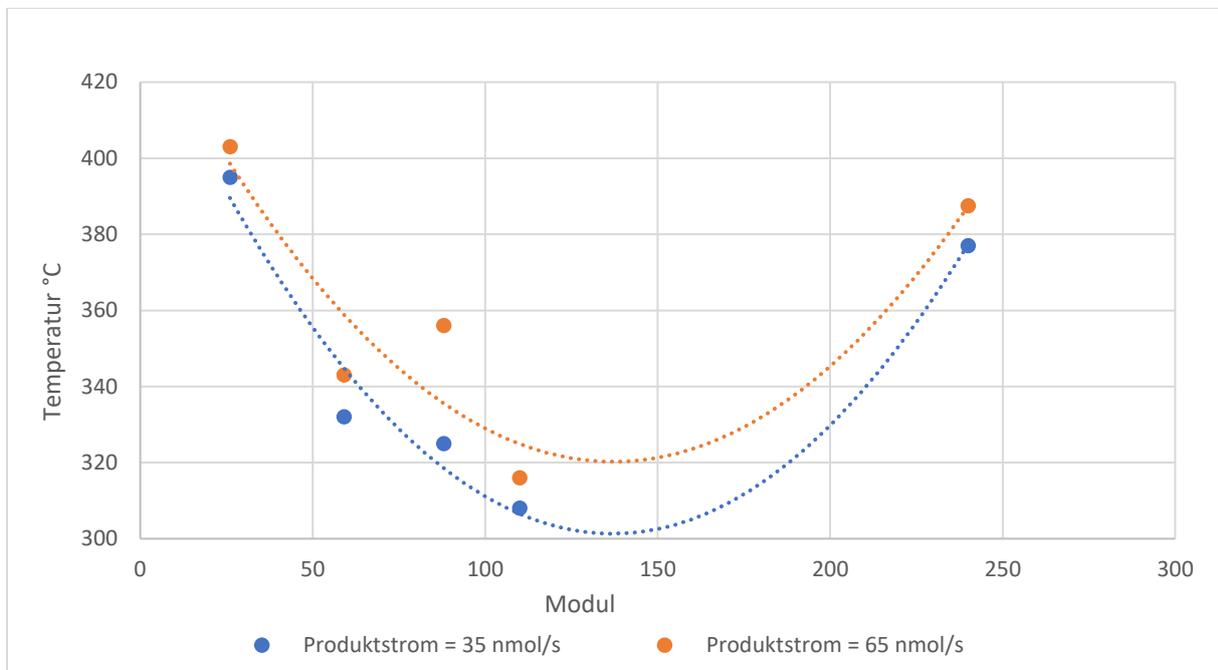


Abbildung 17: Notwendige Reaktionstemperatur zum Erreichen definierter Stoffmengenströme in Abhängigkeit des Moduls

Scheinbar durchläuft die Katalysatoraktivität in Abhängigkeit von der Anzahl der Säurezentren ein Optimum. Um dieses Verhalten zu verdeutlichen wurden Regressionskurven auf Basis einer quadratischen Gleichung eingefügt. Bis zu einem Modul von 110 kann eine Aktivitätssteigerung registriert werden, wobei beim Versuch mit der geringsten Konzentration an aktiven Zentren wieder ein starker Rückgang der Produktivitätsrate zu verzeichnen ist. Die einzige größere Abweichung von der Gesamttendenz zeigt sich in dieser Abbildung beim Katalysator MFI M88 für den Produktstrom von 65 nmol/s. In diesem Fall wird eine höhere Reaktionstemperatur benötigt, um den geforderten Stoffmengenstrom zu erreichen als dies die Datenreihe vom geringeren Stoffmengenstrom von 35 nmol/s vermuten ließe.

In Anlehnung zu Untersuchungen zur katalytischen Spaltung von Braunkohle im Zuge des IBI-Projektes erfolgte die Auswertung der gewonnenen reaktionskinetischen Daten in Abhängigkeit von der äußeren Kristallitoberfläche. [51] Mit Hilfe von im Vorfeld aufgenommenen rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen von den Katalysatorproben konnte deren Partikelradius abgeschätzt werden. Daraus erfolgte die Berechnung des

Oberflächen-Volumenverhältnisses, welches in Kombination mit der Dichte der Katalysatoren die Ermittlung der eingesetzten äußeren Oberfläche der Pulverkatalysatoren ermöglichte.

In Abbildung 18 sind Beispiele der REM-Aufnahmen dargestellt. Gut erkennbar sind die unterschiedlichen Partikeldurchmesser innerhalb der Proben. Von diesen wurde eine repräsentative Anzahl statistisch vermessen und der mittlere Kristallitdurchmesser unter Annahme eines kugeligen Kornes gebildet.

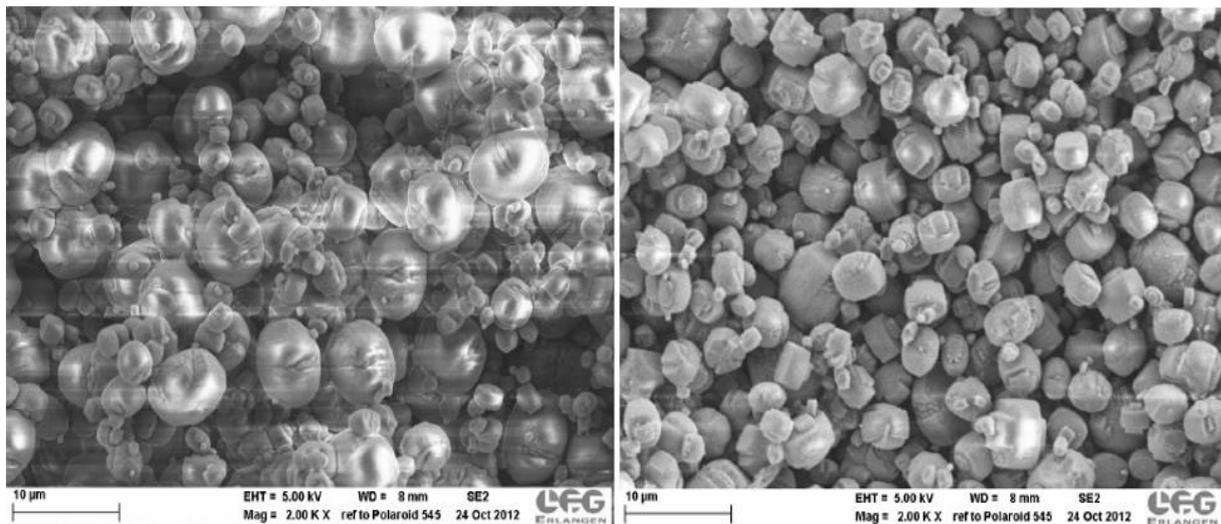


Abbildung 18: REM-Aufnahmen von MFI M88 (links) und MFI M110

Analog zu Abbildung 17 erfolgte die Auftragung der Reaktionstemperaturen für definierte Produktströme über der eingesetzten äußeren Katalysatoroberfläche. Diese wurde über den, mittels Mikroskop bestimmten, mittleren Kristallitdurchmesser unter Annahme eines kugeligen Korns, berechnet. Das Ergebnis ist in Abbildung 19 dargestellt. Im Gegensatz zur Auftragung in Abhängigkeit vom Silicium-Aluminiumverhältnis (Abbildung 17) zeigt sich in dieser ein linearer Verlauf der Katalysatoraktivität. Mit steigender äußerer Oberfläche nimmt die notwendige Prozesstemperatur kontinuierlich ab. Auch in dieser Abbildung ist eine Unregelmäßigkeit im Falle des Katalysators MFI M88 für einen Produktstrom von 65 nmol/s zu erkennen.

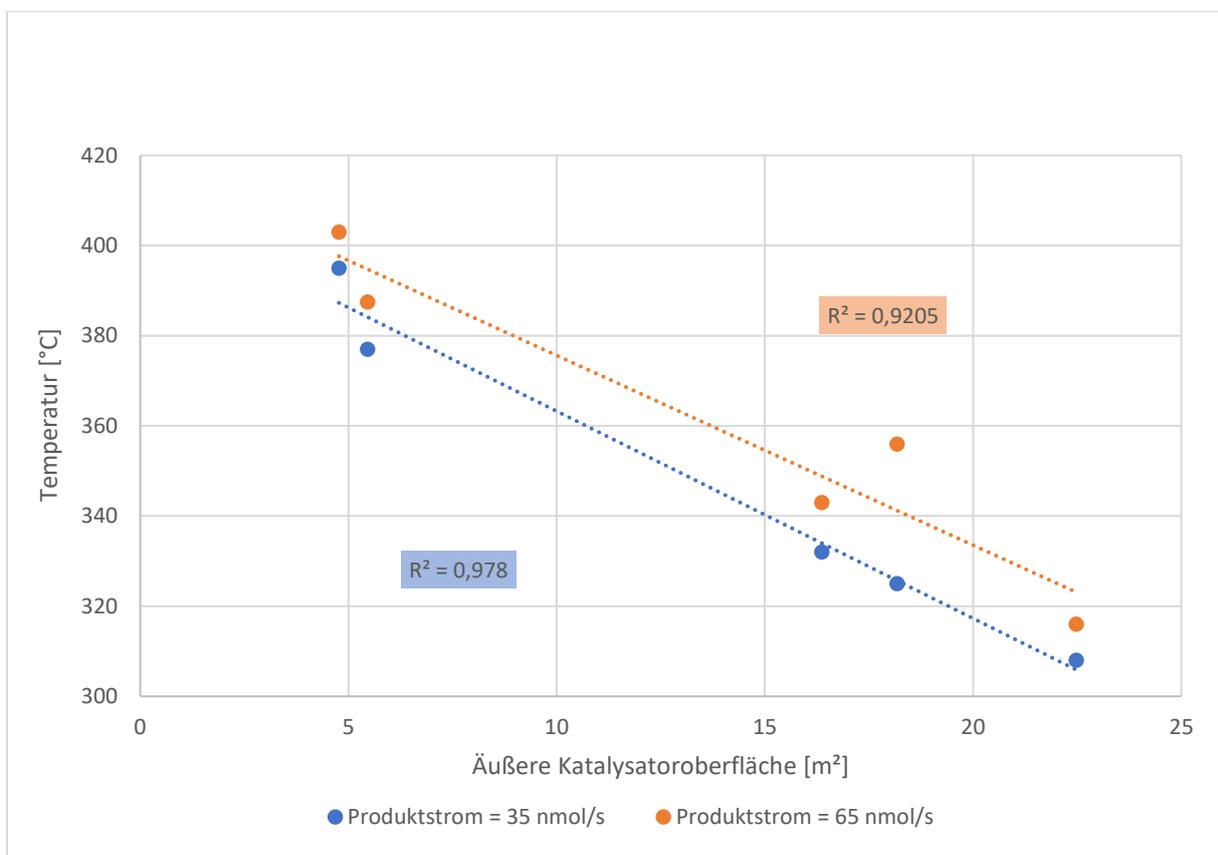


Abbildung 19: Notwendige Temperatur zum Erreichen definierter Stoffmengenströme als Funktion der äußeren Kristallitoberfläche

Eine mögliche Erklärung für den Einfluss der äußeren aktiven Oberfläche findet sich im Pore-Mouth-Model, welches im Theorieteil beschrieben wurde. Demnach können die langkettigen Makromoleküle zunächst nur sehr begrenzt in das Porensystem des Katalysators eindringen und werden in erster Instanz an den aktiven Zentren der Porenöffnungen und an der Katalysatoroberfläche in kleinere Zwischenprodukte gespalten. Diese können wiederum

leichter in die Katalysatorporen diffundieren. Dort erfolgt die weitere Umsetzung zu Produkten, welche flüchtig genug sind, um den Reaktor über die Gasphase zu verlassen.

Für eine Auswertung des Einflusses der Kristallitoberfläche auf die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante bietet sich der Arrheniusplot an. Im vorliegenden Fall ist es naheliegend eine Auftragung in Abhängigkeit von der äußeren Katalysatoroberfläche zu finden. Die nachfolgende Gleichung zeigt die Grundlage für die weitere Auswertung, wobei die für Crackreaktionen übliche Reaktionsordnung von 1 angenommen wurde. [52]

$$r = \frac{\dot{n}}{A} = k \cdot c$$

Die Geschwindigkeitskonstante k ist temperaturabhängig, wobei folgender Zusammenhang vorliegt.

$$k = k_0 \cdot e^{-\frac{E_A}{R \cdot T}}$$

Es wurden dazu die Temperaturen für unterschiedliche Katalysatoren bei identischem Stoffmengenstrom zur Auswertung herangezogen. Weiterhin kann die Eduktkonzentration als konstant betrachtet werden. Demzufolge ist es möglich diese beiden Parameter zu einem konstanten Faktor $b = \frac{\dot{n}}{c}$ zusammenzufassen. Es ergibt sich folgender Zusammenhang.

$$\frac{b}{A} = k_0 \cdot e^{-\frac{E_A}{R \cdot T}}$$

In logarithmierter Form stellt sich der Zusammenhang wie folgt dar.

$$\ln \frac{1}{A} = -\frac{E_A}{R} \cdot \frac{1}{T} + \ln \frac{k_0}{b}$$

Abbildung 20 stellt den in vorrangegangener Gleichung beschriebenen Zusammenhang graphisch dar.

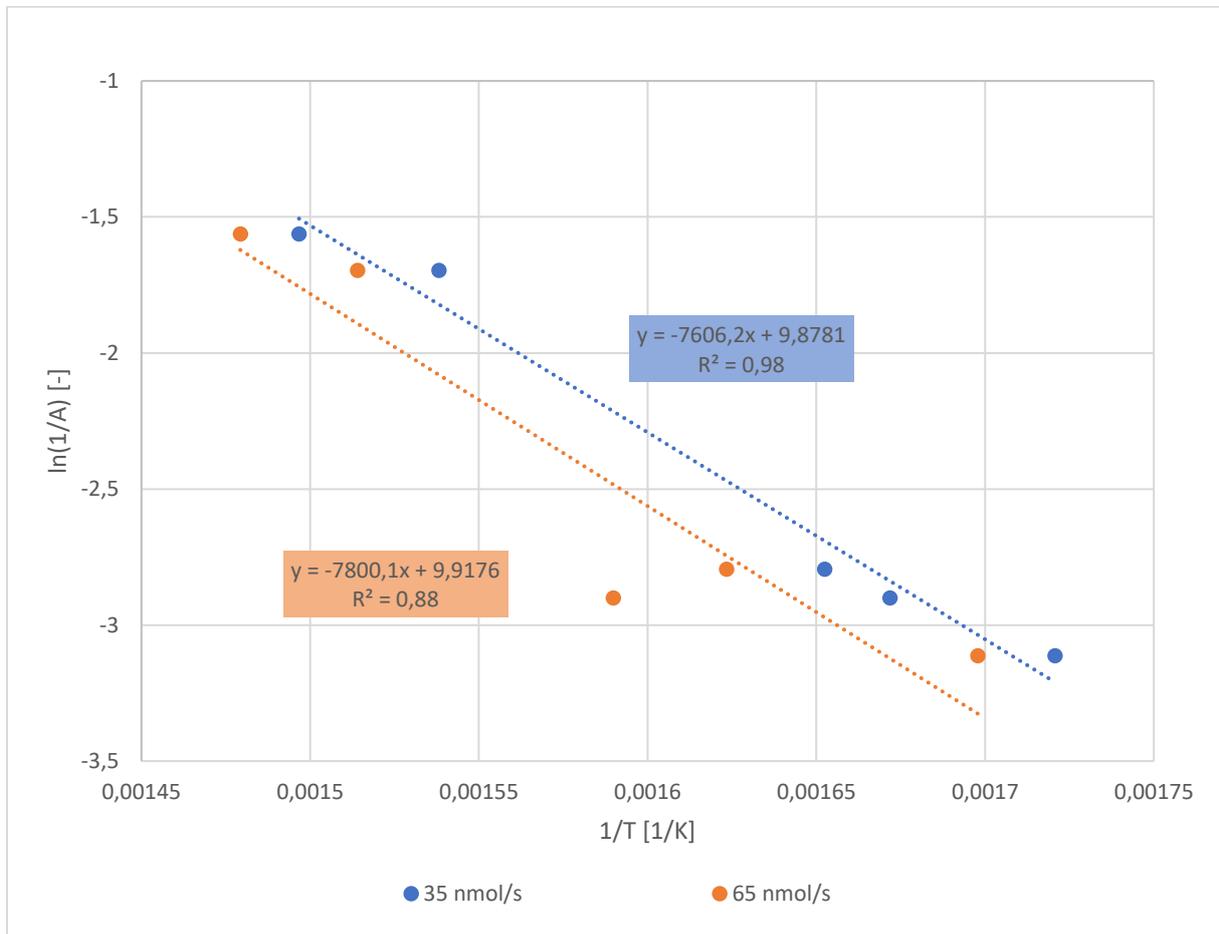


Abbildung 20: Linearisierung der Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der äußeren Katalysatoroberfläche auf Grundlage der Arrheniusgleichung

Für die beiden gewählten Stoffmengenströme ist eine Linearisierung möglich. Das zuvor erwähnte abweichende Verhalten des Katalysators MFI M88 bei 65 nmol/s ist auch in dieser Abbildung zu erkennen.

Aus den Regressionsgeraden von Abbildung 20 sind über deren Anstiege die Aktivierungsenergien und mit Hilfe der Absolutglieder die Stoßfaktoren bestimmbar. Diese sind in der nachfolgenden Tabelle 1 aufgeführt.

	E_A [kJ/mol]	k_0/b [m ⁻²]
35 nmol/s	63,24	19498
65 nmol/s	64,85	20284
Mittelwert	64,04	19891

Tabelle 1: Kinetische Parameter aus den Versuchen an MFI-Katalysatoren im Hochdruckreaktor

Es ergibt sich eine Aktivierungsenergie von circa 64 kJ/mol und ein modifizierter präexponentieller Faktor mit einem Betrag von rund 19200 m⁻². In der Literatur sind für Reaktionen an MFI-Katalysatoren Aktivierungsenergien für Hexan von 92 kJ/mol und für Octan von 78 kJ/mol zu finden. Diese scheinen mit zunehmender Kettenlänge abzunehmen. Die Aktivierungsenergie für die β -Spaltung beträgt circa 57 kJ/mol. [53] Es wurde mit äußerst langkettigen Edukten gearbeitet, demnach erscheint der ermittelte Wert plausibel.

Unter der Annahme, dass die Anzahl aktiver Zentren in dem untersuchten Bereich einen vergleichbar starken Einfluss auf die Geschwindigkeitskonstante hat, kann die Aktivität des Katalysators als Funktion der Kristallitoberfläche dargestellt werden. Die eigentliche Zahl der aktiven Zentren hat kaum Einfluss auf die Katalysatoraktivität, da der geschwindigkeitsbestimmende Schritt das Eindringen der Edukte in das Porensystem ist.

4.1.1.2. Beurteilung der Produktverteilung

Katalysatoren wirken aufgrund ihrer Eigenschaften unterschiedlich selektiv. Für eine Depolymerisation ist von Interesse, wie verschiedene Katalysatoren das Produktspektrum hinsichtlich vermarktungsfähiger Stoffe beeinflussen kann. Eine grobe Einteilung kann in flüssige und gasförmige Produkte vorgenommen werden.

Um einen besseren Überblick über das Verhältnis von Gasphase und Kondensat der Produkte zu erhalten, ist in Abbildung 21 der Massenanteil der Gasphasen aus den Versuchen mit den MFI-Katalysatoren dargestellt.

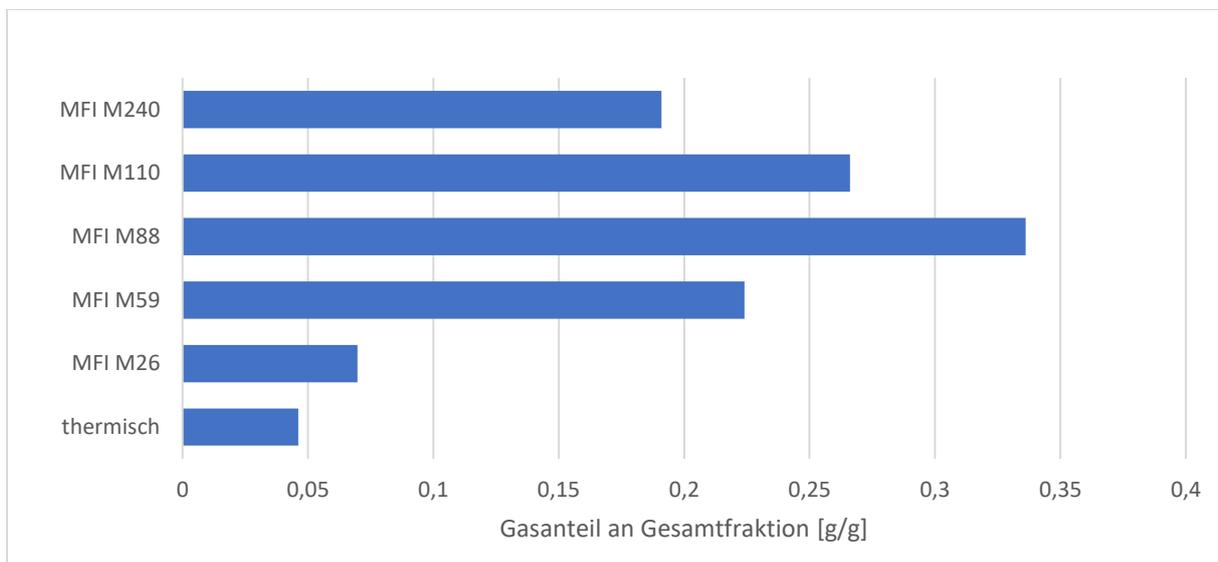


Abbildung 21: Verhältnis der gasförmigen Verbindungen zur gesamten Produktmasse (Gasselektivität) bei den jeweils höchsten Prozesstemperaturen, erzeugt mittels MFI-Katalysatoren im Hochdruckreaktor

Die Werte aus dieser Auftragung sind den jeweils höchsten Prozesstemperaturen der Einzelversuche zuzuordnen. Diese Auftragung wurde so gewählt, um die Produktselektivität bei möglichst gleichen Produktraten zu vergleichen. Die Auswertung wurde auch deshalb so gewählt da im Bereich geringer Aktivitäten der Kondensatanteil vernachlässigbar gering ausfiel und somit keine sinnvolle Auswertung möglich war. Die katalytische Spaltung von Polyethylen an MFI-Katalysatoren führt im Vergleich zur thermischen Zersetzung zu einem deutlich gesteigerten Gasanteil. In diesem Zusammenhang übt MFI M26 den geringsten Einfluss auf das Gas-Flüssig-Verhältnis aus, welcher den Gasanteil um etwa 30% erhöht. Im Vergleich dazu erhöht sich dieser bei dem Versuch mit MFI M240 um die dreifache Menge auf 19%. Der größte Gasanteil von 33% konnte durch die Verwendung von MFI M88 gewonnen werden, gefolgt

von MFI M110 und MFI M59. Es ist zu erkennen, dass die MFI-Katalysatoren analog zur Aktivität im mittleren Modulbereich den größten Gasanteil liefern.

Aus den Gaschromatogrammen der gasförmigen und flüssigen Proben der Versuche an den MFI-Katalysatoren konnten die Massenanteile der einzelnen Bestandteile ermittelt werden. Für die jeweils höchsten Prozesstemperaturen wurden die Anteile beider Phasen über das Gas-Flüssigkeitsverhältnis gewichtet zusammengefasst und in Abbildung 22 miteinander verglichen. Zur besseren Übersichtlichkeit („Fingerprint“) wurde eine Liniendarstellung gewählt.

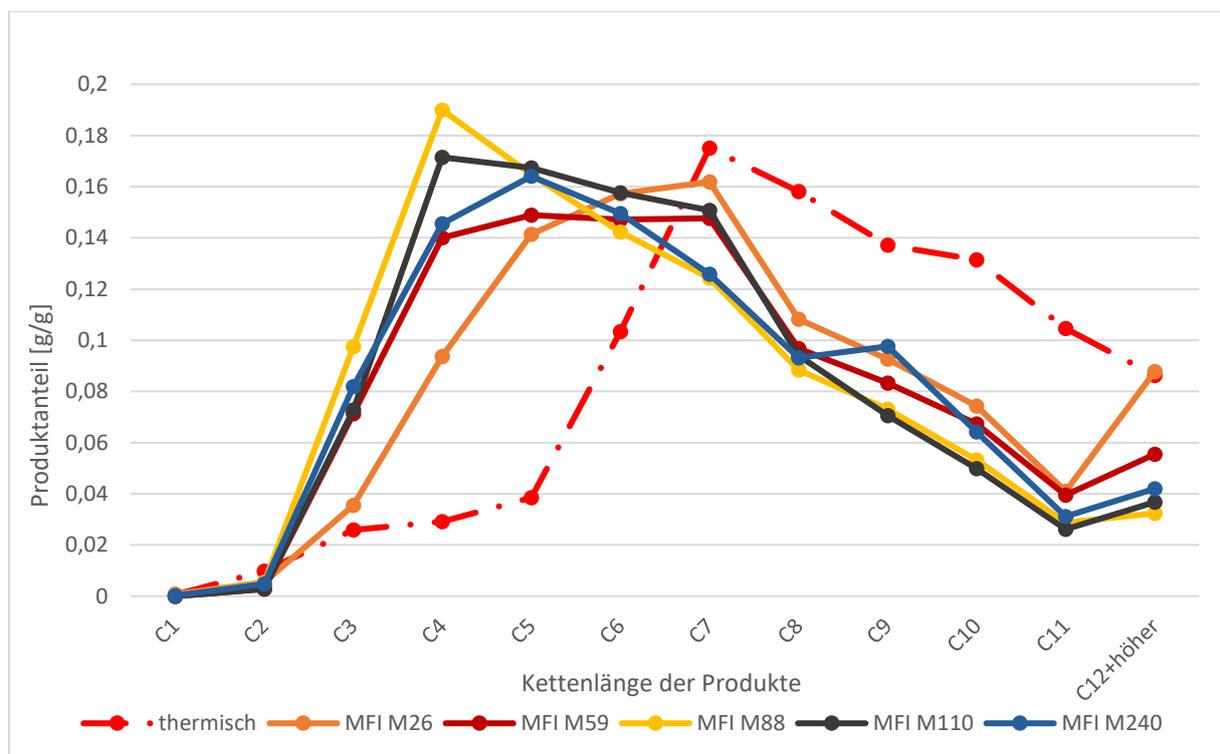


Abbildung 22: Vergleich der Produktzusammensetzung bei der jeweils höchsten Prozesstemperatur aus den Versuchen an MFI-Katalysatoren im Hochdruckreaktor

Im Falle der thermischen Crackreaktion verändert sich der Produktanteil von minimalen Mengen Methan über Ethen und Ethan (1 %) zu etwa 2,6 % Propen und Propan und knapp 3 % C4-Verbindungen. Die C5-Fraktion trägt rund 4 % zur Gesamtmenge bei. Weiterhin befinden sich 10 % C6-Verbindungen in den Produkten und die C7-Fraktion stellt mit 17,5 % mengenmäßig den größten Produktanteil dar. Mit weiter zunehmender Kettenlänge verringert sich der Massenanteil der einzelnen Fraktionen annähernd linear bis zu einem Massenanteil von circa 8,7 % von Molekülen mit zwölf oder mehr Kohlenstoffatomen.

Gegenüber dem rein thermischen Crackprodukt nimmt für alle Katalysatoren der Produktanteil von Methan, Ethan und Ethen stark ab. Verbindungen mit drei bis sechs Kohlenstoffatomen werden in wesentlich stärkerem Umfang gebildet und ab einer Kettenlänge von sieben Kohlenstoffatomen ist der prozentuale Anteil bei allen Katalysatoren kleiner als bei der thermischen Spaltung. Dabei nehmen die Produktmengen mit steigender Molekülgröße bis zur C11-Fraktion ab. Längerkettigere Verbindungen entstehen hingegen wieder in etwas größerem Umfang. Diesem Trend entgegen entstehen im Versuch mit MFI M240 etwas mehr C9- als C8-Verbindungen. Bei diesem Katalysator stellen die Pentane und Pentene die Hauptfraktion mit 16,4 % dar. Im Falle des MFI M26 bilden die C7-Verbindungen mit 16 % die größte Fraktion. Durch den Einsatz von MFI M59 entstehen 7,3 % Propan und Propen. Produkte mit Kettenlängen zwischen vier und sieben entstehen zu etwa gleichgroßen Anteilen von rund 14 bis 15 %. Die Katalysatoren mit dem Modul 88 und 110 haben ihr Produktmaximum im C4-Schnitt. Über die Auswahl des Katalysators kann somit das Produktspektrum beeinflusst werden.

Die flüssigen Produkte wurden auf ihren Aromatengehalt und den Anteil linearer Produkte untersucht. Die Ergebnisse sind in Abbildung 23 dargestellt. In dieser Auftragsung wurde aufgrund der Übersichtlichkeit der Anteil verzweigter Verbindungen nicht mit abgebildet.

Im Zuge der thermischen Spaltung von Polyethylen entstanden hauptsächlich lineare paraffinische und olefinische Verbindungen. Aromaten machen nur wenig mehr als ein Masseprozent des Kondensats aus. Verzweigte Alkane und Alkene entstehen zu circa 30 %.

Durch den Einsatz der MFI-Katalysatoren wird der Anteil isomerer Verbindungen signifikant erhöht, während die Anteile linearer Paraffine und Olefine abnehmen. Das lässt auf eine deutliche Zunahme von sekundären Reaktionen schließen. Der größte Verzweigungsgrad wird mit Hilfe von MFI M59 erreicht, gefolgt vom MFI M110 und MFI M88. Zusätzlich steigt der Aromatengehalt auf etwa vier bis sieben Massenprozent an. Auch dies ist ein Hinweis auf Sekundärreaktionen. In den Poren und Kavernen der Katalysatoren werden primäre Crackprodukte an den aktiven Zentren gebunden und dort weiter umgesetzt.

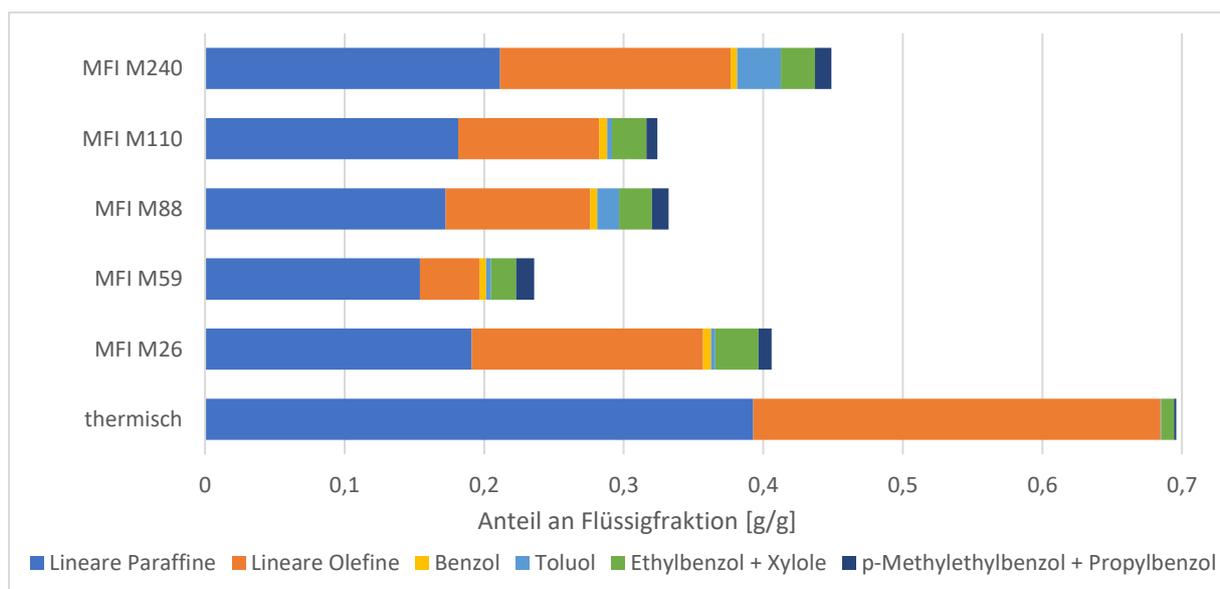


Abbildung 23: Aromatengehalt, Verzweigungsgrad und Olefingehalt der Kondensate aus den Versuchen an MFI-Katalysatoren bei den jeweils höchsten Prozesstemperaturen im HD-Reaktor (Rest: verzweigte Olefine und Paraffine)

Der Einsatz der MFI-Katalysatoren, insbesondere des mittleren Modulbereichs mit geringster Kristallitgröße, verändert somit das Produktspektrum zu Gaskomponenten, hochoktanischen Alkanen und Aromaten, die als Wertstoffe gewonnen werden können.

Abbildung 24 vergleicht als Kennzeichen des Olefin-Paraffinverhältnisses die Verhältnisse von Propan zu Propen und Butanen zu Butenen welche durch den Einsatz der verschiedenen MFI-Katalysatoren entstanden sind.

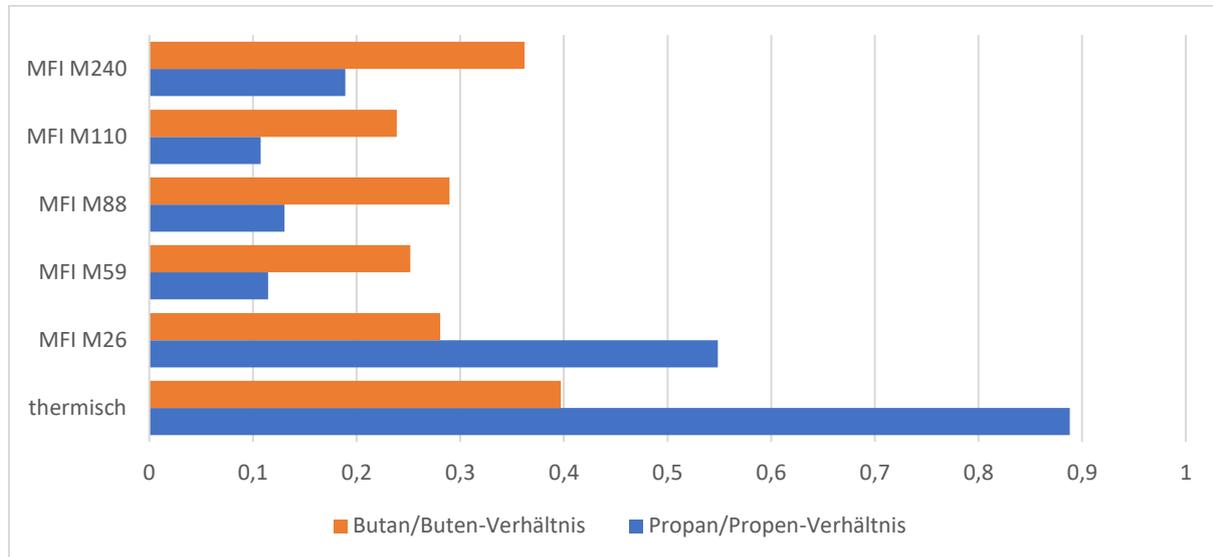


Abbildung 24: Verhältnis der Stoffmengen von Propan zu Propen und Butanen zu Butenen der Mischgasproben, entstanden durch den Einsatz von MFI-Katalysatoren bei den jeweils höchsten Prozesstemperaturen im Hochdruckreaktor

Beim thermischen Crackverfahren entsteht nur unwesentlich weniger Propan als Propen, der Quotient von gesättigten zu ungesättigten C4-Verbindungen beträgt knapp 0,4. Mit 0,55 entsteht durch die Verwendung von MFI M26 unter den Katalysatoren das größte Propan zu Propenverhältnis, gefolgt von 0,19 bei MFI M240. Bei den anderen Katalysatoren entstanden nahezu identische Verhältnisse von 0,11 bis 0,13. Das Butan zu Butenverhältnis bewegt sich im Bereich von 0,24 bis 0,29, nur beim MFI M240 ergab sich ein ähnliches Verhältnis wie im thermischen Verfahren. Die große Menge an kurzkettigen Olefinen ist ein Hinweis auf den Monomolekularen Crackmechanismus nach Haag und Dessau.

Besonders im Hinblick auf eine mögliche Wiederverwertung bei der Polyolefinherstellung sind die hohen Propenanteile, welche in der katalytischen Prozessführung entstehen interessant. Aus diesen könnte Polypropylen gewonnen werden. Die maximale Ausbeute beträgt beim MFI M88 circa 8 m% am gesamten Produktspektrum.

4.1.2. Versuche an verschiedenen Katalysatortypen im Hochdruckreaktor

In Analogie zu den Versuchen an den Katalysatoren des Strukturtyps „MFI“ erfolgten Untersuchungen mit Zeolithen der Strukturtypen „MTT“ und „Y“. Des Weiteren wurde ein FCC Katalysator eingesetzt.

In Abbildung 25 wurden die aus den Versuchsdaten berechneten Stoffmengenströme über der jeweiligen Reaktionstemperatur aufgetragen. Die Vorgehensweise dabei glich derer, welche für die Erstellung von Abbildung 16 notwendig war.

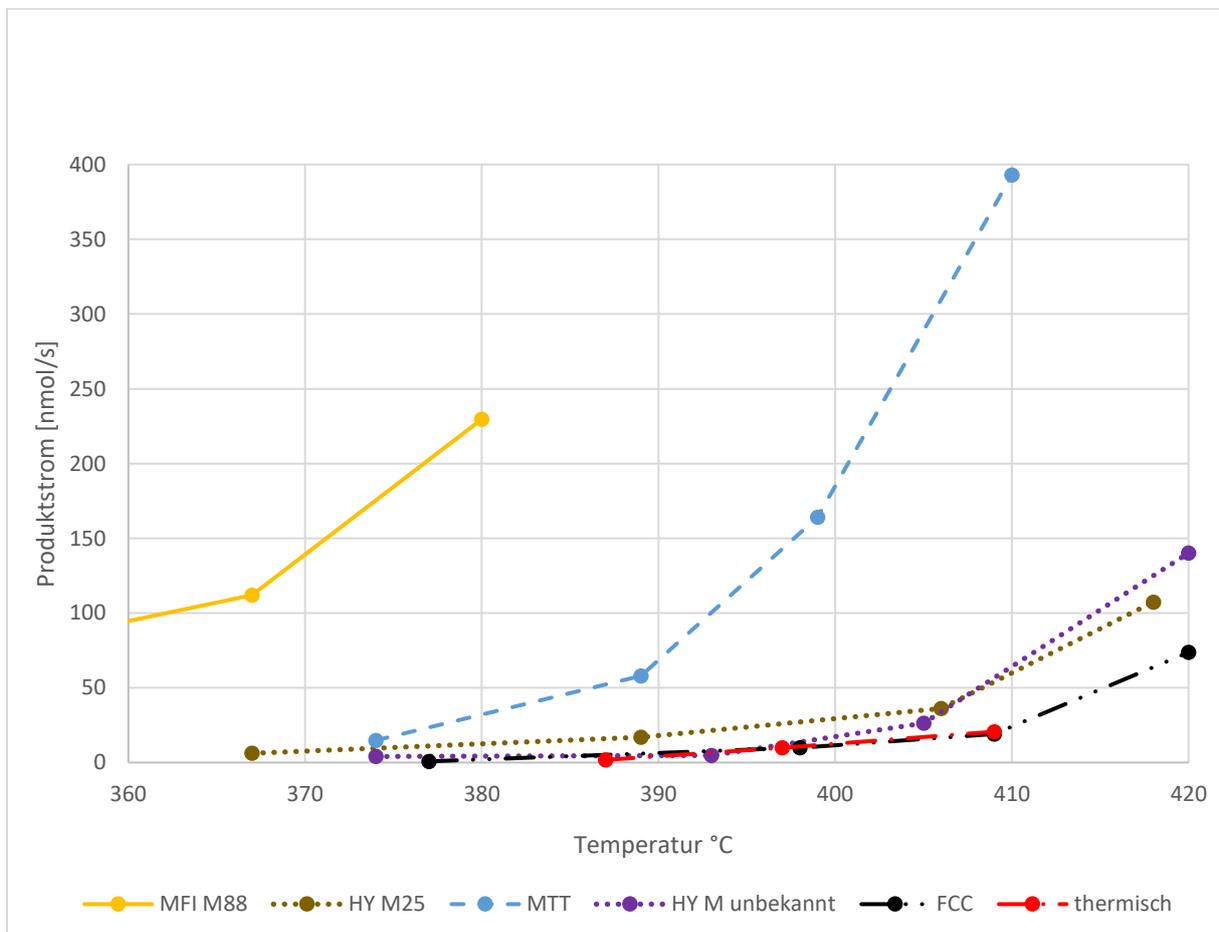


Abbildung 25: Produktströme der katalytischen Umsetzung von HD-Polyethylen mit verschiedenen Katalysatortypen im Hochdruckreaktor über der Reaktionstemperatur im Vergleich zum thermischen Cracken, Katalysator-Polyethylenverhältnis 1:100

Um einen Vergleich zu ermöglichen, sind Ergebnisse des Versuchs an MFI M88 mit in die Graphik eingefügt. Es ist erkennbar, dass alle zusätzlich untersuchten Katalysatoren gleiche Produktströme wie dieser erst bei höheren Prozesstemperaturen liefern können. Der verwendete MTT-Katalysator weist dabei nach MFI M88 die höchste Aktivität auf. HY M25 erreicht eine

zum MTT vergleichbare Umsatzrate bei etwa 20K höherer Betriebstemperatur und der Y-Katalysator unbekannten Moduls beginnt erst bei etwa 400°C mehr Produkte zu liefern als die rein thermische Crackreaktion. Mit weiter steigenden Betriebstemperaturen erhöht sich die Produktivitätsrate von HY M unbekannt stärker als dies im Fall von HY M25 der Fall ist. Der FCC-Katalysator erzeugt im Bereich der vorliegenden Daten keine höheren Produktströme als dies im rein thermischen Prozess zu beobachten ist. FCC-Katalysatoren besitzen normalerweise eine hohe Aktivität und verkoken in der industriellen Anwendung sehr zügig. Es ist denkbar, dass bei dem sehr langsam geführten Prozess die sehr sauren aktiven Zentren schon verkockt waren, bevor eine Messung stattfinden konnte.

Abbildung 26 zeigt die Gasanteile aus den Versuchen an den verschiedenen Katalysatortypen im Hochdruckreaktor bei den jeweils höchsten Betriebstemperaturen. Die Auswertung erfolgte analog zu den Versuchsreihen an den MFI-Katalysatoren. Es ist deutlich zu erkennen, dass die MFI-Katalysatoren wesentlich höhere Gasmengen produzieren als alle anderen untersuchten Katalysatoren. Weiterhin ist ersichtlich, dass die Gasanteile generell durch den Einsatz von Katalysatoren gesteigert werden. Im Falle der reinen Y-Katalysatoren ist diese Steigerung im Vergleich zur thermischen Prozessführung allerdings vernachlässigbar gering. Auch der MTT-Katalysator führt lediglich zu einem Gasmassenanteil von 7 % und im Falle des FCC-Katalysators können 12 % erreicht werden.

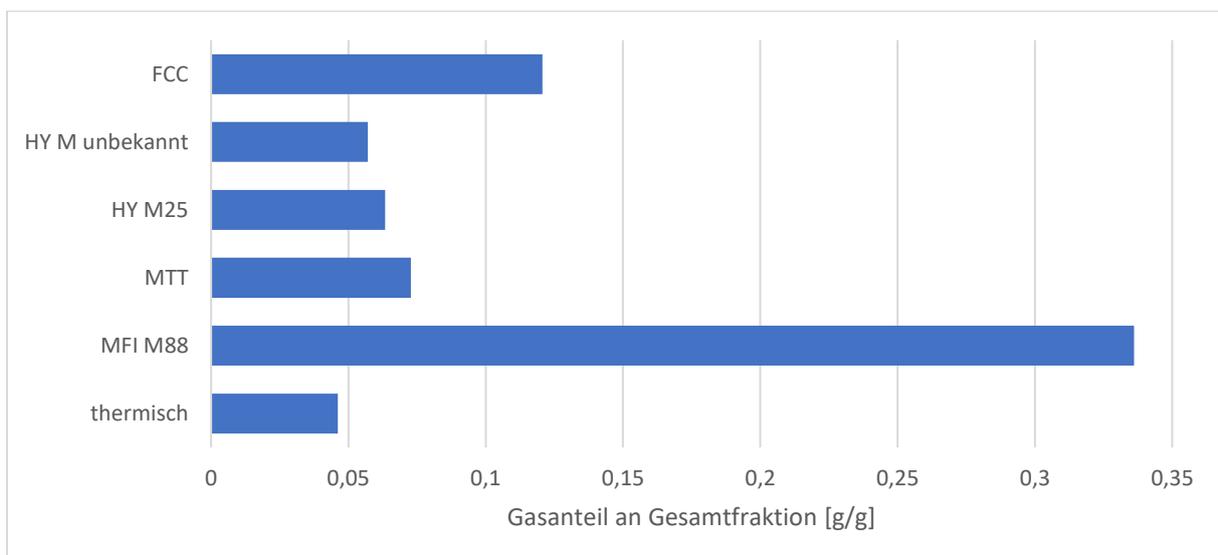


Abbildung 26: Verhältnis der gasförmigen Verbindungen zur gesamten Produktmasse bei den jeweils höchsten Prozessstemperaturen, erzeugt mittels Katalysatoren verschiedener Strukturtypen im Hochdruckreaktor

In Analogie zu Abbildung 22 wurde in Abbildung 27 die Zusammensetzungen der Produkte aus den Versuchen an verschiedenen Katalysatortypen im Hochdruckreaktor miteinander verglichen. Generell wird im Vergleich zum thermischen Cracken das Produktspektrum zu Gunsten von kurzkettigen Verbindungen verschoben. Produkte mit vier und fünf Kohlenstoffatomen werden generell vermehrt produziert. Produkte ab einer Kettenlänge von sieben Kohlenstoffatomen entstehen durchweg in geringeren Mengen als bei der thermischen Prozessführung, wobei Verbindungen mit zwölf oder mehr Kohlenstoffatomen im Molekül, abgesehen vom FCC-Katalysator wiederum in etwas größeren Mengen ausgestoßen werden.

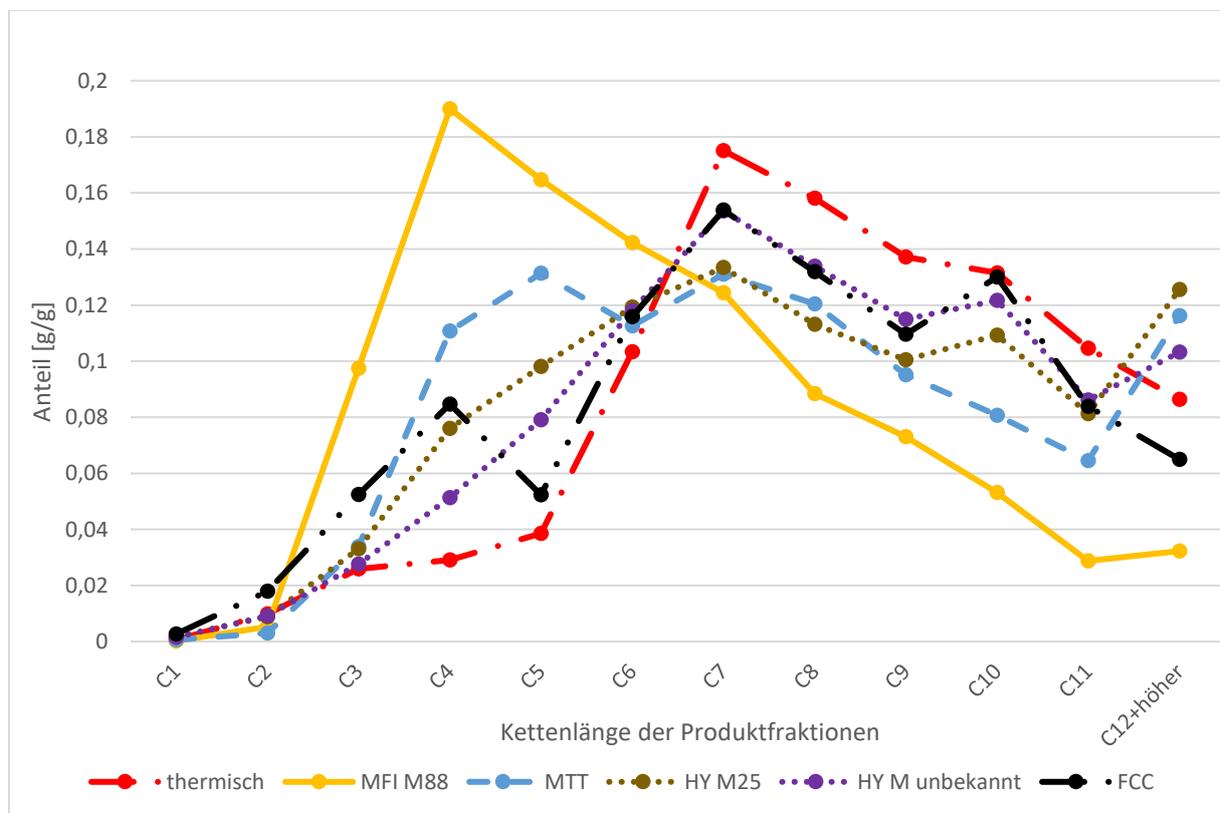


Abbildung 27: Vergleich der Produktzusammensetzungen bei den jeweils höchsten Prozesstemperaturen aus den Versuchen an Katalysatoren verschiedener Strukturtypen im Hochdruckreaktor (Liniendiagramm als Fingerprint)

Die beiden Y-Katalysatoren weisen ein sehr ähnliches Produktspektrum auf. Dieses unterscheidet sich im Vergleich mit denen der anderen Katalysatortypen am geringsten von dem Produktspektrum des thermischen Crackens. HY M25 erzeugt mehr kurzkettige Verbindungen und im Gegenzug dazu geringere Mengen der C7 bis C11-Fractionen, als der Y-Katalysator unbekanntes Modul. Auffällig bei den Y-Katalysatoren ist, dass die C10-Fraktion jeweils stärker ausgeprägt ist, als ihre C9-Fraktion. Durch ihre großräumigen Porenöffnungen können große Produkte wesentlich ungehinderter das Katalysatorinnere

verlassen, ohne weitere Sekundärreaktionen zu durchlaufen, als dies im Falle der mittelporigen MFI-Katalysatoren der Fall ist. Demnach ergibt sich das beschriebene Produktspektrum mit höheren Anteilen der langkettigeren Fraktionen.

Der FCC-Katalysator zeigt ein ähnliches Produktspektrum wie die Y-Katalysatoren. Nur die C5-Fraktion ist in diesem Fall wesentlich schwächer ausgeprägt. Das analoge Verhalten des FCC-Katalysators zu den Y-Katalysatoren ist darin begründet, dass dieser aus Alumosilikaten besteht, welche mit einem Katalysator des Typs Y versetzt sind. An den im Vergleich zu den Zeolithen wesentlich unporöseren Alumosilikaten werden die Edukte hauptsächlich an der Oberfläche gespalten. Diese primären Produkte können im Y-Katalysator weiterreagieren.

Das Produktspektrum des MTT-Katalysators besitzt zwei Maxima. Die C5- und die C7-Fractionen sind bei diesem besonders stark ausgeprägt. Im Allgemeinen erscheint dessen Produktverteilung als Mittelwert zwischen denen der MFI-Katalysatoren und dem, welches aus der rein thermischen Prozessführung gewonnen wurde. Das Porensystem des MTT-Katalysators besitzt ähnliche Ausmaße wie das der MFI-Katalysatoren. Allerdings durchzieht es die Kristallstruktur nur eindimensional und nicht dreidimensional. Dadurch werden einerseits ähnliche Produkte bevorzugt gebildet, da für die Reaktionen räumlich ähnliche Bedingungen vorliegen. Andererseits besteht durch die Eindimensionalität eine deutliche Begrenzung der möglichen Diffusionswege für die Edukte ins Innere des Katalysators und für die Produkte aus diesem heraus. Dies führt zu einer Diffusionslimitierung, welche in geringeren Reaktionsgeschwindigkeiten resultiert, wie auch in Abbildung 25 zu erkennen ist. Weiterhin werden mehr primäre Reaktionsprodukte von der Katalysatoroberfläche das Reaktionsgemisch verlassen.

In Abbildung 28 sind die Anteile an linearen Paraffinen und Olefinen, sowie die der entstandenen Aromaten in den Kondensaten aus den Versuchen mit unterschiedlichen Katalysatorarten im Hochdruckreaktor dargestellt.

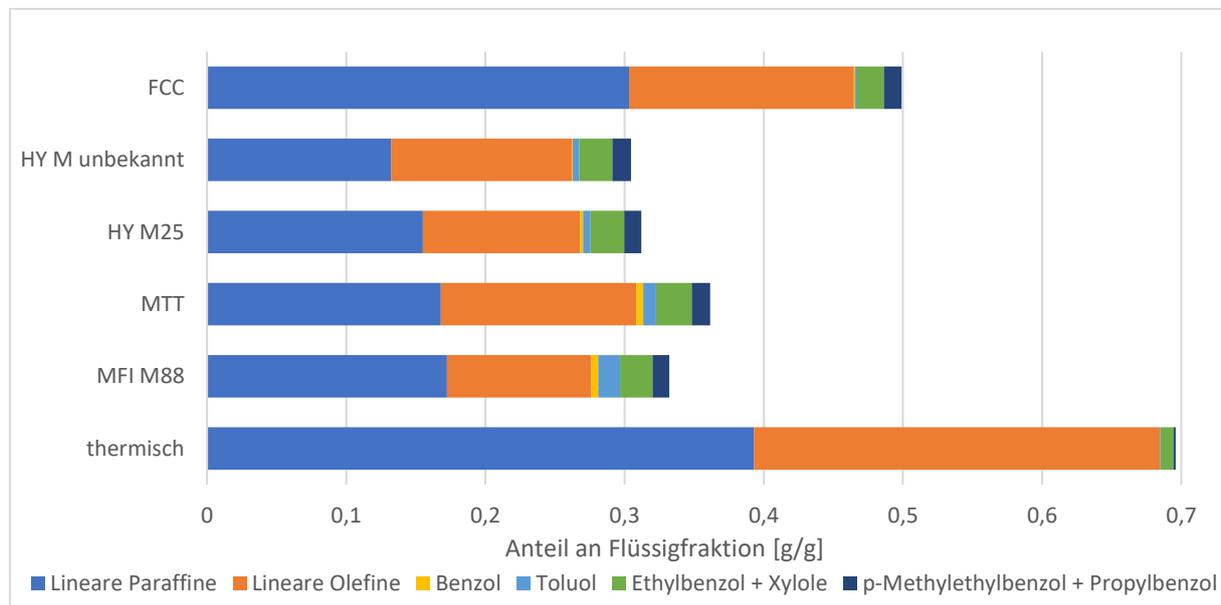


Abbildung 28: Aromatengehalt, Verzweigungsgrad und Olefingehalt der Kondensate aus den Versuchen an verschiedenen Katalysatorarten bei den jeweils höchsten Prozesstemperaturen im HD-Reaktor (Rest: verzweigte Olefine und Paraffine)

Die beiden Y-Katalysatoren besitzen ähnliche Anteile an unverzweigten Verbindungen wie der zum Vergleich herangezogene MFI M88. Die Selektivität hin zu den Aromaten fällt unwesentlich geringer aus. Dabei werden ähnliche Anteile an Xylole, Ethylbenzol, Trimethylbenzolen und Propylbenzolen gebildet. Die Anteile an Benzol und Toluol fallen im Vergleich deutlich geringer aus. Dies lässt sich auf die räumlich größeren Poren und Kavernen in der Kristallstruktur der Y-Katalysatoren zurückführen. In den Kavernen gebildete Aromaten mit sperrigen Substituenten können das Porensystem der MFI-Katalysatoren nur schlecht oder überhaupt nicht verlassen. Diese müssen weitere Isomerisierungsreaktionen durchlaufen, um das Mittelporige System passieren zu können. Die Poren der Y-Katalysatoren sind wesentlich größer, womit die Diffusionslimitierung aus dem Katalysator deutlich geringer ausfällt. Es ist denkbar, dass bei diesen Katalysatoren auch weitere, räumlich anspruchsvollere Aromaten entstanden sind, welche allerdings nicht erfasst wurden, da sie den Reaktor aufgrund ihrer Siedetemperaturen nicht verlassen konnten. Der Anteil hochoktanischer Alkane und Alkene fiel bei den Y-Katalysatoren geringfügig höher als beim MFI M88 aus.

Der FCC-Katalysator lieferte 50 % verzweigte Verbindungen im Kondensat und 4% Aromaten. Der hohe Anteil linearer Produkte deutet auf eine große Bedeutung der primären Spaltungsreaktionen an der Oberfläche der Alumosilikate hin. Der im Gegensatz zur thermischen Crackreaktion gesteigerte Aromatenanteil weist auf die Reaktionen im inneren des in ihm enthaltenen Y-Katalysators hin. Unter der Annahme der Verkokung der aktiven Zentren des enthaltenen Y-Katalysators lässt sich erklären, warum die Crackreaktionen nur eine unbedeutende Rolle spielen, während Isomerisierungen an den schwachsauren Zentren, welche wesentlich langsamer desaktivieren, weiterhin ablaufen können.

In den Kondensaten des MTT-Katalysators befinden sich 4 % höhere Anteile an linearen Verbindungen im Vergleich zum MFI M88. Aufgrund der schon beschriebenen Diffusionslimitierung im eindimensionalen Porensystem steigt bei diesem die Bedeutung der Produkte der primären Oberflächenreaktionen. Der Aromatenanteil ist mit dem des MFI M88 vergleichbar.

Abbildung 29 vergleicht die Propan- zu Propen- und die Butan- zu Butenverhältnisse welche durch den Einsatz verschiedener Katalysatortypen in den Mischgasproben bei den Versuchen im Hochdruckreaktor entstanden sind.

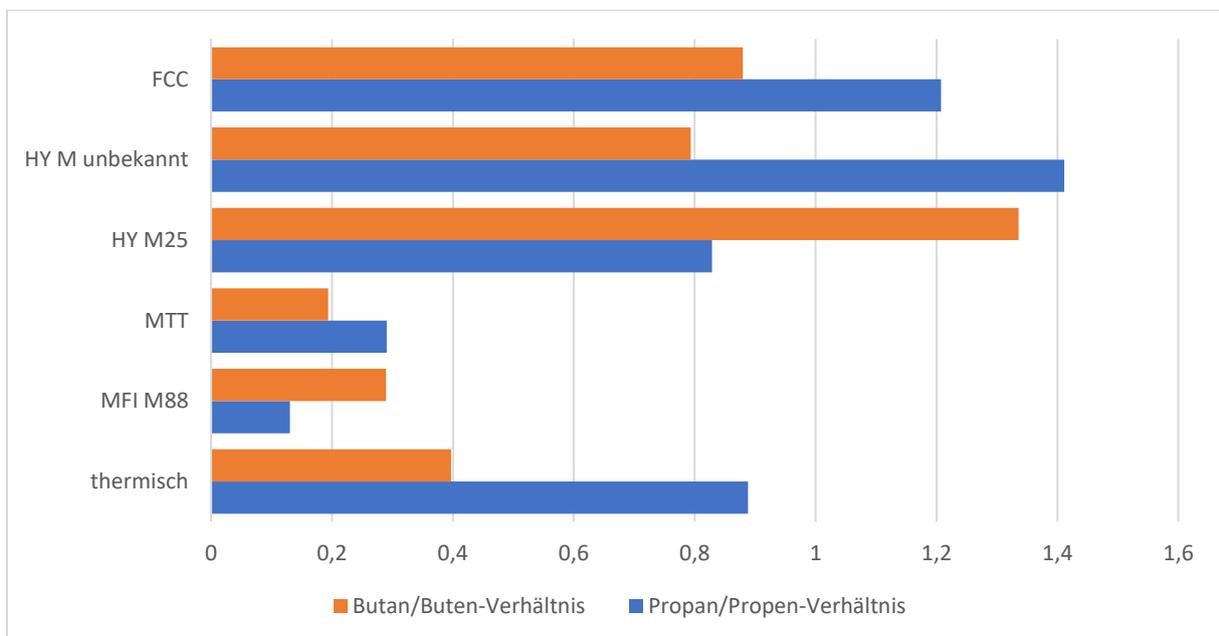


Abbildung 29: Verhältnis der Stoffmengen von Propan zu Propen und Butanen zu Butenen der Mischgasproben entstanden durch den Einsatz verschiedener Katalysatortypen bei den jeweils höchsten Prozesstemperaturen im Hochdruckreaktor

Auffällig sind die hohen Anteile an gesättigten kurzkettigen Produkten bei den Y-Katalysatoren, sowie beim FCC-Katalysator, welcher Zeolith-Y enthält. Geht man davon aus, dass bei der Spaltung eines Makromoleküls deutlich mehr Olefine als Paraffine entstehen müssen, dann ist dies ein Hinweis auf Hydridübertragungsreaktionen, welche in dem großräumigen Porensystem der Y-Katalysatoren stattfinden. Der benötigte Wasserstoff stammt dabei aus der Bildung von Aromaten, die dann weiter zu Koks reagieren. Innerhalb des Porensystems können die bimolekularen Reaktionswege des klassischen Crackmechanismus mit β -Spaltung und Hydridübertragung ungehindert ablaufen. Bei den mittelporigen Katalysatoren des MFI- und des MTT-Typs spielt dieser Reaktionsmechanismus aufgrund von sterischen Hinderungen nur eine untergeordnete Bedeutung. Demzufolge fallen bei diesen Katalysatoren wesentlich größere Anteile an Propen und Butenen an.

4.2. Versuchsreihen am Drehrohrreaktor

Im Drehrohrreaktor wurde der Prozess im Gegensatz zu den Versuchen im Hochdruckreaktor bis zum vollständigen Verbrauch der Edukte durchgeführt. Auf dieser Grundlage können mehr Folgereaktionen erwartet werden.

4.2.1. Versuche an Pulverkatalysatoren des Strukturtyps MFI im Drehrohrreaktor

Im Drehrohrreaktor wurden Versuche bei 390°C und einem Stickstoff-Inertgasstrom von 20 Gramm pro Stunde durchgeführt. Dabei erfolgte die Umsetzung von 35 Gramm Polyethylen mit jeweils 0,35 Gramm aktiver Katalysatormasse. Die Gasströme wurden mittels Coriolis-Massendurchflussmesser ermittelt, während die anfallenden Kondensatvolumina zeitlich gemessen wurden. Im Anschluss erfolgte Bestimmung der Dichten der Kondensate.

Abbildung 30 zeigt die zeitlichen Verläufe der Produktentwicklungen der Produktmassen, welche bei den Versuchen an den MFI-Katalysatoren entstanden. Aufgrund der vernachlässigbar geringen Produktentwicklung der thermischen Reaktion ist diese nicht mit in der Abbildung dargestellt.

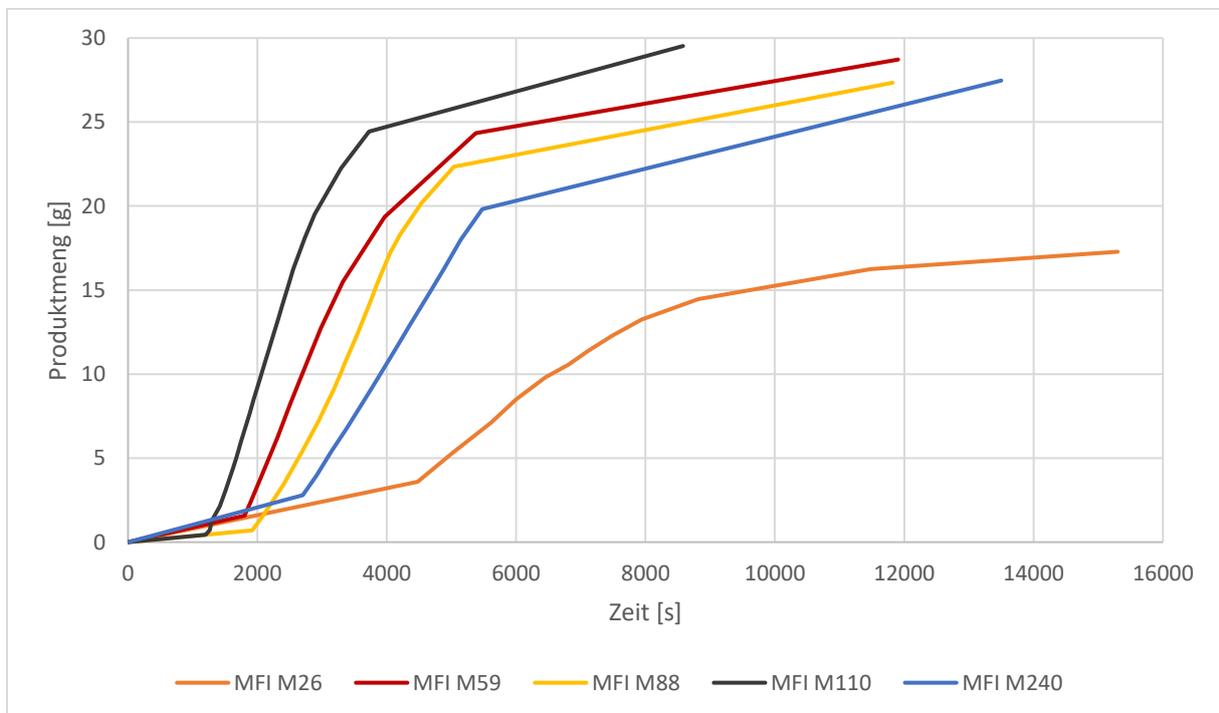


Abbildung 30: Entstandene Produktmenge verschiedener MFI-Katalysatoren über der Reaktionszeit im Drehrohrreaktor bei 390°C, Katalysator-Polyethylen-Verhältnis: 1:100; Einwaage Kunststoff = 35g, thermisches Cracken führte zu kaum messbaren Produktmengen

Bei allen Katalysatoren ist zu erkennen, dass nach einer anfänglichen Phase geringer Aktivität, in der sich die Probe aufheizt, die Umsatzgeschwindigkeit stark zunimmt. Nach einer weiteren Phase vergleichsweise hoher Umsatzraten erfolgt wiederum eine Abnahme der Produktbildungsgeschwindigkeit.

Die größte Aktivität ist wie in den Versuchen im Hochdruckreaktor bei MFI M110 zu verzeichnen, während beim MFI M26 die geringsten Reaktionsgeschwindigkeiten registriert werden konnten. Betrachtet man die Ergebnisse bei gleichen Versuchszeiten so verringert sich mit abnehmender eingesetzter äußerer Katalysatoroberfläche die maximale Reaktionsgeschwindigkeit und gleichzeitig sinkt auch die Gesamtausbeute mit sinkender Kristallitoberfläche. Dieser letztere Effekt lässt sich auf die mit der Zeit einsetzende Katalysatorvergiftung zurückführen. Je größer die Katalysatorkristallite sind, desto stärker behindern gleiche Mengen verkockte Poren und Kavernen, aufgrund eines schlechteren Oberflächen-Volumen-Verhältnisses, den Zugang zu den aktiven Zentren.

Abbildung 31 vergleicht die Produktionsraten an flüssigen und gasförmigen Produkten von MFI M110 im Drehrohrreaktor. Der Gasstrom zeigt zunächst einen negativen Ausschlag. Nach der Beschickung des Reaktors musste sich der Innendruck erneut einstellen. Während dieser Einlaufphase war der Gasstrom, der mittels des Coriolis-Massendurchflussmesser detektiert werden konnte geringer als im zuvor eingestellten Gleichgewichtszustand, woraus sich die negativen Messwerte der Produktgasströme ergeben.

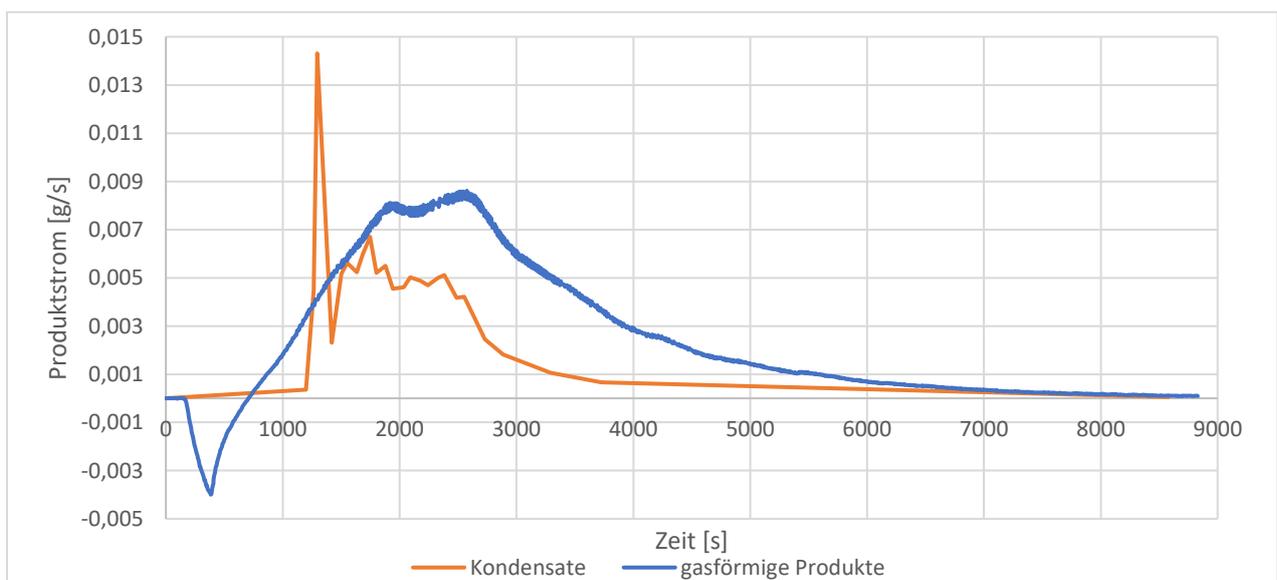


Abbildung 31: Vergleich der Gas- und Kondensatbildungsgeschwindigkeiten in Abhängigkeit von der Reaktionszeit bei Einsatz von MFI M110 im Drehrohrreaktor bei 390°C

Die Gasbildungsrate nimmt nach Erreichen des Betriebsdruckes nach circa 700 Sekunden Versuchszeit kontinuierlich zu. Nach 1900 Sekunden wird eine vorerst maximale Gasbildungsrate erreicht, woraufhin vorerst ein Rückgang der Gasentwicklung zu verzeichnen ist. Zwischen 2200 und 2600 Sekunden Versuchszeit steigt diese wieder an. Anschließend nimmt die Gasproduktion kontinuierlich ab, bis die Reaktion vollständig zum Erliegen kommt. Im Gegensatz dazu ist die Kondensatbildungsrate nach der Einlaufzeit maximal und nimmt daraufhin stark ab. Das Maximum ist nach 1300 Sekunden erreicht, wobei zu diesem Zeitpunkt deutlich größere Mengen flüssiger als gasförmiger Produkte entstehen. Der sprunghafte Anstieg der entstehenden Kondensatmenge ist über den Versuchsaufbau erklärbar. Während das entstehende Gas nach dem Verlassen des Reaktors ungehindert das Überleitungsrohr und die Kühlwendel passiert, müssen die Kondensate diese Einbauten erst benetzen, bevor es sich im Kondensatrohr sammeln kann. Das dafür notwendige Kondensatvolumen muss sich erst bilden, womit der Kondensatstrom, besonders während der Aufschmelzphase nur ungenau bestimmt werden kann. Nach Abbruch der Reaktion wurde dieses Volumen miterfasst. Während die Gasbildungsrate ihr Maximum durchläuft ist im Durchschnitt eine leichte Reduzierung der entstehenden Kondensatmenge zu verzeichnen. Im weiteren Reaktionsverlauf reduziert sich die Kondensatbildungsrate bis zum Reaktionsabbruch sehr stark.

Der Reaktionsverlauf kann dabei in vier Phasen eingeteilt werden:

1.) Benetzungsphase:

Zu Beginn der Reaktion wird das Substrat langsam aufgeschmolzen und kann den vorliegenden Katalysator zunehmend benetzen. Dies resultiert in steigenden Produktbildungsraten. Dabei sind die Kristallite noch nicht vollständig vom Substrat umschlossen, die Reaktion verläuft anfänglich nur mit geringer Filmdiffusionslimitierung, wobei die Produkte relativ ungehindert aus dem Reaktor austreten können. Die Produktbildungsrate wird durch den Mangel an flüssigem Substrat limitiert.

2.) Depolymerisationsphase in der Flüssigkeit:

Nach vollständiger Aufschmelzung des Polyethylens läuft die Reaktion im flüssigen Substrat ab, wodurch die Oberflächenreaktion die Produktbildung bestimmt. Die primären Reaktionsprodukte können in die Katalysatorporen eindringen und dort weiterreagieren. Die primären und sekundären Reaktionsprodukte müssen den Katalysator über den relativ dicken Film aus Substrat verlassen. Während dieses

Prozesses ist es möglich, dass weitere Reaktionen im Substrat zwischen den ersten Produkten ablaufen. Niedermolekulare Produkte können wieder zu langkettigeren Verbindungen repolymerisieren, welche nach Verlassen der Schmelze über den Inertgasstrom aus dem Reaktor ausgetragen werden. Das führt zu höherer Ausbeute an flüssigen Produkten. Mit zunehmender Reaktionszeit nimmt die Filmdicke um die Kristallite ab. Somit verringert sich der Widerstand der Filmdiffusion, wodurch zunehmend mehr Reaktionsprodukte den Reaktor verlassen können ohne weitere Reaktionen in der Schmelze zu durchlaufen.

3.) Depolymerisation in Gas und Flüssigphase:

Nimmt die Schmelze soweit ab, dass sie den Katalysator nichtmehr vollständig belegen kann, dann können Oligomere aus der Gasphase am Katalysator reabsorbieren und weiter gespalten werden. Zusätzlich führt es dazu, dass der Anteil der besonders flüchtigen kurzkettigen Reaktionsprodukte, welche sich im Katalysator bilden leichter die Flüssigphase verlassen können. Dadurch steigt der Gasanteil gegen Ende der Reaktion.

4.) Depolymerisationsende:

Nach ausreichend langer Reaktionszeit ist die flüssige Substratphase aus geschmolzenem Polyethylen komplett verbraucht. Im Reaktor befinden sich größtenteils Verbindungen mittlerer Kettenlänge, die weiter gecrackt werden können und adsorbierte Produkte aus der katalytischen Reaktion sowie Koks. Es findet ein Übergang von Flüssigphasenreaktion zur Gasphasenreaktion statt. Ausreichend flüchtige Verbindungen, welche das Porensystem des Katalysators verlassen haben, werden sofort über den Inertgasstrom ausgetragen, wodurch der Gasanteil nochmals steigt. Die Weiterreaktion von sekundären Produkten im Katalysator in tertiären Reaktionen nimmt an Bedeutung zu. Mit fortschreitender Reaktionszeit reduziert sich die zur Verfügung stehende Substratmenge woraufhin der Katalysator immer weniger mit ausreichend Edukten versorgt wird. Der Produktstrom nimmt ab, bis die Reaktion aufgrund von Substratmangel komplett zum Erliegen kommt. Im Reaktor bleibt nur noch Koks, Teer und Katalysator übrig.

Abbildung 32 zeigt die Ausbeuten an Gasen und Kondensaten, welche durch den Einsatz der MFI-Katalysatoren in den Versuchen im Drehrohrreaktor entstanden. Die generell hohen Gasanteile sind dabei auffällig.

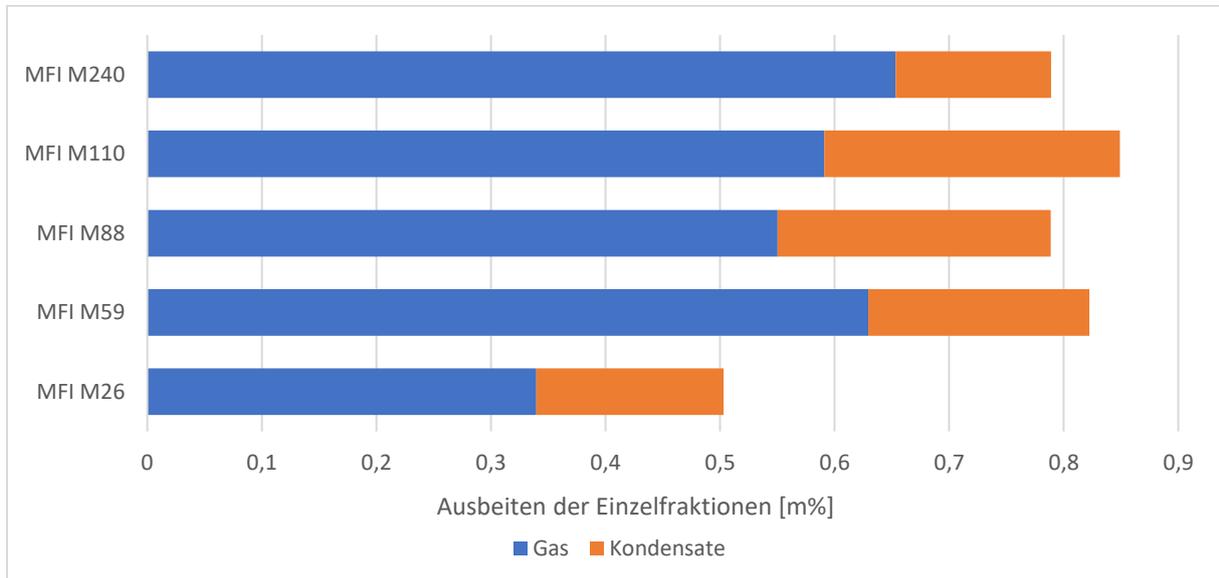


Abbildung 32: Ausbeuten an Gasen und Kondensaten, erzielt durch Einsatz verschiedener MFI Katalysatoren im Drehrohrreaktor bei 390°C; Messung durchgeführt, bis der Gasstrom zum Erliegen kam; Rest: Teer und Koks

Die Gesamtausbeute liegt für die MFI-Katalysatoren zwischen 68 bis 75%. MFI M26 bildet die einzige Ausnahme, bei dem Versuch mit diesem Katalysator konnte nur rund 50 % Ausbeute erzielt werden, was sich durch den Einfluss der Verkokung des Katalysators erklären lässt. Der Katalysator ist vor Erreichen der Gasphasenreaktion zu stark vergiftet, ein Großteil des Substrates kann nicht umgesetzt werden. Dies spiegelt sich auch im Gasanteil bei diesem Katalysator wieder, der auch im Verhältnis zur Gesamtproduktmenge geringer ausfällt, als bei den anderen Katalysatoren.

Die entstehende Gasmenge ist bei MFI M240 am größten, gefolgt von MFI M59, bei dem fast die gleiche Gasausbeute erreicht wird. Durch den Einsatz von MFI M110 werden nur noch 60 % der Eduktmasse in gasförmige Produkte umgesetzt und für MFI M88 beträgt die Gasausbeute circa 55 %.

In Abbildung 33 sind die Produktspektren der Kondensate aus den Versuchen an den MFI-Katalysatoren im Drehrohrreaktor miteinander verglichen. Die Zusammensetzung der Gasphase konnte in diese Abbildung nicht mit einfließen. Aufgrund der Verdünnung der Gasphase mit dem Inertgasstrom war deren Analyse im Gaschromatographen mittels des verwendeten Wärmeleitfähigkeitsdetektor wegen dessen geringer Empfindlichkeit nicht möglich.

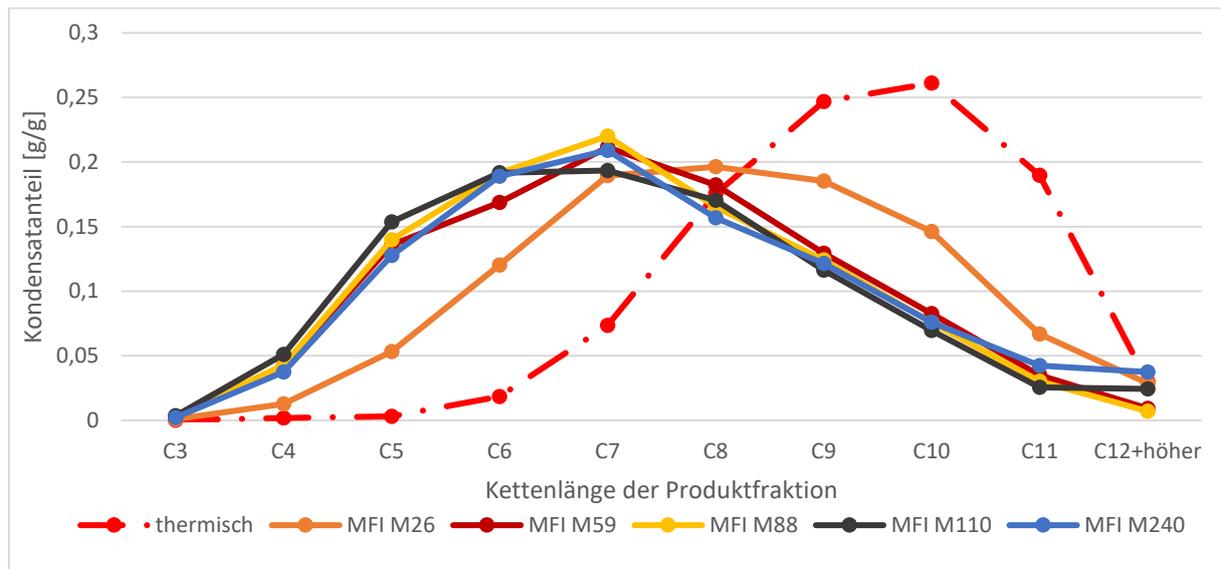


Abbildung 33: Vergleich der Produktzusammensetzung aus den Versuchen an den MFI-Katalysatoren im Drehrohrreaktor bei 390°C

Die Thermische Reaktion bringt hauptsächlich Verbindungen mit Kettenlängen von acht bis elf Kohlenstoffatomen hervor. Die Produktverteilung ähnelt dabei einer Glockenkurve, wobei das Maximum bei Produkten mit zehn Kohlenstoffatomen liegt, die C3- bis C5-Fractionen fallen vernachlässigbar gering aus.

In den Kondensaten aus den katalytischen Reaktionen finden sich im Vergleich zur thermischen Reaktion große Mengen an kurzkettigen Produkten, wobei auch in diesem Fall die C3-Fractionen nur sehr klein ausfallen. Mit zunehmender Kettenlänge steigt auch der Anteil der Verbindungen im Kondensat stark an. Die Hauptfraktionen haben Kohlenstoffanteile von sechs bis sieben Kohlenstoffatomen. Die Menge langkettiger Verbindungen nimmt annähernd linear ab. Eine Ausnahme bildet das Produktspektrum von MFI M26. Dessen Produktverteilung ist im Vergleich zu denen der anderen MFI-Katalysatoren zu der Verteilung des thermischen Crackens verschoben. Aufgrund der untergeordneten Bedeutung der Gasphasenreaktion bei diesem Katalysator ist dessen Ausstoß an kurzkettigen Verbindungen vermindert.

In Abbildung 34 sind die Zusammensetzungen der Kondensate, welche bei den Versuchen an den MFI-Katalysatoren im Drehrohrreaktor erhalten wurden, im Hinblick auf Aromatengehalt, Verzweigtheitsgrad und Olefingehalt aufgeschlüsselt. Bei allen Katalysatoren nimmt im Vergleich zur thermischen Prozessführung der Anteil an isomeren Produkten und Aromaten analog zu den Ergebnissen aus dem Hochdruckreaktor stark zu.

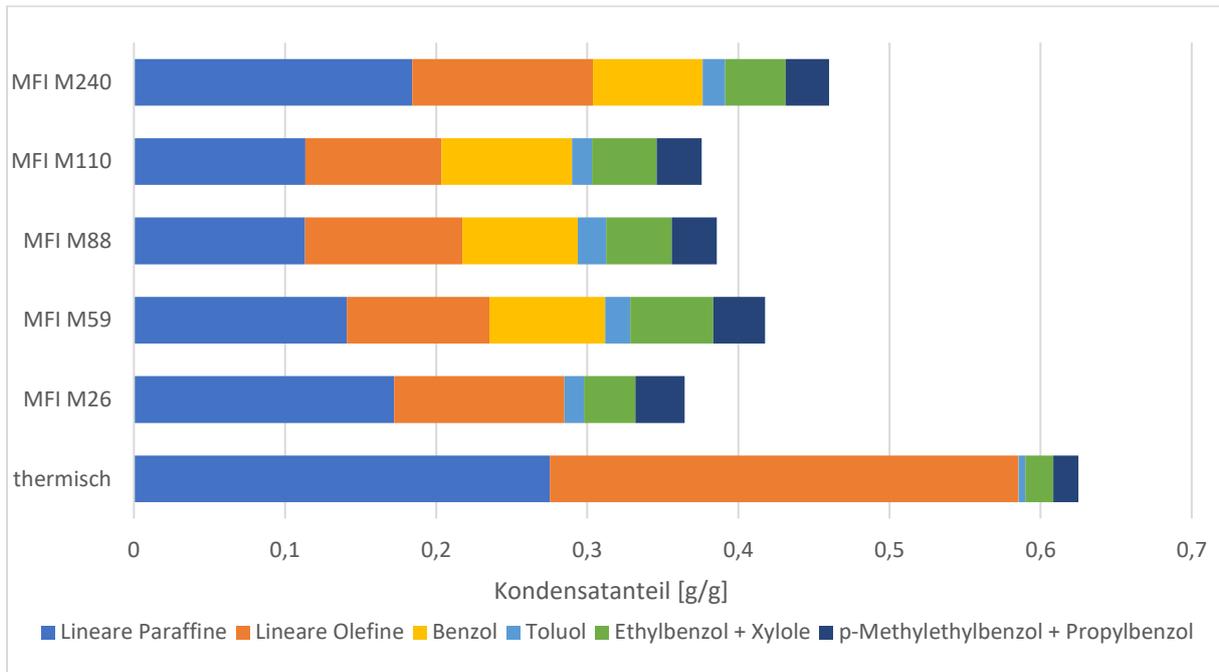


Abbildung 34: Aromatengehalt, Verzweigtheitsgrad und Olefingehalt der Kondensate aus den Versuchen an MFI-Katalysatoren bei 390°C im Drehrohrreaktor (Rest: verzweigte Olefine und Paraffine)

Im Fall der thermischen Reaktion entstehen lediglich 4% Aromate (wobei der Gehalt an Benzol vernachlässigbar gering ist) und 37% verzweigte Verbindungen. Durch den Einsatz von MFI-Katalysatoren steigt der Aromatengehalt auf 15 bis 18%. Der Benzolanteil beträgt dabei circa 7%. Eine Ausnahme bildet dabei MFI M26, bei diesem entstehen lediglich 7,5% aromatische Verbindungen, wobei der Benzolanteil sehr gering ausfällt. Offensichtlich wird Benzol hauptsächlich in der Gasphasenreaktion gebildet, welche bei diesem Versuch eine untergeordnete Rolle gespielt hat. Verzweigte Verbindungen werden zu 54 bis 64% gebildet. Die geringste Ausbeute an hochoktanischen Produkten liefert dabei MFI M240.

4.2.2. Versuche an Kugelkatalysatoren des Strukturtyps MFI im Drehrohrreaktor

Für eine wirtschaftlich sinnvolle Prozessführung ist es notwendig den Katalysator im Anschluss an die Reaktion abtrennen zu können, damit dieser nach einer Regeneration wiederverwendet werden kann. Pulverförmige Katalysatoren sind für eine solche Anwendung ungeeignet. Eine Immobilisierung der Kristallite auf Trägermaterial oder durch Bildung von makroskopischen Agglomeraten bietet sich für diesen Verwendungszweck an. Im Zuge dieser Arbeit erfolgten Untersuchungen an MFI-Katalysatoren im Drehrohrreaktor, welche auf Trägerkugeln aufkristallisiert (Index a) oder mittels Bindematerial (Index g) auf diesen aufgebracht wurden. Weiterhin wurden MFI-Katalysatoren verwendet, welche mittels Binder zu Vollkörperkugeln (Index v) geformt wurden. Für alle Katalysatoren wurden Versuche bei einem Katalysator zu Polyethylenverhältnis von 1/100 bei 390°C durchgeführt. An den Vollkörperkatalysatoren erfolgten weiterhin Versuche bei einem Katalysatoranteil von 10% bei 390°C und 500°C.

In Abbildung 35 sind die zeitlichen Verläufe der Ausbeuten der Kugelkatalysatoren miteinander und mit denen der Pulverkatalysatoren gleichen Moduls verglichen.

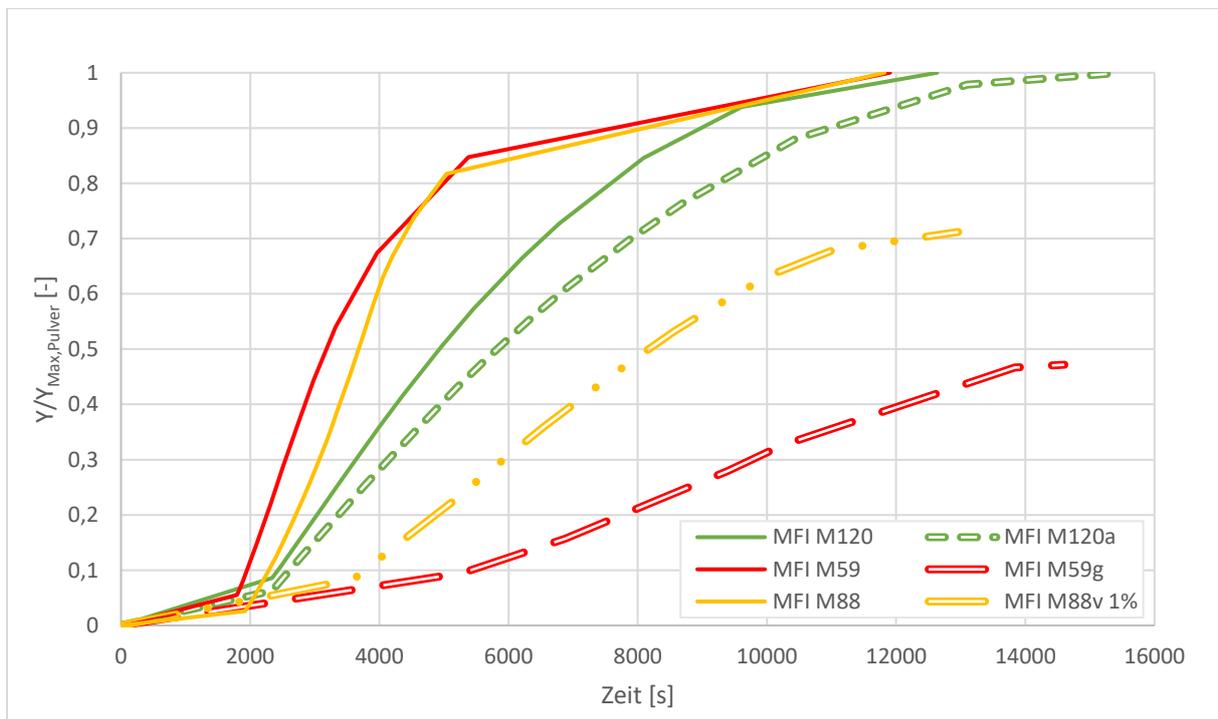


Abbildung 35: Vergleich der Ausbeuten verschiedener MFI-Kugelkatalysatoren (aufkristallisiert a, gecoatet g, Vollkörper v) mit den Ausbeuten von Pulverkatalysatoren des gleichen Moduls im Drehrohrreaktor bei 390°C und 1% Katalysatoreinsatz

Die Auftragung zeigt die Resultate aus den Versuchen bei einem Katalysator zu Eduktverhältnis von 1:100 bei einer Prozesstemperatur von 390°C. Für eine bessere Vergleichbarkeit erfolgte eine Normierung auf die maximale Produktmenge der Pulverkatalysatoren.

Durch den Einsatz des aufkristallisierten MFI M120a Katalysators konnte eine identische Produktmenge wie bei seinem pulverförmigen Pendant erhalten werden. Lediglich die notwendige Prozesszeit bis zum Reaktionsabbruch war höher. Da der Katalysator ohne Hilfsstoffe auf dem Trägermaterial aufgebracht ist, sind dessen Poren nicht durch Fremdstoffe blockiert. Die Edukte können ungehindert an die Katalysatoroberfläche und in dessen Innere gelangen. Dort reagieren sie wie am Pulverkatalysator ab. Die Immobilisierung auf dem Träger scheint zu einer geringen Beeinträchtigung der Reaktion durch längere Diffusionswege zu führen, da die Kristallite nicht völlig ungehindert von allen Seiten erreichbar sind.

Im Versuch an dem Schalenkatalysator MFI M59g konnte im Vergleich zum Pulverkatalysator MFI M59 nur 47% der Produktmenge erhalten werden. Auch die Zeit bis der Gasstrom zum Erliegen kam war um circa 20% erhöht. In der verhältnismäßig dicken Katalysatorschicht auf den Trägerkugeln sind Diffusionstransportlimitierungen wahrscheinlich und aufgrund des daraus resultierenden längeren Aufenthaltes der Produkte am Kristallit werden Verkokungsprozesse begünstigt. Es ist weiterhin naheliegend, dass durch den Binder Teile der Kristallitoberfläche und der Poren blockiert werden. Somit können bis zur vollständigen Deaktivierung nur wesentlich geringere Produktmengen den Reaktor verlassen.

Durch den Einsatz des Vollkörperkatalysators MFI M88v wurden 71% des Umsatzes vom MFI M88 erzielt. Die Reaktionszeit bis zur Katalysatordeaktivierung wurde nur unwesentlich erhöht. Im Vergleich mit dem Schalenkatalysator MFI M59g wären geringere Ausbeuten zu erwarten gewesen, da in diesem Fall wesentlich dickere Katalysatorschichten vorlagen. Der Transportweg bis ins Zentrum der Katalysatorkugeln ist somit erheblich länger. Vermutlich wurden für die Herstellung der Kugelkatalysatoren unterschiedliche Bindermaterialien oder -mengen verwendet, wodurch sich beim MFI M59g eine weniger poröse Packung um die Trägerkugeln ergeben. Damit würden Transportwiderstände wachsen. Weiterhin reduziert sich die aktive Oberfläche und die Zugänglichkeit für Edukte ins Katalysatorinnere. Somit können dessen schlechtere Eigenschaften erklärt werden.

Analog zu Abbildung 35 wurden in Abbildung 36 die Ausbeuten von MFI M88v bezogen auf die von MFI M88 bei 390°C und einem Prozent Katalysatoreinsatz dargestellt. Für diese Versuche wurde die Katalysatormenge und die Prozessstemperatur variiert.

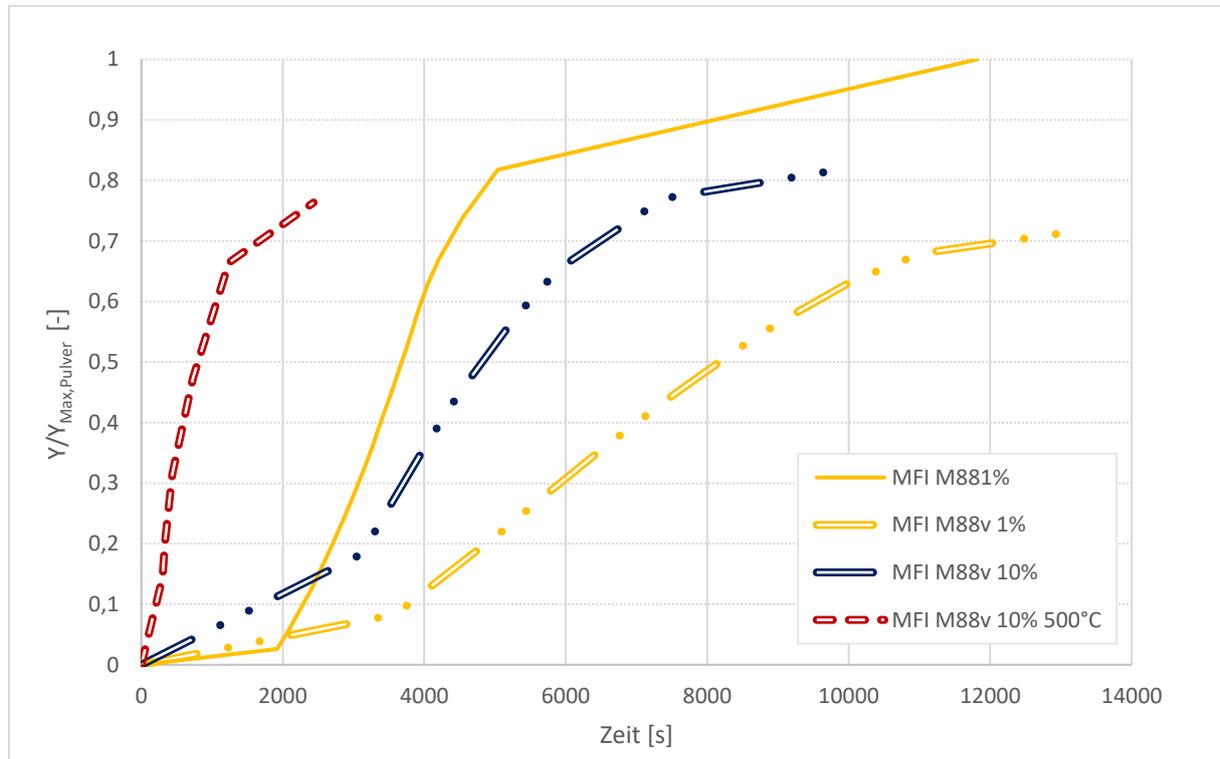


Abbildung 36: Relative Ausbeuten von MFI M88v bezogen auf MFI M88 bei verschiedenen Katalysator- zu Eduktverhältnissen und Prozessbedingungen (390°C, wenn nicht anders angegeben)

Durch die Erhöhung des Massenanteils von MFI M88v auf 10% kann die Ausbeute gegenüber dem Versuch mit nur einem m% bei 10000 Sekunden um 10% gesteigert werden. Weiterhin verkürzt sich die Reaktionszeit auf 84% im Vergleich zur Reaktion mit dem Pulverkatalysator. Wird der Prozess bei 500°C und 10% Katalysatoreinsatz durchgeführt, so reduziert sich die Reaktionszeit weiter um 75%. Allerdings werden im Vergleich zur Reaktion am Pulverkatalysator nur noch 76% Ausbeute erzielt. Eine Einlaufphase ist nichtmehr erkennbar. Im Anschluss an diesen Versuch wurden feste, wachsartige Verbindungen aus der Kondensatleitung vom Reaktor zur Kühlfalle entfernt. Diese konnten nicht als Produkte erfasst werden, was sich in einer Verminderung der Ausbeute bemerkbar macht. Durch die hohen Prozessstemperaturen gewinnt die thermische Reaktion an Bedeutung. Diese versorgt zunächst den Katalysator mit Substrat. Die Oberflächenreaktion ist somit nichtmehr der geschwindigkeitsbestimmende Schritt, wodurch sich die gesteigerte Reaktionsgeschwindigkeit ergibt.

Abbildung 37 vergleicht die Gas- und Kondensatanteile der Gesamtproduktmenge der verschiedenen Kugelkatalysatoren mit denen der Pulverkatalysatoren gleichen Moduls. Es ist ersichtlich, dass sich durch die Fixierung der Katalysatoren auf einem Träger oder durch die Agglomeration zu Vollkörperkugeln nicht signifikant ändert.

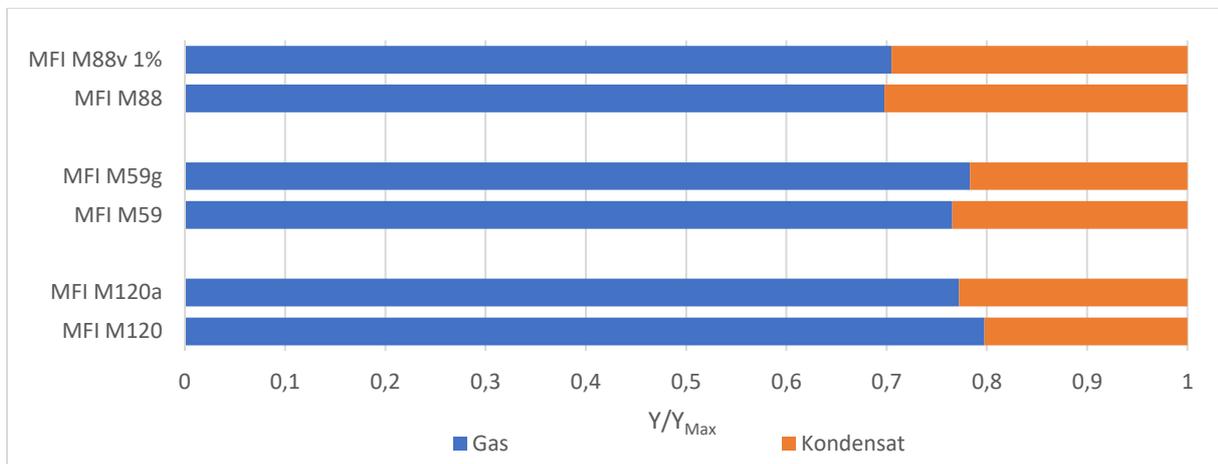


Abbildung 37: Vergleich der Gas- und Kondensatanteile an der Gesamtproduktmenge verschiedener Kugelkatalysatoren (aufkristallisiert a, gecoatet g, Vollkörper v) im Drehrohrreaktor bei 390°C

Abbildung 38 vergleicht die Gas- und Kondensatanteile an der Gesamtproduktmenge der Versuche an dem Vollkörperkatalysator MFI M88v bei unterschiedlichen Katalysator- zu Polyethylenverhältnissen und Prozesstemperaturen. Das Verhältnis von Gasen zu flüssigen Produkten wird weder durch die Katalysatorform noch durch dessen Menge erheblich beeinflusst. Durch eine Veränderung der Reaktionstemperatur nimmt der Gasanteil um 10% ab. Dies ist auf den gesteigerten Einfluss der thermischen Crackreaktion zurückzuführen, welche bei 390°C keinen wesentlichen Beitrag an der Produktbildung leistet.

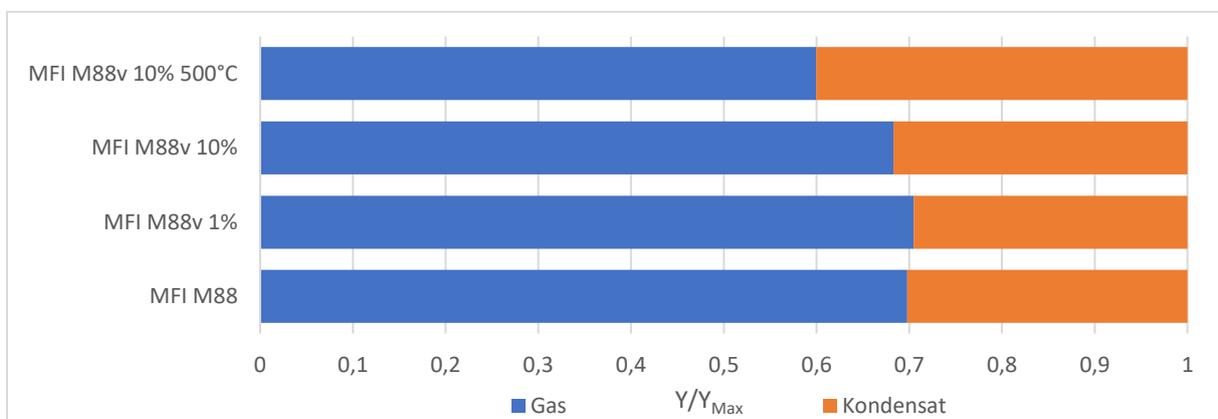


Abbildung 38: Vergleich der Gas- und Kondensatanteile von MFI M88v mit MFI M88 bei verschiedenen Katalysator- zu Eduktverhältnissen und Prozessbedingungen (390°C, wenn nicht anders angegeben)

In Abbildung 39 wurden die Fraktionen der Kondensate aus den Versuchen an den verschiedenen Kugelkatalysatoren bei 390°C dividiert durch die Fraktionsanteile der zugehörigen Pulverkatalysatoren dargestellt.

Für den aufkristallisierten MFI M120a ergeben sich keine wesentlichen Unterschiede zum pulverförmigen MFI M120. Die C4 bis C6 und die sehr langkettigen Fraktionen werden zugunsten der C9 bis C11 Fraktionen in etwas geringeren Mengen gebildet. Die restlichen Fraktionen werden in weitestgehend unveränderten Mengen gebildet.

Durch den Einsatz des Vollkörperkatalysators MFI M88v verringert sich der Massenanteil der Verbindungen bestehend aus sieben oder weniger Kohlenstoffatomen. Im Gegenzug werden langerkettigeren Fraktionen verstärkt gebildet. Die relative Abweichung vom Produktspektrum vom MFI M88 ähnelt dabei dem Verlauf einer Sinusfunktion. Gleiches gilt für den Schalenkatalysator MFI M59g. Allerdings ist in diesem Fall die Abweichung noch stärker ausgeprägt als beim Vollkörperkatalysator. Nur die C8- und die C11-Fraktion werden etwas weniger stark beeinflusst.

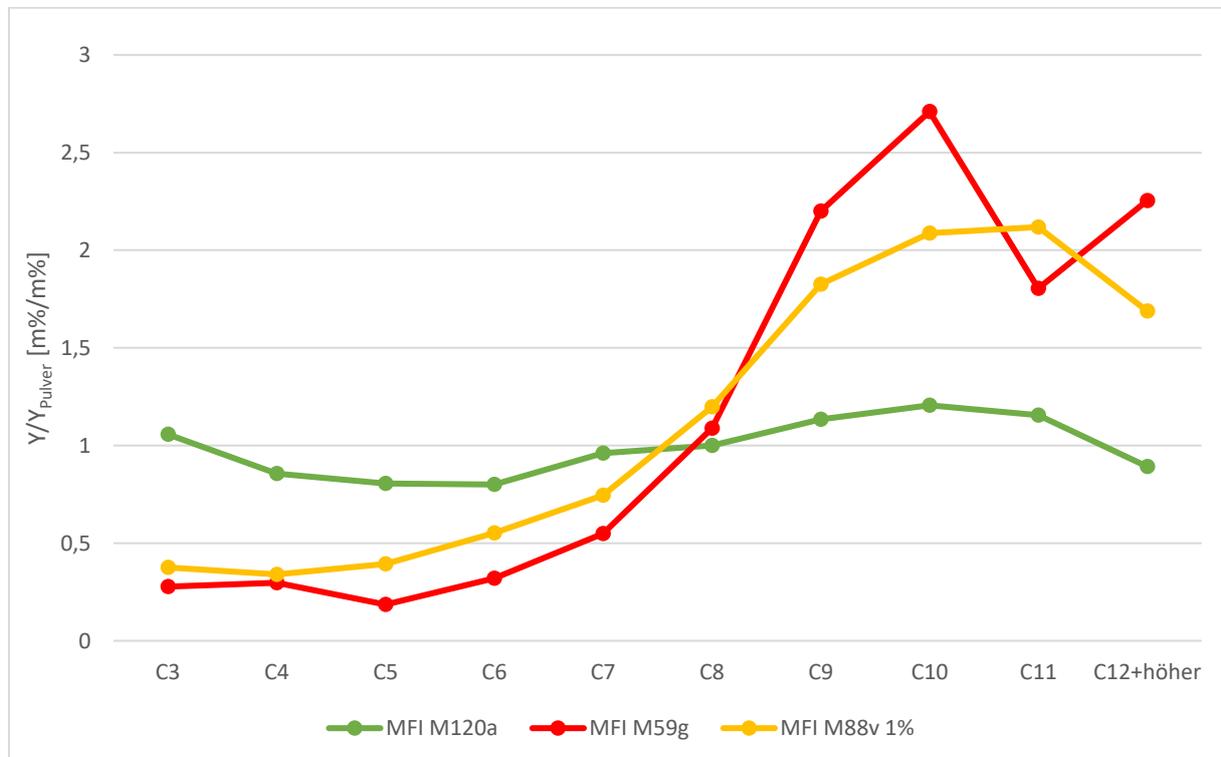


Abbildung 39: Produktfraktionen der Kondensate der Kugelkatalysatoren (aufkristallisiert a, gecoatet g, Vollkörper v) im Verhältnis zu denen der Pulverkatalysatoren bei 390°C im Drehrohrreaktor

Analog zu Abbildung 39 wurden die Produktfraktionen von MFI M88v aus Versuchen mit unterschiedlichen Prozessbedingungen relativ zu den Produktfraktionen von MFI M88 bei 390°C in Abbildung 40 dargestellt.

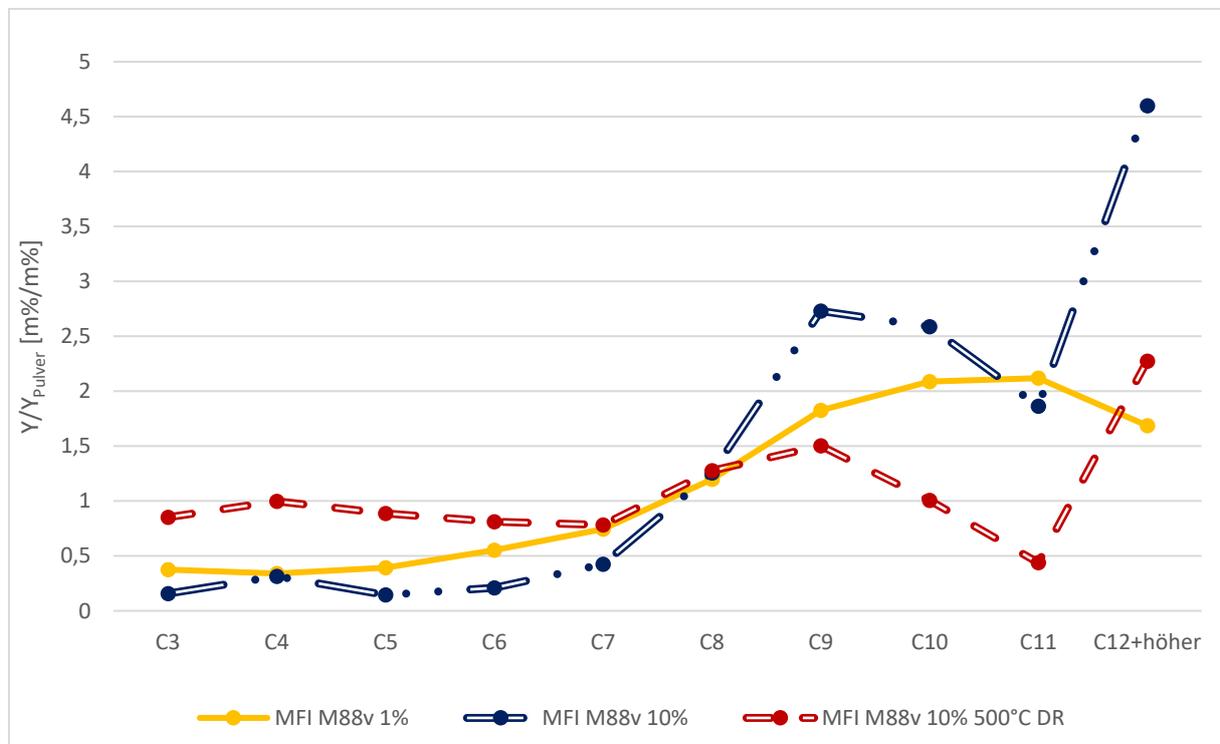


Abbildung 40: Produktfraktionen der Kondensate des Vollkörperkatalysators MFI M88v bei verschiedenen Prozessbedingungen im Verhältnis zu denen von MFI M88 bei 390°C

Durch die Erhöhung des Katalysatoranteils verkleinert sich der Anteil von Verbindungen mit sieben oder weniger Kohlenstoffatomen. Die C9- und C10-Fraktion und besonders Produkte mit 12 oder mehr Kohlenstoffatomen werden verhältnismäßig in deutlich größeren Mengen gebildet.

Durch eine Erhöhung der Prozesstemperatur auf 500°C verringert sich der relative Unterschied zur Prozessführung bei 390°C mit dem Pulverkatalysator. Verbindungen mit sieben oder weniger Kohlenstoffatomen werden in nur unwesentlich geringeren Anteilen als beim MFI M88 gebildet. Eine große Verminderung ist für die C11-Fraktion zu vermerken, während C9- und C12-Verbindungen in größeren Mengen gebildet werden, allerdings fällt der relative Unterschied zum Pulverkatalysator wesentlich geringer aus, als dies bei der Prozessführung bei 390°C und 10% Katalysatoreinsatz der Fall ist.

In Abbildung 41 wurden die Kondensate aus den Versuchen an den verschiedenen Kugelskatalysatoren auf ihren Aromatengehalt und den Anteil an linearen Paraffinen und Olefinen untersucht.

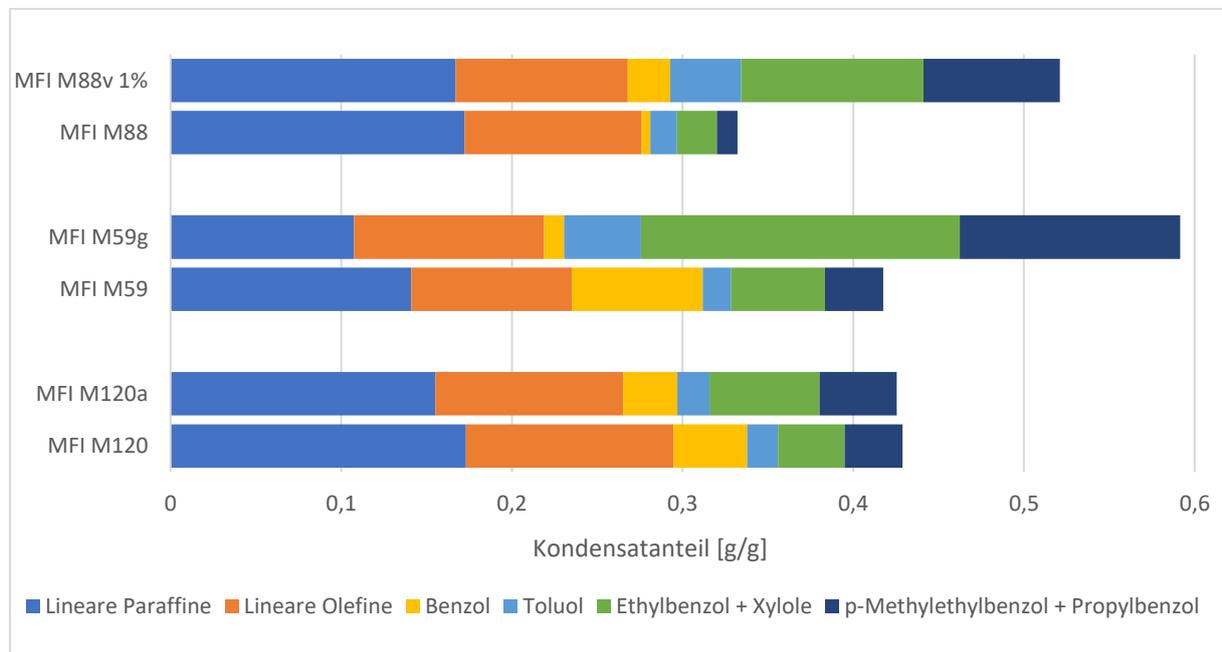


Abbildung 41: Aromatengehalt und Anteil linearer Paraffine und Olefine aus den Reaktionen an verschiedenen Kugelskatalysatoren (aufkristallisiert a, gecoatet g, Vollkörper v) bei 390°C (Rest: verzweigte Olefine und Paraffine)

Im Fall des aufkristallisierten Katalysators MFI M120a entstehen annähernd gleichviele verzweigte Verbindungen wie beim Pulverkatalysator. Allerdings nimmt der Anteil linearer Verbindungen zu Gunsten des Aromatengehaltes leicht ab. Besonders Xylole und p-Methylethylbenzole werden vermehrt gebildet und der Benzolgehalt reduziert sich leicht. Durch den Einsatz von MFI M59g und MFI M88v verringern sich die Fraktionen der verzweigten Alkane und Alkene sehr stark. Im Gegenzug entstehen große Mengen, hauptsächlich mehrfachsubstituierter Aromate. Bei dem Schalenkatalysator MFI M59g ist dieser Effekt besonders stark ausgeprägt. Als Folge, der durch lange Diffusionswege auftretenden Transportwiderstände in den Kugelskatalysatoren, verbleiben Zwischenprodukte ausreichend lange im Katalysator, um zu komplexeren Verbindungen weiterreagieren zu können. Zusätzlich behindern die Bindematerialien den Stofftransport. Neben dem hohen Aromatengehalt wird dadurch auch die Verkokung des Katalysators begünstigt. Dies erklärt die verminderten Ausbeuten, welche in Abbildung 35 erkennbar sind.

Der Einfluss der Katalysatormenge und der Prozessstemperatur auf die Kondensatzusammensetzung hinsichtlich des Anteils an Aromaten und linearer Paraffine und Olefine ist in Abbildung 42 dargestellt.

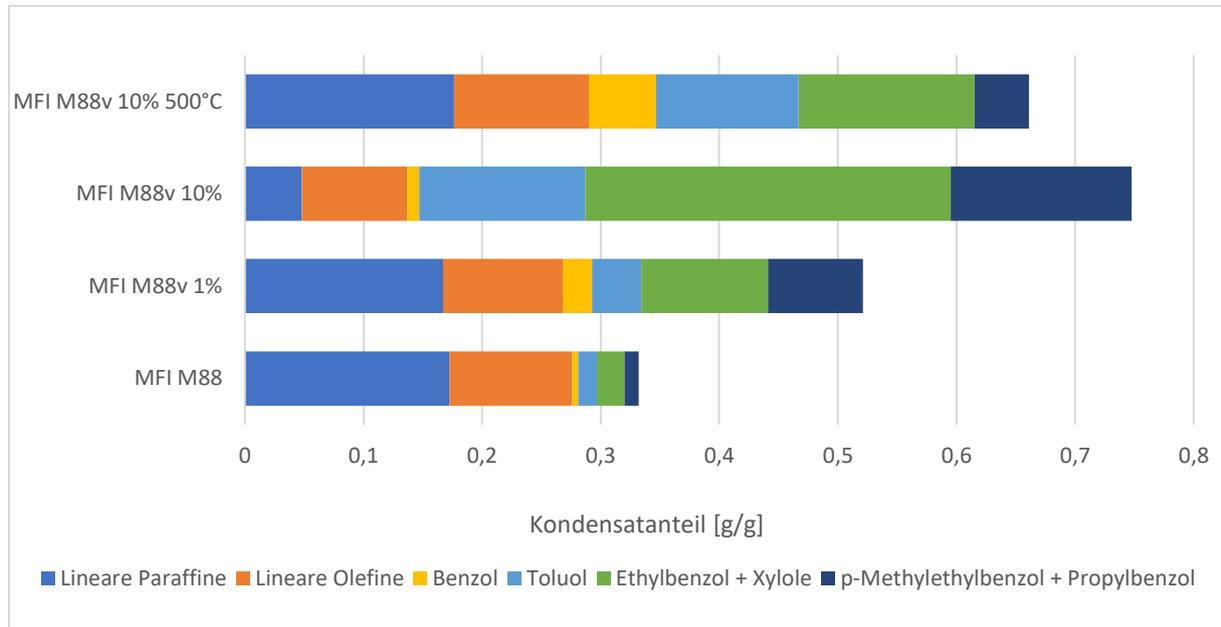


Abbildung 42: Aromatengehalt und Anteil linearer Paraffine und Olefine aus den Versuchen an MFI M88v bei verschiedenen Prozessbedingungen (Rest: verzweigte Olefine und Paraffine)

Durch die Erhöhung der Menge an Vollkörperkatalysatoren auf 10% nimmt der Aromatenanteil im Kondensat von 25 auf 61% zu. Zu 14% wird Toluol gebildet und 46% der flüssigen Produkte sind höhersubstituierte Aromate. Im Gegenzug befinden sich im Produkt wesentlich weniger verzweigte Alkane und Alkene, sowie lineare Paraffine. Bei höheren Prozessstemperaturen von 500°C und einem Katalysatoranteil von 10% ist der Anteil linearer Verbindungen mit dem aus den Versuchen bei 390°C und einem Prozent Katalysatoreinsatz vergleichbar. Es entstehen 37% aromatische Verbindungen. Durch die hohe Reaktortemperatur können auch schwerflüchtige Substanzen das Reaktionsgemisch schnell verlassen. Es resultieren geringere Verweilzeiten der primären Produkte am Katalysator. Somit werden Reaktionen, welche komplexere Verbindungen hervorbringen benachteiligt.

4.3. Vergleich der Reaktoren

Im Folgenden soll ein Vergleich zwischen den beiden untersuchten Reaktortypen gezogen werden. Dazu werden die Versuche an MFI M240 herangezogen, da nur bei diesem Daten bei exakt identischen Prozesstemperaturen von 390°C vorliegen.

Aus den Messwerten konnten für beide Versuche Reaktionsgeschwindigkeiten ermittelt werden. Um eine Vergleichbarkeit zu gewährleisten wurde für den Versuch am Drehrohrreaktor die Reaktionsgeschwindigkeit aus der Phase, in welcher die Reaktion in der Flüssigphase abließ gemittelt. Für den Versuch im Hochdruckreaktor konnte die Reaktionsgeschwindigkeit direkt berechnet werden. In Tabelle 2 sind die ermittelten Werte miteinander verglichen.

$r_{\text{Drehrohr}} [\text{g/g*s}]$	$r_{\text{HDR}} [\text{g/g*s}]$	$r_{\text{Drehrohr}}/r_{\text{HDR}}$
0,014	0,002	7,0

Tabelle 2: Vergleich der Reaktionsgeschwindigkeiten von MFI M240 im Drehrohrreaktor und im Hochdruckreaktor

Es ergibt sich eine um den Faktor 7 höhere Reaktionsgeschwindigkeit im Drehrohrreaktor gegenüber dem Hochdruckreaktor bei gleichem Reaktionsregime. Im Rührkesselreaktor müssen die Reaktionsprodukte den kompletten Weg durch die Schmelze passieren, um in den Produktstrom zu gelangen. Während dieses Prozesses ist es sehr wahrscheinlich, dass die Produkte in sekundären Reaktionen mit Radikalen oder am Katalysator weiterreagieren. In Folge dessen wird der Produktausstoß verringert. Im Gegensatz dazu ist der flüssige Film, welcher im Drehrohrreaktor passiert werden muss erheblich dünner. Nebenreaktionen laufen in deutlich geringerem Umfang ab. Weiterhin kann angenommen werden, dass im Hochdruckreaktor aufgrund der geringen Rührerdrehzahl ein Temperaturgradient innerhalb der Schmelze entsteht. Die Wärmeleitung ist innerhalb des Kunststoffes gering. Wahrscheinlich ist innerhalb eines dünnen Films an der Reaktorwand die Temperatur wesentlich höher, als sie über den Versuchsaufbau bestimmt werden kann. Somit läuft die Reaktion hauptsächlich in den Schichten an den Reaktorwänden bei höheren Temperaturen als gemessen ab. Allerdings befindet sich ein Großteil der Schmelze und somit auch des Katalysators in kälteren Zonen des Reaktors, wodurch die aktive Katalysatormasse herabgesetzt wird. Die Temperaturmessung erfolgte in Nähe zur Reaktorwand.

In Abbildung 43 sind die Anteile der Gasfraktion an der Gesamtausbeute aus den Versuchen an MFI M240 in den beiden Reaktoren dargestellt. Im Drehrohrreaktor werden mehr als vierfach so viel gasförmige Produkte gewonnen, wie dies im Hochdruckreaktor der Fall ist. Die Ursache dafür ist wieder darin zu finden, dass die Produkte im Hochdruckreaktor einen langen Weg durch die Schmelze zurücklegen müssen und währenddessen mit anderen kurzkettigen Verbindungen Reaktionen eingehen können. Im Drehrohrreaktor ist der Austrag flüchtiger Verbindungen zusätzlich begünstigt, da durch die Spülung mittels Stickstoff deren Partialdruck in der Gasphase verringert und somit deren Entfernung aus dem Reaktor erleichtert wird.

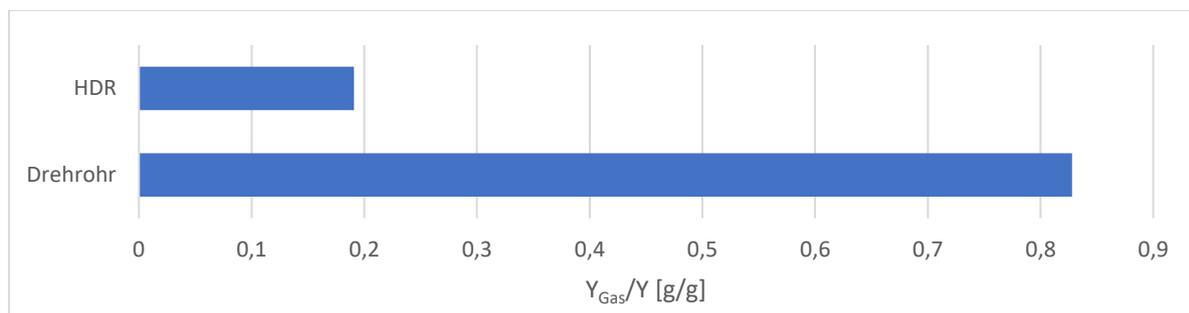


Abbildung 43: Vergleich der Gasanteile aus den Versuchen an MFI M240 im Drehrohrreaktor und im Hochdruckreaktor bei 390°C

Um die Verteilung der Bestandteile der Produktspektren miteinander vergleichen zu können, wurde angenommen, dass die Gasphase, welche aus den Versuchen im Drehrohrreaktor erhalten wurde, die gleiche Zusammensetzung wie jene aus dem Hochdruckreaktor aufwies, da sie aufgrund der starken Verdünnung mittels Inertgases nicht analysiert werden konnte. Die Gaszusammensetzung wurde entsprechend der Fraktionsanteile zu dem Spektrum des Kondensates addiert. In Abbildung 44 sind die so erhaltenen Produktspektren von MFI M240 dargestellt. Im Hochdruckreaktor entstehen C5-Verbindungen als Hauptfraktion. Länger- und kurzkettigere Moleküle werden, je mehr sie sich von der Hauptfraktion unterscheiden, in immer geringerem Ausmaß gebildet. Die Reaktion im Drehrohrreaktor liefert hauptsächlich C4- und C3-Verbindungen zu 40 und 34%. Pentane und Pentene werden noch zu fast 10% gebildet. Alle weiteren Fraktionen tragen nur noch 3% oder weniger zur Gesamtausbeute bei.

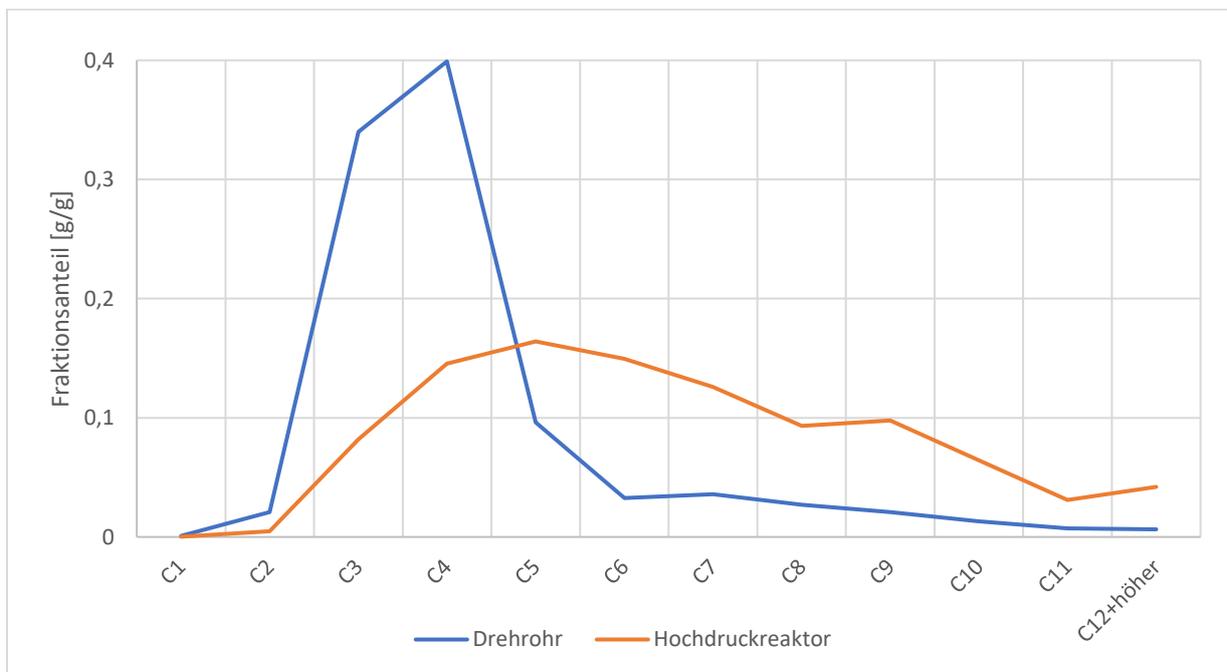


Abbildung 44: Vergleich der Produktspektren aus den Versuchen an MFI M240 in den beiden Reaktoren bei 390°C

Abbildung 45 vergleicht den Aromatengehalt, sowie die Anteile an linearen Paraffinen und Olefinen der Kondensate aus den Reaktionen von Polyethylen mit MFI M240 in den beiden Reaktoren.

Im Hochdruckreaktor entstehen im Kondensat etwas größere Mengen verzweigter Alkane und Alkene und deutlich höhere Anteile lineare Paraffine und Olefine als im Drehrohrreaktor. Allerdings werden circa 50% weniger Aromaten gebildet. Diese entstehen im Drehrohrreaktor größtenteils während der Gasphasenreaktion.

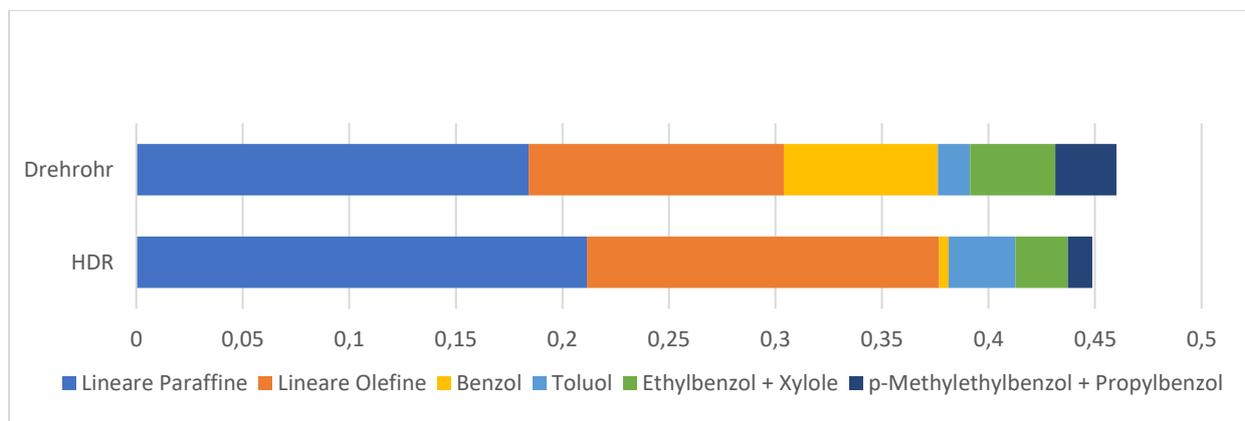


Abbildung 45: Vergleich der Aromatengehalte und der Anteile an linearen Paraffinen und Olefinen aus den Versuchen an MFI M240 in den beiden Reaktoren bei 390°C (Rest: verzweigte Olefine und Paraffine)

5. Fazit und Ausblick

Bei den Experimenten zur katalytischen Spaltung von Polyethylen konnte ein Einfluss des Katalysators sowohl im Drehrohrreaktor, als auch im Hochdruckreaktor nachgewiesen werden. Durch den Einsatz geeigneter Zeolithkatalysatoren kann im Vergleich zur thermischen Spaltung bei gleichen Produktmengen die Prozesstemperatur erheblich gesenkt werden. Im Extremfall konnte durch die Verwendung eines MFI-Katalysators bei gleichen Ausbeuten eine Temperaturverschiebung von 100°C beobachtet werden.

Die Steigerung der Produktivität hängt dabei nur zweitrangig vom Modul ab. Die Haupteinflussgröße stellt die Kristallitoberfläche dar. Diese beeinflusst auch das Produktspektrum. Je mehr äußere Oberfläche eingesetzt wurde, desto größer war die Gasausbeute. Somit kann bei der katalytischen Depolymerisation von Polyolefinen die Produktselektivität über die äußere Katalysatoroberfläche beeinflusst werden.

Der Reaktionsverlauf im Hochdruckreaktor verglichen mit den Vorgängen im Drehrohrreaktor ist in erster Instanz vergleichbar. Allerdings kann im Drehrohr ein vollständiger Stoffumsatz in kürzerer Zeit erreicht werden. Durch die Reaktion bis zum Koksrest im Drehrohrreaktor verändert sich mit zunehmender Reaktionszeit das Reaktionsregime. Die Gasphasenreaktion gegen Ende der Versuche beeinflusste das Produktspektrum stark. Es wurden auf diese Weise im Vergleich zum Hochdruckreaktor wesentlich höhere Gasausbeuten erzielt. Besonders im Hinblick auf die Wiederverwendung in der Kunststoffherstellung ist dies von Bedeutung.

Bei der Verwendung von Katalysatoren auf Trägermaterialien spielte die Zugänglichkeit der Kristallite eine entscheidende Rolle. Bei deren Einsatz für die katalytische Depolymerisation ist auf eine ausreichende Porosität des Katalysatorverbundes zu achten.

Durch die Erhöhung des Katalysatoranteils konnten Reaktionsgeschwindigkeit, Gasausbeute und Aromatengehalt gesteigert werden. Selbes gilt für die Erhöhung der Prozesstemperatur. Neben der schon Erwähnten Nutzung der Reaktionsprodukte zur Kunststoffherstellung ergibt sich dadurch die Perspektive zur Nutzung der katalytischen Spaltung von Polyolefinen als Quelle für weitere Basischemikalien.

Im Verlauf der Versuchsreihen konnte festgestellt werden, dass sich von den untersuchten Katalysatoren, die des Strukturtyps MFI am besten zur Depolymerisation von Polyethylen eignen. Der untersuchte Katalysator des Strukturtyps MTT besitzt durch sein eindimensionales

Porensystem zu geringe Kapazitäten, um die Makromoleküle effektiv umsetzen zu können. H-Y Katalysatoren scheinen zu rasch zu verkoken, um in den untersuchten Prozessen sinnvoll eingesetzt werden zu können.

Für weiterführende Experimente bieten sich Versuchsreihen mit sterisch anspruchsvolleren Polyolefinen wie Polyethylen an. Aufgrund des hohen PP-Anteils in den Kunststoffabfällen erscheint es lohnend, die Depolymerisation dieses Kunststoffs genauer zu untersuchen.

Der Verlauf der katalytischen Spaltung von Polyamiden besonders im Hinblick auf die Katalysatorvergiftung sollte ebenfalls Gegenstand von Untersuchungen sein.

Für die technische Umsetzung ist auch die kontinuierliche Prozessführung in einem Förderschneckenreaktor von Interesse.

Quellenverzeichnis

- [1] vci.de, „Daten und Fakten – Rohstoffbasis der chemischen Industrie“, [Online]. Available: <https://www.vci.de/vci/downloads-vci/top-thema/daten-fakten-rohstoffbasis-der-chemischen-industrie.pdf>. [letzter Zugriff am 12.06.2019]
- [2] chemanager-online.com, „Rohstoffe in der chemischen Industrie“, [Online]. Available: <https://www.chemanager-online.com/news-opinions/grafiken/rohstoffe-der-chemischen-industrie>. [letzter Zugriff am 12.06.2019]
- [3] Tieke, B. (2014): Makromolekulare Chemie – Eine Einführung, 3. Auflage, Weinheim: WILEY-VCH, pp. 3-14
- [4] Lindner, C., Hoffmann, O. (2015): Analyse/Beschreibung der derzeitigen Situation der stofflichen und energetischen Verwertung von Kunststoffabfällen in Deutschland, Alzenau: Consultic, pp. 10-17
- [5] Lindner, C., Hoffmann, O. (2015): Analyse/Beschreibung der derzeitigen Situation der stofflichen und energetischen Verwertung von Kunststoffabfällen in Deutschland, Alzenau: Consultic, p. 17
- [6] Tieke, B. (2014): Makromolekulare Chemie – Eine Einführung, 3. Auflage, Weinheim: WILEY-VCH, p. 13
- [7] chemgapedia.de, „Eigenschaften der Kunststoffe“, [Online]. Available: http://www.chemgapedia.de/vsengine/vlu/vsc/de/ch/16/schulmaterial/mac/eigenschaften/eigenschaften.vlu/Page/vsc/de/ch/16/schulmaterial/mac/eigenschaften/eig_innerer_aufbau1.vscml.html. [letzter Zugriff am 12.06.2019]
- [8] materialmagazin.com, „Polyolefine“, [Online]. Available: <http://www.materialmagazin.com/index.php/kunststoffe/polyolefine-pe-pp-und-pmp>. [letzter Zugriff: 15.06.2019]
- [9] Rödel, T. (2018), Vorlesungsskript „Makromolekulare Chemie – 2.2 Kettenwachstumsreaktion“, Merseburg, p. 12
- [10] Rödel, T. (2018), Vorlesungsskript „Makromolekulare Chemie – 2.2 Kettenwachstumsreaktion“, Merseburg, pp. 37-39
- [11] Rödel, T. (2018), Vorlesungsskript „Makromolekulare Chemie – 2.2 Kettenwachstumsreaktion“, Merseburg, pp. 80-94
- [12] Rödel, T. (2018), Vorlesungsskript „Makromolekulare Chemie – 2.2 Kettenwachstumsreaktion“, Merseburg, pp. 91-92

- [13] Rödel, T. (2018), Vorlesungsskript „Makromolekulare Chemie – 2.2 Kettenwachstumsreaktion“, Merseburg, pp. 32-33
- [14] Rödel, T. (2016), Vorlesungsskript „Organische Chemie I – Struktur und Bindung“, Merseburg, pp. 71-76
- [15] Martens H., Goldmann D. (2016): Recyclingtechnik – Fachbuch für Lehre und Praxis, 2. Auflage, Wiesbaden: Springer Vieweg, p. 1
- [16] Martens H., Goldmann D. (2016): Recyclingtechnik – Fachbuch für Lehre und Praxis, 2. Auflage, Wiesbaden: Springer Vieweg, p. 8
- [17] Martens H., Goldmann D. (2016): Recyclingtechnik – Fachbuch für Lehre und Praxis, 2. Auflage, Wiesbaden: Springer Vieweg, p. 8
- [18] Martens H., Goldmann D. (2016): Recyclingtechnik – Fachbuch für Lehre und Praxis, 2. Auflage, Wiesbaden: Springer Vieweg, p. 9
- [19] Herklotz A. M. (2016), Dissertation - Entwicklung eines teilkontinuierlichen thermolyseverfahrens zum rohstofflichen Recycling von polyolefinischen Kunststoffabfällen in einer Rührkesselkaskade, Chemnitz, p. 5
- [20] Lindner, C., Hoffmann, O. (2015): Analyse/Beschreibung der derzeitigen Situation der stofflichen und energetischen Verwertung von Kunststoffabfällen in Deutschland Kurzfassung, Alzenau: Consultic, pp. 5-12
- [21] Lindner, C., Hoffmann, O. (2015): Analyse/Beschreibung der derzeitigen Situation der stofflichen und energetischen Verwertung von Kunststoffabfällen in Deutschland Kurzfassung, Alzenau: Consultic, p. 13
- [22] Lindner, C., Hoffmann, O. (2015): Analyse/Beschreibung der derzeitigen Situation der stofflichen und energetischen Verwertung von Kunststoffabfällen in Deutschland Kurzfassung, Alzenau: Consultic, p. 12
- [23] Martens H., Goldmann D. (2016): Recyclingtechnik – Fachbuch für Lehre und Praxis, 2. Auflage, Wiesbaden: Springer Vieweg, pp. 4-5
- [24] Martens H., Goldmann D. (2016): Recyclingtechnik – Fachbuch für Lehre und Praxis, 2. Auflage, Wiesbaden: Springer Vieweg, pp. 4-5
- [25] Martens H., Goldmann D. (2016): Recyclingtechnik – Fachbuch für Lehre und Praxis, 2. Auflage, Wiesbaden: Springer Vieweg, pp. 4-5
- [26] Lindner, C., Hoffmann, O. (2015): Analyse/Beschreibung der derzeitigen Situation der stofflichen und energetischen Verwertung von Kunststoffabfällen in Deutschland Kurzfassung, Alzenau: Consultic, p. 15

- [27] Martens H., Goldmann D. (2016): Recyclingtechnik – Fachbuch für Lehre und Praxis, 2. Auflage, Wiesbaden: Springer Vieweg, p. 3
- [28] Lindner, C., Hoffmann, O. (2015): Analyse/Beschreibung der derzeitigen Situation der stofflichen und energetischen Verwertung von Kunststoffabfällen in Deutschland Kurzfassung, Alzenau: Consultic, p. 17
- [29] Herklotz A. M. (2016), Dissertation - Entwicklung eines teilkontinuierlichen thermolyseverfahrens zum rohstofflichen Recycling von polyolefinischen Kunststoffabfällen in einer Rührkesselkaskade, Chemnitz, p. 15
- [30] Martens H., Goldmann D. (2016): Recyclingtechnik – Fachbuch für Lehre und Praxis, 2. Auflage, Wiesbaden: Springer Vieweg, pp. 282-308
- [31] Martens H., Goldmann D. (2016): Recyclingtechnik – Fachbuch für Lehre und Praxis, 2. Auflage, Wiesbaden: Springer Vieweg, pp. 308-322
- [32] Predel, M. (2000), Dissertation - Chemisches Recycling von gemischten Polyolefinen, gefülltem PMMA und atmosphärischem Destillationsrückstand im Wirbelschichtreaktor und ergänzende Untersuchungen mit Pyrolyse-GC/MS, Hamburg, p. 26
- [33] Martens H., Goldmann D. (2016): Recyclingtechnik – Fachbuch für Lehre und Praxis, 2. Auflage, Wiesbaden: Springer Vieweg, pp. 314-317
- [34] Predel, M. (2000), Dissertation - Chemisches Recycling von gemischten Polyolefinen, gefülltem PMMA und atmosphärischem Destillationsrückstand im Wirbelschichtreaktor und ergänzende Untersuchungen mit Pyrolyse-GC/MS, Hamburg, pp. 26-29
- [35] Predel, M. (2000), Dissertation - Chemisches Recycling von gemischten Polyolefinen, gefülltem PMMA und atmosphärischem Destillationsrückstand im Wirbelschichtreaktor und ergänzende Untersuchungen mit Pyrolyse-GC/MS, Hamburg, pp. 30-38
- [36] Herklotz A. M. (2016), Dissertation - Entwicklung eines teilkontinuierlichen thermolyseverfahrens zum rohstofflichen Recycling von polyolefinischen Kunststoffabfällen in einer Rührkesselkaskade, Chemnitz, pp. 25-35
- [37] Herklotz A. M. (2016), Dissertation - Entwicklung eines teilkontinuierlichen thermolyseverfahrens zum rohstofflichen Recycling von polyolefinischen Kunststoffabfällen in einer Rührkesselkaskade, Chemnitz, p. 36-38
- [38] Martens H., Goldmann D. (2016): Recyclingtechnik – Fachbuch für Lehre und Praxis,

2. Auflage, Wiesbaden: Springer Vieweg, pp. 313-314
- [39] arnold-chemie.de, „Anwendungen für Zeolithe“, [Online]. Available:
<http://www.arnold-chemie.de/zeolithe/anwendung-von-zeolithen/>.
 [letzter Zugriff am 12.06.2019]
- [40] Altwasser, S. (2006), Dissertation - Engporige Zeolithe: Synthese, Charakterisierung und katalytische Eigenschaften, Stuttgart, pp. 11-16
- [41] chemgapedia.de, „Zeolithe in der Katalyse“, [Online]. Available:
<http://www.chemgapedia.de/vsengine/glossary/de/zeolith.glos.html>.
 [letzter Zugriff am 12.06.2019]
- [42] Altwasser, S. (2006), Dissertation - Engporige Zeolithe: Synthese, Charakterisierung und katalytische Eigenschaften, Stuttgart, pp. 21-24
- [43] chemgapedia.de, „Zeolithe in der Katalyse“, [Online]. Available:
http://www.chemgapedia.de/vsengine/vlu/vsc/de/ch/10/heterogene_katalyse/acide_kat/acide_kat.vlu/Page/vsc/de/ch/10/heterogene_katalyse/acide_kat/saure_eigenschaften_der_zeolithe/saure_eigenschaften_der_zeolithe.vscml.html.
 [letzter Zugriff am 12.06.2019]
- [44] Kotrel, S., Knözinger H., Gates (2000), Veröffentlichung - The Haag–Dessau mechanism of protolytic cracking of alkanes, München, Elsevier
- [45] Altwasser, S. (2006), Dissertation - Engporige Zeolithe: Synthese, Charakterisierung und katalytische Eigenschaften, Stuttgart, p. 21
- [46] Lenz, F. (2017), Dissertation - Untersuchung zum katalytischen Cracken von n-Octan an mittelporigen Zeolithen zur Steigerung der Ausbeute an Propen, Kaiserslautern, pp. 10-13
- [47] Martens, J.A., et al (2001), Veröffentlichung - Evidences for pore mouth and key–lock catalysis in hydroisomerization of long *n*-alkanes over 10-ring tubular pore bifunctional zeolites, Heverlee, Elsevier
- [48] Eßmann, C., Dissertation - Untersuchung der Verkokung von Rhodiumkatalysatoren während der Wasserdampfreformierung von Erdgas, Düsseldorf, pp. 17-19
- [49] Unger, A. (2007), Dissertation - Der Zusammenhang von Katalysatorstruktur und Katalyse bei der N₂O-Zersetzung und der selektiven Benzoloxidation mit N₂O an Zeolithkatalysatoren des Typs ZSM-5, Nürnberg, pp. 22-23
- [50] Bartholomew, C. H. (2001), Veröffentlichung - Mechanisms of catalyst deactivation, Provo, Elsevier

- [51] Seitz, M., Engelhardt, A., Zimmermann, J.; Stam-Creutz, T.; Hahn, T. (2016), Poster:
Methoden zur Vorhersage der Kohlenwasserstoffausbeute bei der katalytischen Spaltung
von Braunkohle,
Jahrestreffen Reaktionstechnik 2016 zusammen mit der ProcessNet-Fachgruppe,
Würzburg
- [52] Haag, W.O., Dessau, R.M., Lago, R.M. (1991), Veröffentlichung - Kinetics and
Mechanism of Paraffin Cracking with Zeolite, Princeton, Elsevier
- [53] Naonobu, K., et al (2009), Veröffentlichung - Correlation of the cracking activity with
solid acidity and adsorption property on zeolites, Tottori, Elsevier