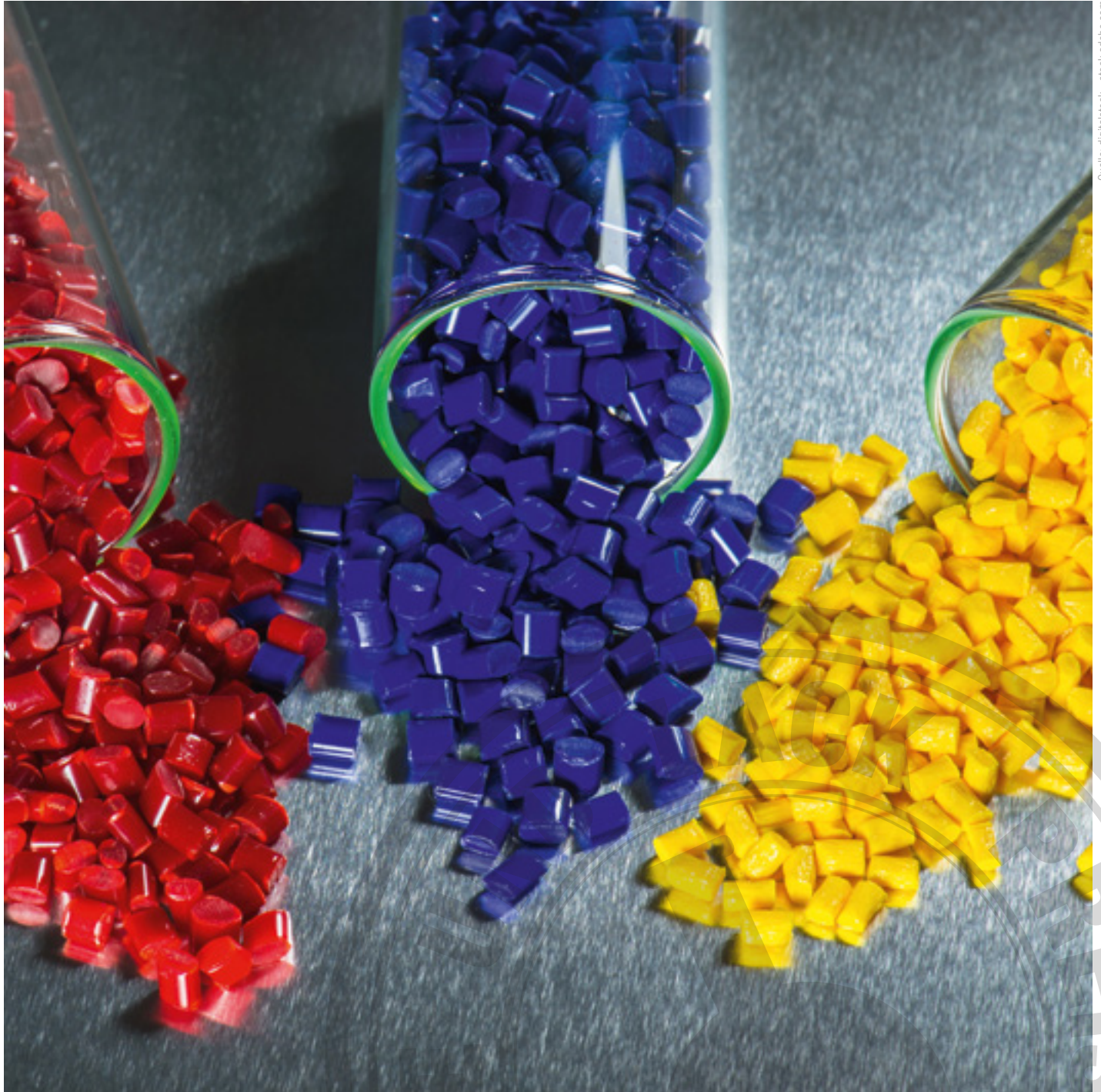


Pyrolyse mit Köpfchen



Quelle: digitalstock - stock.adobe.com

KUNSTSTOFFRECYCLING // THERMISCHES ZERSETZEN BESCHICHTETER KUNSTSTOFFE LIEFERT MIT KATALYSATOREN HOCHWERTIGERE CHEMISCHE BAUSTEINE ALS DIE KLASSISCHE PYROLYSE. DIES GILT AUCH FÜR POLYCARBONAT UND SEINE BLENDS.

Yvonne Reimann und Stefanie Eiden, Covestro

Nach dem Willen der EU sind Fahrzeuge am Ende ihrer Lebensdauer (end of life) künftig als Ressourcenquelle zu behandeln. So überarbeitet die Europäische Kommission ihre Altfahrzeugverordnung, die den Automobilsektor dazu bewegen soll, weiter in Richtung Kunststoff-Kreislaufwirtschaft zu gehen.

Heutige Neufahrzeuge enthalten nach Angaben des Industrieverbands PlasticsEurope etwa 150 kg Kunststoff, was ungefähr 12 bis 15 % des Fahrzeuggesamtgewichts entspricht [1]. Da Kunststoffe in der Regel leichter sind als Metalle, wird die Bedeutung dieser Werkstofffamilie für die Automobilbranche noch deutlicher. So machen dem American Chemistry Council zufolge Kunststoffe zwar nur ca. 10 % des Fahrzeuggewichts aus, aber nahezu die Hälfte seines Volumens [2].

Werkstoff Kunststoff

Kunststoffe sind nachhaltige Werkstoffe. Denn leichte Werkstoffe helfen, den Kraftstoffverbrauch eines Fahrzeugs zu senken bzw. seine Reichweite zu erhöhen – besonders wichtig für moderne Elektrofahrzeuge. So können Kunststoffe durch ihre gewichtsreduzierenden Eigenschaften dazu beitragen, Kraftstoff zu sparen. Zugleich erleichtern sie durch im Spritzguss geformte Funktionselemente wie Klips oder Schraubgewinde die Montage.

Ein beträchtlicher Teil dieser Kunststoffteile wird aus ästhetischen oder funktionellen Gründen beschichtet. Dies erhöht ihre Lebensdauer im Autoinnenraum, etwa in Kontakt mit fettigen Lebensmitteln oder Alltagschemikalien wie Sonnenöl; Beschichtungen können zudem die Abriebanfälligkeit weicherer Kunststoffe verringern.

Entlackungsmethoden

Beschichtungen können das Recycling der Kunststoffteile erschweren. Bereits wenige Mikrometer dicke Beschichtungen stören das sortenreine mechanische Recycling der Substrate; sie verunreinigen die Rezyklate. Die wirtschaftliche Ablösung moderner Beschichtungen ist schwierig – sie sollen ja möglichst fest an ihrem Substrat haften. Die bisher entwickelten Verfahren zur Beseitigung dieser Lacke haben jedoch Nachteile.

Die Beschichtungen lassen sich mechanisch abtragen, abschleifen oder mit Lösemitteln auflösen (Solvolyse). Diese Methoden funktionieren allerdings nicht für alle Kunststoffe bzw. Beschichtungen und erfordern zudem Infrastruktur, um die gewonnenen Polymere aufzuarbeiten und die Lösemittel zurückzugewinnen. Gleichwohl sind zum Beispiel bei uns entsprechende Pilotanlagen im Gespräch, die ihre Wirtschaftlichkeit im industriellen Maßstab derzeit unter Beweis stellen: zum Beispiel eine Anlage für Scheinwerfer aus Polycarbonat (Abb. 1). Dies ist eines von mehr als 20 unserer Projekte zu Recyclingmethoden für unsere Produkte und Materialien.

Pyrolyse: stoffliches Recycling

Pyrolyse ist ein thermischer Zersetzungsprozess, bei dem organische Materialien in Abwesenheit von Sauerstoff abgebaut werden. Dadurch ist – im Unterschied zur Verbrennung – die Umwandlung in CO₂ unterbunden. Dieses Verfahren gewinnt so aus komplexen Verbundwerkstoffen Bausteine, aus denen die chemische Industrie Kunststoffe in Neuware-Qualität produzieren kann.

Es handelt sich also um stoffliches Recycling – wenn auch über einen Umweg. Auch die Solvolyse geht über das mechanische Recycling hinaus, um stoffliches Recycling zu ermöglichen.

Gemeinhin versteht man unter „Pyrolyse“ das Erhitzen verschiedener End-of-life-Kunststoffe unter Stickstoffatmosphäre auf Tempera-



Abb. 1 // Scheinwerfergehäuse aus Polycarbonat. Dessen Beschichtung kann das Recycling erschweren.



Abb. 2 // Versuchsaufbau: Der Pyrolysereaktor (oben links) wird auf 300 bis 500 °C erhitzt und von Stickstoff durchströmt. Zwei Kühlfallen (blau) fangen die flüchtigen Produkte auf.

Ergebnisse auf einen Blick

- Die Pyrolyse mit Katalysator vermag beschichtete Kunststoffe in Grundbausteine für neue Kunststoffe zu zerlegen.
- Eine Vorab-Entlackung ist nicht erforderlich. Beschichtungen stören den Pyrolyseprozess nicht signifikant.
- Das Verfahren eignet sich für viele Polymere, die etwa Heteroatome wie Sauerstoff enthalten, darunter Polycarbonat.
- Die gewonnenen Bausteine lassen sich – nach Aufreinigung – zum Teil unmittelbar zur Kunststoffherstellung verwenden.
- Die besten Ergebnisse werden mit optimal angepassten Katalysatoren erzielt.

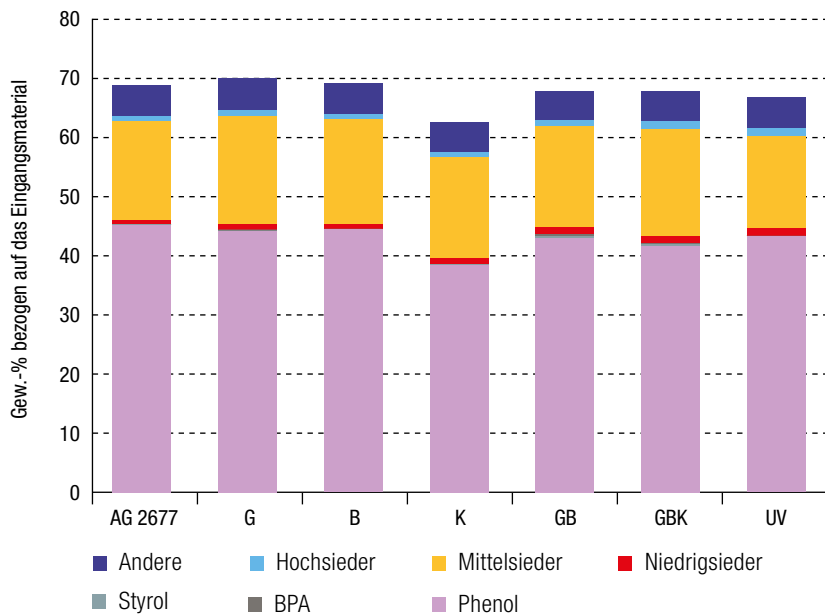


Abb. 3 // GC-Analyse des Öls aus der Polycarbonat-Pyrolyse. Von links: unbeschichtete Probe, Proben mit Füller, Basislack, Klarlack, Füller + Basislack, Füller + Basislack + Klarlack und UV-Hartlack.

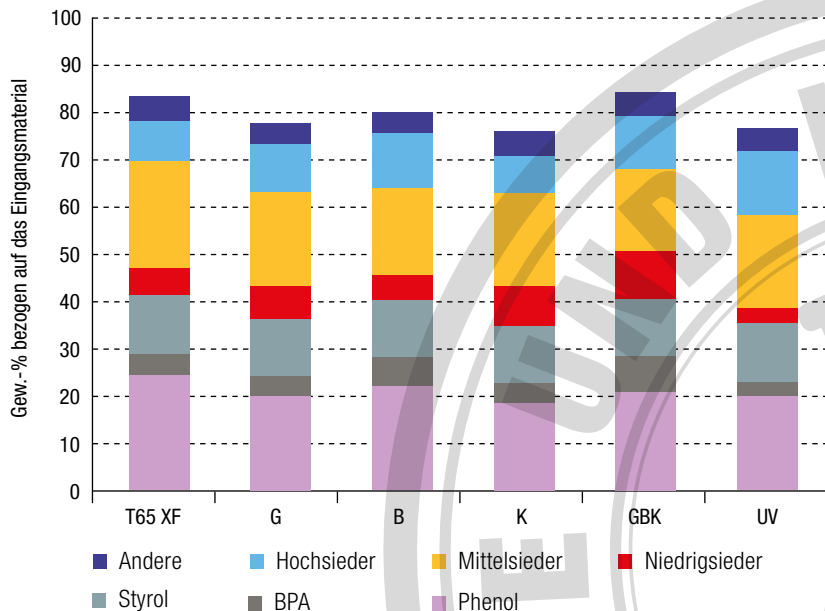


Abb. 4 // Zusammensetzung des Öls aus der Pyrolyse eines PC/ABS-Blends. Von Links: unbeschichtete Probe, Proben mit Füller, Basislack, Klarlack, Füller + Basislack + Klarlack und einem UV-Hartlack.

turen zwischen 600 und 800 °C. Bei diesen Temperaturen zersetzen sich die meisten organischen Verbindungen. Dabei entstehen neben einem festen Rückstand flüchtige Verbindungen, aus denen durch Kondensation das Pyrolyseöl abgetrennt wird. Dessen Zusammensetzung ähnelt der von Naphtha, einer Mischung aus flüssigen Kohlenwasserstoffen, die aus Rohöl gewonnen wird. Dieses Pyrolyseöl lässt sich wie Naphtha in bestehende chemische Prozesse einspeisen, um Kunststoffbestandteile zu gewinnen. Kunststoffe, die Heteroatome wie Sauerstoff, Stickstoff oder Schwefel enthalten, können die Qualität der gewonnenen Produkte allerdings beeinträchtigen; daher wird dieses Verfahren in erster Linie für die Zerlegung reiner Kohlenwasserstoffe genutzt, darunter Polyethylen, Polypropylen und Polystyrol.

Wir haben diesen Prozess weiterentwickelt – zur „intelligenten Pyrolyse“. Dabei werden Kunststoffpartikel unter kontrollierten Prozessbedingungen bei Temperaturen zwischen 300 und 500 °C zersetzt – unter Stickstoff-Atmosphäre, aber in Gegenwart eines oxidischen Katalysators.

Das katalytische Pyrolyseverfahren

Das neue Verfahren hat gegenüber der klassischen Pyrolyse Vorteile: So lassen sich mit maßgeschneiderten Katalysatoren nun auch Kunststoffe mit Heteroatomen pyrolysieren. Also zum Beispiel auch Polycarbonat (PC) und PC/Acrylnitril-Butadien-Styrol (ABS) – Werkstoffe, die Sauerstoff oder Stickstoff enthalten und in der Automobilproduktion breite Anwendung finden. Das Verfahren liefert bei niedrigen Temperaturen Bausteine, die sich – nach Aufreinigung – ohne den Umweg über die Naphtha-Aufarbeitung als Polymerbausteine nutzen lassen. Der Weg vom End-of-life-Kunststoff zur Neuware ist damit kürzer als bei der konventionellen Pyrolyse bei höheren Temperaturen. Das kann die CO₂-Emissionen der Prozesskette insgesamt reduzieren.

Vor allem aber ist zu erwarten, dass die Beschichtungen, die nur einen minimalen Masseprozentatz der End-of-life-Kunststoffe ausmachen, diesen Prozess nicht oder kaum stören. Möglicherweise ist dieses Verfahren also ein Tool im Methodenarsenal für das Recycling beschichteter Kunststoffe. Dies wird hier anhand zweier beschichteter Werkstoffe im Detail untersucht.

Beschichten der Proben

Als Proben dienten Polycarbonat und ein PC/ABS-Blend (transparentes „Makrolon“ AG 2677 und schwarzes „Bayblend“ T65 XF). Beide wurden unbeschichtet und beschichtet pyrolysiert. Die unbeschichteten Kunststoffsubstrate waren jeweils 5 mm dick. Füller war ein Zwei-Kom-

ponenten-Polyurethan-System auf Wasserbasis. Beide Komponenten wurden gemischt im Verhältnis von 100:10 Gewichtsteilen (Basis zu Härter). Dieser Füller wurde 7 bis 10 min bei Raumtemperatur angetrocknet, darauf folgte eine forcierte Trocknungsphase (25 min bei 80 °C).

Als Basislack diente ein schwarzer Lack auf Wasserbasis (1K-WBC, Polyurethan- und Polyacrylat-Dispersionen). Die Beschichtungsformulierung besteht aus drei Hauptkomponenten: „NeoCryl“ XK-14, „NeoPac“ E-123 und „Bayhydrol“ UH 2606, gemischt in einem Verhältnis von 40:30:30 (Feststoffe auf Feststoffe). Der Feststoffgehalt der finalen, wässrigen Formulierung betrug 23,1 %. Auch hier wurde zweistufig getrocknet (5 min bei Raumtemperatur, 10 min bei 80 °C).

Als Klarlack wurde ein marktüblicher 2-Komponenten-Polyurethanlack auf Lösemittelbasis verwendet. Die Komponenten wurden in einem Gewichtsverhältnis von 100:36,1:20 (Klarlack:Härter:Verdünner) gemischt. Der Trocknungsprozess umfasste wieder zwei Stufen: Auf 5 min bei Raumtemperatur folgte eine 30-minütige Aushärtung bei 60 °C.

Alle Lackschichten wurden am selben Tag mittels Spritzpistole aufgetragen; es folgte ein 16-stündiger Alterungsprozess bei 60 °C, um eine vollständige Aushärtung sicherzustellen. Als weitere Vergleichsmöglichkeit wurden Ma-

Tab. 1 // Schichtdicken der untersuchten Proben in µm.

	Polycarbonat	PC/ABS
Mit Füller	16	16
Mit Basislack	15	15
Mit Klarlack	55	55
Mit Füller und Basislack	15/16	–
Dreischichtaufbau	12/13/58	12/13/58
UV-gehärteter Klarlack	10	10

terialproben mit einer Schicht eines marktüblichen UV-härtenden Hartlacks ausgestattet. Die Substrate wurden dazu für kurze Zeit in den Lack getaucht, 6 min bei Raumtemperatur belassen und anschließend weitere 6 min bei 80 °C unter einer Hg-Lampe mit einer Strahlungsleistung von 4000 J/cm² ausgehärtet. Die Trockenschichtdicken aller Schichten der beschichteten Substrate entsprechen den Empfehlungen der Lackhersteller (Tab. 1).

Pyrolyseversuche

Für die Pyrolyseversuche wurden die beschichteten und unbeschichteten Materialproben gemahlen und mit dem Katalysator vermischt. Dazu diente eine oxidische Verbindung, die sich in Vorversuchen als optimal für diesen Zweck herausgestellt hatte.

Wenige Gramm der Mischungen wurden im Pyrolysereaktor von sauerstoffreichem Stickstoff

durchströmt (Abb. 2). Nach einer Aufheizphase von 20 min wurde der Reaktor 30 min unter Pyrolysetemperatur gehalten; auch diese war in Vorversuchen optimiert worden. Der stetige Stickstoffstrom leitete das Pyrolysegas aus dem Reaktor in zwei Kühlfallen, die mit flüssigem Stickstoff gekühlt wurden (–196 °C). In diesen schieden sich alle flüchtigen Bestandteile des Pyrolyseats ab, in erster Linie das Pyrolyseöl. Nach dem Auftauen der Kühlfalleninhalte wurde das Pyrolyseöl aus der Kühlfalle gespült. Extraktionslösemittel war Dimethylcarbonat (DMC), das unter anderem Öle und Harze gut zu lösen vermag. Die Inhalte der Kühlfallen und die löslichen Bestandteile des im Reaktor verbliebenen Rückstands wurden gaschromatographisch untersucht; dabei diente Isopropylbenzol (Cumol) als Standard. Die Abbauprodukte wurden in den ersten Durchläufen per Gaschromatographie-Massenspektrometrie (GC-MS) charakterisiert, später über die

FARBEUNDLACK // BIBLIOTHEK



Leistungsstarke Lacke formulieren

Martin Winkler // Ulrich Poth

1. Auflage, erschienen in 2022
264 Seiten, 165 x 260 mm

erhältlich als

- gedrucktes Hardcover
- eBook

Jetzt
bestellen!



Leistungsstarke Lacke formulieren

VON MARTIN WINKLER // ULRICH POTH

Moderne Lacksysteme müssen eine Vielzahl von Anforderungen erfüllen, vom stabilen Farbeffekt bis hin zum Korrosionsschutz. Ein umfassendes Verständnis von den in einer Formulierung verwendeten Komponenten und deren jeweiligen Wechselwirkungen ist dazu unabdingbar. Auch der Produktionsprozess, das Beschichtungsverfahren und die Bedingungen bei der Filmbildung bestimmen das Eigenschaftsprofil der Beschichtung. Als Lackchemiker oder Formulierungsspezialist lernen Sie hier alle Prinzipien kennen, wie Sie die Eigenschaften einer Beschichtung gezielt beeinflussen können. Darüber hinaus unterstützt Sie dieses Wissen dabei, Fehler künftig zu vermeiden oder diese schnell zu korrigieren.



so ermittelten Retentionszeiten. Für die GC-Analyse kam ein Agilent Technologies 7890 A-Gaschromatograph zum Einsatz.

Die Analyseergebnisse sind jeweils auf das Eingangsgewicht des beschichteten Kunststoffes bezogen; der Anteil der Beschichtungen an diesem Gewicht wurde nicht herausgerechnet.

Phenol, Styrol und Aceton

Bei beiden Substraten wurden für jeden Kunststoff jeweils Proben mit Füller (F), Basislack (B) und Klarlack (K) einzeln untersucht, zudem solche mit Dreischicht-Aufbau (FBK). Die Ergebnisse der unbeschichteten Kunststoffe – Polycarbonat und der PC/ABS-Mischung – sind mit AG 2677 bzw. T65 XF gekennzeichnet. Beim Polycarbonat wurde zudem eine Kombination aus Füller und Basislack ohne Klarlack untersucht (FB). Die Ergebnisse der mit UV-Hartlack versehenen Proben sind mit UV gekennzeichnet. In Abb. 3 und Abb. 4 sind die prozentualen Anteile der verschiedenen Fraktionen des Pyrolyseöls angegeben. Koks und die entstehenden Gase wie CO₂, CO können in dem Pyrolyseaufbau nicht quantifiziert werden, daher werden keine 100 Prozentanteile erreicht.

Bei beiden Analysen ist die gewonnene Phenolmenge bemerkenswert; Phenol ist neben Aceton einer der beiden Bausteine, aus denen die Industrie über einige Zwischenschritte letztlich Polycarbonat synthetisiert. Auch Styrol, in nennenswerten Mengen bei der Pyrolyse des PC/ABS-Blends entstanden, ist ein wichtiger Kunststoffrohstoff. Damit ist ein Nachweis geführt, dass beim neuen Pyrolyseverfahren hochwertigere Bausteine entstehen als bei der klassischen Variante.

Die Leicht- und Mittelsiederfraktionen, die in den Abbildungen aus Übersichtsgründen nicht aufgeschlüsselt sind, enthalten etwa Aceton und andere Bruchstücke wie das Lösemittel Toluol, das in der Herstellung von Farben, Lacken und Klebstoffen wichtig ist. Toluol taucht nach der Pyrolyse der PC/ABS-Blends in Ausbeuten von bis zu 1,5 Gew.-% in den Analysen auf. 4-Tert-Butyl-Phenol, das der Herstellung von Polycarbonaten, Phenol- und Epoxidharzen dient, findet sich in Gehalten von 2,6 bis 3,7 Gew.-% in den Kondensaten beider Kandidaten. Das sind geringe Anteile, die man aber in Beziehung zur Tonnage der im technischen Maßstab zu erwartenden Kunststoffabfälle setzen muss.

Die Ausbeuten der jeweiligen Pyrolyseprodukte variieren kaum; die Abweichungen liegen innerhalb der normalen Schwankungsbreite von Versuch zu Versuch. Lediglich die Proben mit Klarlack (K; auch im 3-Schicht-Aufbau, FBK) ergaben signifikant geringere Mengen an Phenol (bei der Probe K etwa 6 %, bei FBK etwa 3,5 % weniger als beim unbeschichteten Substrat). Der UV-Hartlack liefert dagegen ähnliche Ergebnisse wie der konventionelle Aufbau. Möglicherweise

stört der Klarlack den Katalysator.

Bei den Proben aus T65 XF ist die Schwankungsbreite deutlich höher. Hier übersteht neben Phenol selbst ein aus Phenol zusammengesetzter Kunststoffbaustein die Pyrolyse, obwohl dessen Quelle, Polycarbonat, in dem untersuchten PC/ABS-Blend in geringeren Mengen als in den PC-Proben selbst vorhanden ist. Hier erkennt man, dass die Katalysatoren auf die Substrate zugeschnitten werden müssen.

Ungeachtet der größeren Schwankungsbreite ist die Gesamtausbeute an Pyrolyseprodukten beim PC/ABS-Blend höher als beim Polycarbonat. Dieser Effekt wurde anderswo bereits beschrieben [3].

Fazit und Ausblick

Insgesamt sind diese Ergebnisse ermutigend: Es ist möglich, dass die Pyrolyse mit Katalysatoren als weitere Methode dem Recycling beschichteter Kfz-Teile dienen könnte. Die Unterschiede in der Ausbeute höherwertiger chemischer Bausteine zwischen beschichteten und unbeschichteten Proben sind gering und die Ausbeuten insgesamt hoch. Die Lacke stören den Prozess höchstens minimal, sie müssen also, anders als beim mechanischen Recycling, nicht entfernt werden.

Die wirtschaftliche Attraktivität des Verfahrens wird derzeit untersucht. Das Spektrum der zugänglichen Kunststoffe ist größer als bei der Hochtemperatur-Pyrolyse. Es entstehen Rohstoffe, die die chemische Industrie unmittelbar zur Herstellung neuer Hochleistungskunststoffe nutzen kann.

Ob sich das Verfahren verglichen mit anderen Recyclingverfahren wirtschaftlich bewährt, werden weitere Versuche zeigen; derzeit steht diese Technik bei Covestro und einem Partner auf dem Prüfstand, der sich auf die Skalierung chemischer Recyclingmethoden spezialisiert hat [4]. Bei positivem Ausgang könnte die neue katalytische Pyrolysetechnik einen Beitrag zur Kreislaufwirtschaft leisten, indem sie spezifisch die Wiederverwendung beschichteter Kunststoffe ermöglicht. Sie könnte begrenzte fossile Ressourcen durch abfallbasierte Quellen ersetzen, wodurch nicht nur die Abfallmenge verringert, sondern auch ein weiterer Schritt in Richtung Kreislaufwirtschaft getan wird.

Fernziel ist die Weiterentwicklung der Pyrolyse für das End-of-life-Recycling anderer Kunststoffprodukte, die nicht zu 100 % sortenrein zur Verfügung stehen.

Kontakt // yvonne.reimann@covestro.com;
stefanie.eiden@covestro.com

Literatur

- [1] Plastics Europe, Broschüre, 19. Oktober 2018: „Automotive – The world moves with plastics“, <https://plasticseurope.org/knowledge-hub/automotive-the-world-moves-with-plastics-brochure/> (10. Dezember 2024)
- [2] American Chemistry Council, Presseinformation, 15. Mai 2024:

„Report: Plastics and Chemistry Products Improving Vehicle Safety and Efficiency“, <https://www.americanchemistry.com/chemistry-in-america/news-trends/press-release/2024/report-plastics-and-chemistry-products-improving-vehicle-safety-and-efficiency/> (10. Dezember 2024)

[3] Wang et al.: „Converting polycarbonate and polystyrene plastic wastes into aromatic hydrocarbons via catalytic fast co-pyrolysis“, *Journal of Hazardous Materials* 386 (2020), 121970

[4] Fraunhofer Gesellschaft, Presseinformation, 3. Juni 2024: „Pyrolyse für hochwertige Recycling-Kunststoffe“, <https://www.fraunhofer.de/de/presse/presseinformationen/2024/juni-2024/pyrolyse-fuer-hochwertige-recycling-kunststoffe.html> (07. Juli 2025)

DR. YVONNE REIMANN

Jahrgang 1987 und studierte Chemie an der Universität zu Köln, wo sie 2012 den Master of Science in Chemie erhielt



und 2015 auch promovierte. Seit 2018 ist sie am Standort Leverkusen in der Covestro-Anwendungstechnik, Bereich Automobilackierung, tätig.



DR. STEFANIE EIDEN

Jahrgang 1964, studierte Chemie an der Universität Hannover und wechselte nach ihrem Chemie-Diplom 1990 an die Universität Konstanz, wo sie 1994



auf dem Gebiet der Festkörperchemie im Bereich der Zeolithforschung promovierte. Im Jahr 2004 habilitierte sie sich auf dem Gebiet der Anorganischen Chemie. Seit 2005 ist sie bei Bayer, später Covestro Deutschland als Projektleiterin tätig und weltweit für alle Aktivitäten im Bereich Pyrolyse des Circular Economy-Programms des Unternehmens verantwortlich.

Mehr zum Thema!



131 Ergebnisse für Recycling!
Jetzt testen: www.farbeundlack.de/360