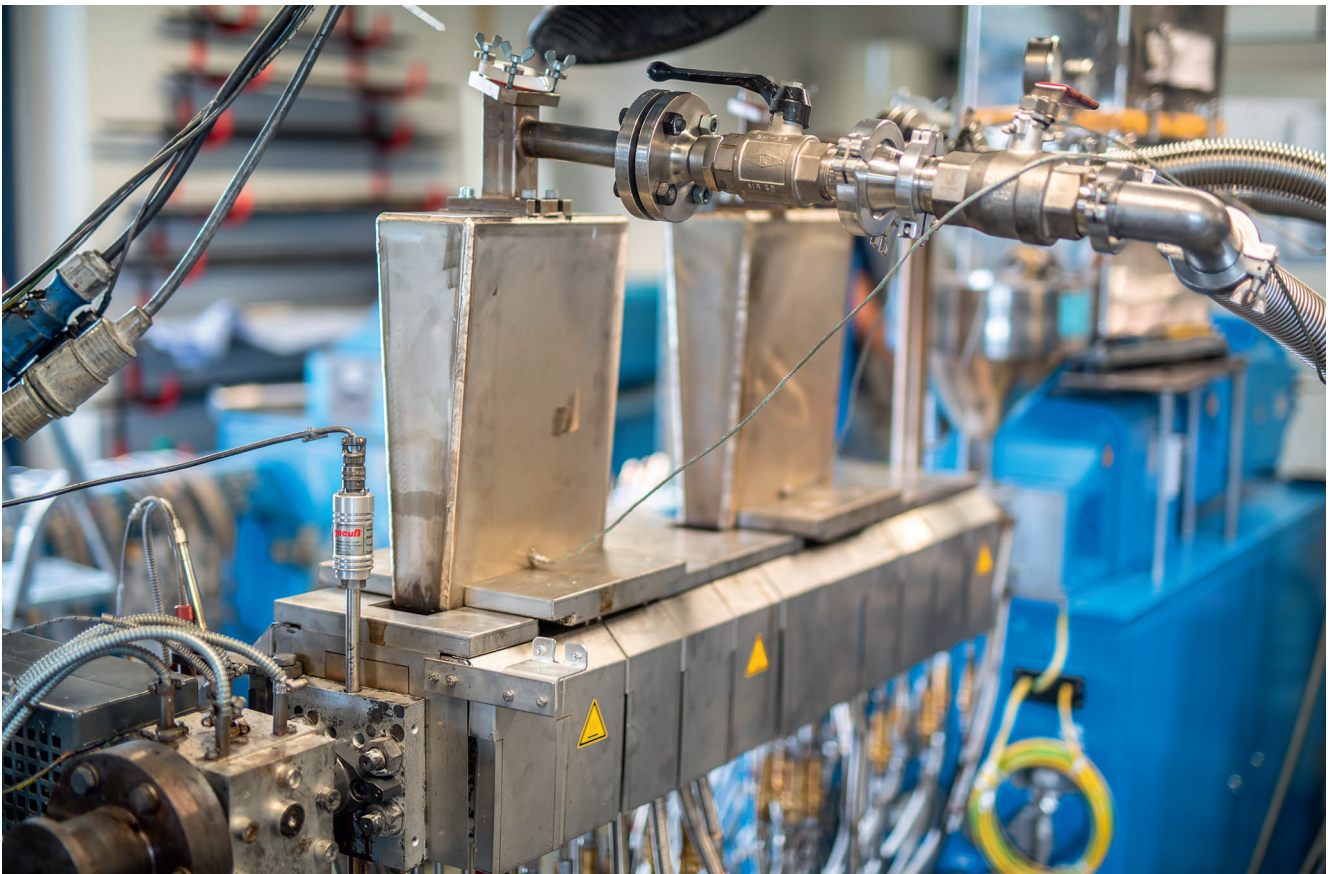


# Aus kontaminiert mach neu

## *Ein robustes kontinuierliches Verfahren zum chemischen Recycling von Polystyrol*

Aufgrund des guten Einzugsverhaltens und der Selbstreinigung ermöglichen Doppelschneckenextruder, auch kontaminiertes Post-Consumer-Polystyrol kontinuierlich und effizient zu depolymerisieren. Somit eröffnet sich eine im Hinblick auf die industrielle Umsetzung vielversprechende Recyclingroute über eine erneute Polymer-synthese hin zu Kunststoffgranulaten mit einer Qualität, die an Neuware heranreicht.



Kontinuierliches Verfahren im Doppelschneckenextruder: Für eine industrielle Umsetzung des chemischen Recyclings von Polystyrol wird eine Reaktortechnik benötigt, die hohe Durchsätze erlaubt und auch stark verunreinigtes Post-Consumer-Material kontinuierlich bei hoher Prozessstabilität verarbeitet © IKV

**P**olystyrol wird zur Herstellung einer großen Vielfalt von Lebensmittelverpackungen und zur Wärmedämmung im Bau eingesetzt. Besonders im Verpackungssektor handelt es sich häufig um kurzlebige Einwegartikel, die unmittelbar nach der Nutzung entsorgt werden. Die Gesamtmenge an Polystyrolabfällen betrug im Jahre 2018 in Europa (EU28+NO/

CH) 3,28 Mio. t [1]. Diese enorme Abfallmenge macht die Entwicklung effizienter Recyclingmethoden nötig, um Alternativen zur energetischen Verwertung von Kunststoffabfällen aufzuzeigen. Zur Rückführung von Kunststoffabfällen in einen Stoffkreislauf kommt außer dem werkstofflichen auch das chemische Recycling in Frage [2, 3].

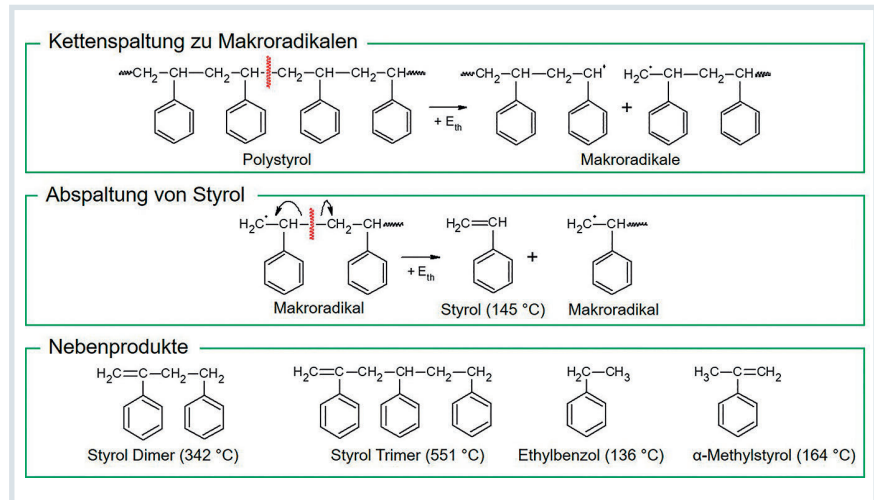
### *Chemisches Recycling von Polystyrol*

Neben Polymethylmethacrylat (PMMA) gehört Polystyrol zu den Polymeren, die sich durch Aufspalten der Kohlenstoffbindung depolymerisieren lassen, wofür eine relativ hohe Aktivierungsenergie von etwa 240 kJ/mol nötig ist [4]. Für die Reaktion ist das Überschreiten der sogenann-

ten Ceiling-Temperatur relevant, bei der die Polymerisation und Depolymerisation gleich schnell ablaufen. Eine Temperatur oberhalb der Ceiling-Temperatur sorgt dafür, dass sich das Reaktionsgleichgewicht zugunsten des Kettenabbaus verschiebt. Diese liegt für Polystyrol bei einer Temperatur von 400 °C [5].

Mit steigender Temperatur nimmt die Reaktionsgeschwindigkeit deutlich zu [6]. In der Reaktion kommt es auch zu Nebenreaktionen, sodass neben Styrol noch Dimere, Trimere,  $\alpha$ -Methylstyrol und Ethylbenzol gebildet werden (Bild 1). Unter Sauerstoffausschluss beginnt die Reaktion an einer zufälligen Stelle entlang der Molekülstruktur. Dabei entstehen Makroradikale, bei denen die Bindungsenergie der benachbarten C-C-Bindungen reduziert ist, was wiederum die Abspaltung eines Styrol-Moleküls vom Kettenende ermöglicht [7–9].

Das chemische Recycling von Polystyrol kann durch mehrere diskontinuierliche Verfahren, beispielsweise in einem Batch-Reaktor, durchgeführt werden. Für eine industrielle Umsetzung des chemischen Recyclings von Polystyrol sind die erzielbaren Durchsätze zu gering sowie die Empfindlichkeit gegenüber Verunreinigungen dieser Verfahren zu hoch. Deswegen muss eine Reaktortechnik entwickelt werden, die hohe Durchsätze erlaubt und gleichzeitig stark verunreinigtes Post-Consumer-Polystyrol kontinuierlich bei einer hohen Prozessstabilität verarbeiten kann [10, 11]. Die Machbarkeit einer kontinuierlichen Depolymerisation von Polystyrol im Doppelschnecken-



**Bild 1.** Depolymerisation von Polystyrol zu Styrol (in Klammern: Siedetemperaturen) © IKV

extruder konnte bereits nachgewiesen werden [12].

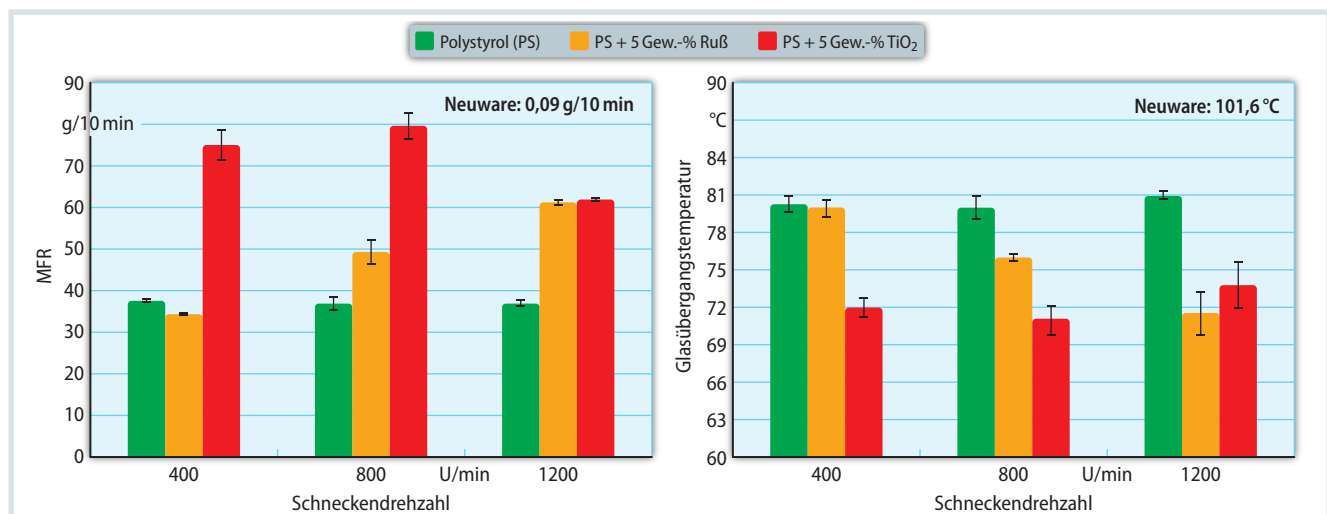
### Kontinuierliche Depolymerisation von Polystyrol im Doppelschneckenextruder

Die kontinuierliche Depolymerisation von Polystyrol erfolgt in einem gleichläufigen dichtkämmernden Doppelschneckenextruder (DSE). Das Polystyrol (Typ: Styrolution PS 156F, Hersteller: Ineos Styrolution Group GmbH, Frankfurt) wird mit einem gravimetrischen Schneckendosierer (Hersteller: Brabender Technologie, Duisburg) in den DSE (Typ: ZSK 26 Mc, Hersteller: Coperion GmbH, Stuttgart) zugeführt. In der Aufschmelzzone wird der Kunststoff über das Einbringen mechanischer Energie und über die Gehäusetemperatur plastifiziert. Die Verweilzeit hängt von den Para-

metern, Schneckenlänge, Massendurchsatz, Schneckendrehzahl und Schneckenkonfiguration sowie vom Eingangsmaterial selbst ab und kann somit in einem weiten Bereich variiert werden.

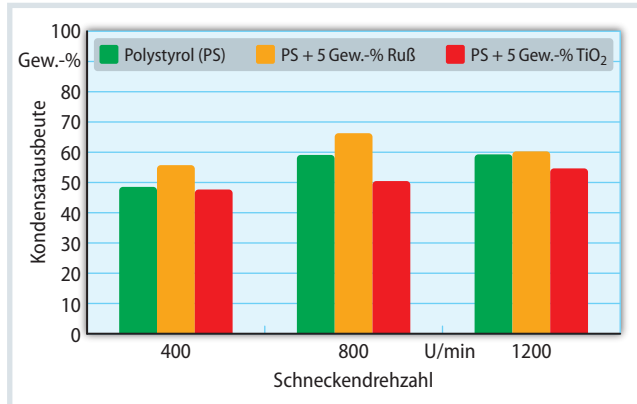
Mit einem Vakuumsystem (Hersteller: Pfeiffer Vacuum, Aßlar, und Busch Vacuum Solutions SE, Maulburg) werden die gasförmigen Reaktionsprodukte aus dem Extruder entfernt und in einem Kondensator verflüssigt. Verunreinigungen und nicht vollständig abgebautes Polystyrol werden aus dem DSE durch die Selbstreinigung der Schnecken ausgetragen.

Ziel der Depolymerisation von Polystyrol im DSE ist es, Kunststoffabfälle mit hoher Verunreinigung aufzubereiten. Nach einer sortenreinen Trennung und Reinigung liegen noch Verunreinigungen in dem zu recycelnden Kunststoffstrom »



**Bild 2.** Charakterisierung des Polymerabbaus anhand von Schmelze-Massenfließrate (Melt Flow Rate, MFR) und Glasübergangstemperatur in Abhängigkeit der Materialzusammensetzung und der Schneckendrehzahl Quelle: IKV; Grafik: © Hanser

**Bild 3.** Kondensat-  
ausbeute in Abhän-  
gigkeit der Material-  
zusammensetzung  
und der Schnecken-  
drehzahl Quelle: IKV;  
Grafik: © Hanser



vor. Hierbei handelt es sich neben anhafenden Fremdmaterialien auch um Füllstoffe und Additive, die dem Kunststoff für maßgeschneiderte Eigenschaften in der ursprünglichen Nutzung beigefügt wurden. Polystyrol wird hierfür häufig mit Stabilisatoren, Antioxidantien, Flammenschutzmittel und Farbstoffe versetzt [13]. Im Bereich der Verpackungsindustrie werden Füllstoffe oftmals zum Einfärben der Verpackungen genutzt. Für eine weiße Einfärbung wird aufgrund geringer Kosten und Lebensmittelverträglichkeit häufig Titandioxid (TiO<sub>2</sub>) verwendet. Optisch schwarzes Polystyrol wird meist durch Zugabe von Ruß hergestellt.

Zur Analyse des Einflusses dieser Füllstoffe auf die Depolymerisation werden zwei Kunststoffcompounds mit jeweils 5 Gew.-% Titandioxid bzw. Ruß gefüllt. Anhand dieser beiden Kunststoffcompounds soll geklärt werden, ob die Füllstoffe die kontinuierliche Depolymerisation von Polystyrol negativ beeinflussen und eine industrielle Umsetzung grundsätzlich realisierbar ist.

### *Einfluss von Schneckendrehzahl und Materialzusammensetzung*

Der Prozess der Depolymerisation wurde bei einer Gehäusetemperatur von 450°C und einem Vakuumdruck von 400 mbar durchgeführt. Der Massendurchsatz betrug 10 kg/h, die Schneckendrehzahl wurde variiert (400, 800 und 1200 U/min). Diese Prozessparameterauswahl basiert auf Vorarbeiten [12]. Über einen Zeitraum von 5 min wurde sowohl der ausgetragene Rückstand als auch das Kondensat abgewogen. Zusätzliche Kondensat- und Rückstandsproben dienen zur Materialanalyse.

Der thermisch bzw. mechanisch induzierte Abbau des Polystyrols wurde mittels Untersuchung der Schmelze-Massenfließrate (Melt Flow Rate, MFR) und Differenzkalorimetrie (Differential Scanning Calorimetry, DSC) abgeschätzt. Eine höhere Schmelzefließrate infolge der Depolymerisation und der damit einhergehenden reduzierten Viskosität lässt Rückschlüsse auf den Abbau zu. Ursache für

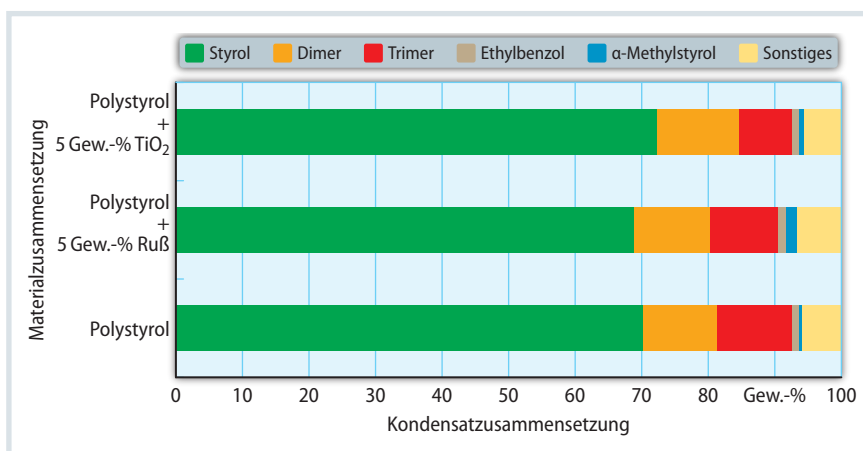
die Viskositätsänderung ist der voranschreitende Kettenabbau, der auch anhand einer reduzierten Glasübergangstemperatur in der DSC beobachtet werden kann. Die Aufheizrate bei den DSC-Messungen betrug 20 K/min. Eine Dreifachbestimmung wurde durchgeführt, wobei die Prüfkammer mit Stickstoff gespült wurde. Die Bestimmung der Glasübergangstemperatur erfolgt beim zweiten Aufheizzyklus, sodass eine vergleichbare thermische Historie sichergestellt ist. Weiterhin wurde die Kondensat ausbeute sowie die chemische Zusammensetzung des Kondensats mittels Gaschromatographie durch die Neue Materialien Bayreuth GmbH, Bayreuth, bestimmt und am IKV ausgewertet.

Den Einfluss der Füllstoffe auf die Schmelze-Massenfließrate sowie Glasübergangstemperatur zeigt **Bild 2**. Die erzielten MFR-Werte liegen zwischen 34,3 und 79,65 g/10 min. Beim ungefüllten Polystyrol liegt der MFR im Anlieferungszustand bei 0,09 g/10 min.

Ungefülltes Polystyrol erzielt bei allen Drehzahlen einen nahezu konstanten MFR-Wert von 37 g/min und wird in der weiteren Betrachtung vernachlässigt. Im Gegensatz dazu ist ein deutlicher Einfluss der Schneckendrehzahl auf die MFR bei einem Rußanteil von 5 Gew.-% zu erkennen.

Der Wert der Melt Flow Rate steigt von 34,3 g/10 min bei einer Schneckendrehzahl von 400 U/min auf 61,1 g/10 min bei 1200 U/min an. In Folge der erhöhten Oberflächenerneuerung bei steigender Drehzahl wird das Polystyrol stärker abgebaut und ein höherer MFR-Wert wird erreicht. Titandioxid als Füllstoff führt zu keinem eindeutigen Effekt. Bei einer geringen Schneckendrehzahl (400 U/min) wird ein hoher MFR-Wert von 75 g/10 min erreicht. Eine hohe Schneckendrehzahl führt anders als bei Ruß zu einem reduzierten MFR-Wert von 61,85 g/10 min.

Diese Trends werden auch durch die Betrachtung der Glasübergangstemperatur bestätigt. Sie sinkt bei einem Rußanteil von 5 Gew.-% von 80,0°C bei 400 U/min auf 71,5°C bei 1200 U/min ab und deutet auf einen zunehmenden Molekularabbau mit steigender Drehzahl hin. Titandioxid erzielt bei 400 und 800 U/min im Vergleich zu Ruß und ungefülltem PS einen höheren Molekularabbau (höherer MFR-Wert; geringere Glasübergangstemperatur).



**Bild 4.** Zusammensetzung der Kondensate in Abhängigkeit der Eingangsmaterialien

Quelle: IKV; Grafik: © Hanser



Eine hohe Schneckendrehzahl von 1200 U/min hingegen führt zu einer erhöhten Glasübergangstemperatur bei Titandioxid. Ein möglicher Grund ist, dass die Reaktionsprodukte der Depolymerisation nicht schnell genug über das Vakuumsystem abgeführt werden können und die Reaktion gehemmt wird.

### Ausbeute an Kondensat

In **Bild 3** ist die Abhängigkeit der Kondensatausbeute für die Versuchsmaterialien in Abhängigkeit der Schneckendrehzahl dargestellt. Die Ausbeute liegt allgemein im Bereich von 47,4 bis 66 Gew.-%. Die maximale Ausbeute von 66 Gew.-% erzielt Polystyrol mit einem Rußanteil von 5 Gew.-% bei einer Drehzahl von 800 U/min.

PS mit 5 Gew.-% Ruß erzielt für jede Schneckendrehzahl die jeweils höchste Kondensatausbeute. Die Drehzahlsteigerung führt zudem tendenziell zu höheren Ausbeuten. Ein Erklärungsansatz hierfür ist, dass durch die erhöhte Drehzahl die Oberflächenerneuerung zunimmt und damit die Reaktionsprodukte schneller abgeführt werden können. Außerdem reduziert eine höhere Drehzahl auch die Verweilzeit des Materials im Doppelschneckenextruder, sodass sich für das Material daraus ein Optimum ergibt. Für das Ruß-gefüllte Material liegt das Optimum bei 800 U/min, während es für Titan-gefülltes und ungefülltes PS bei 1200 U/min auftritt.

Generell zeigen die Versuche aber, dass die Kondensatausbeute für Ruß und Titandioxid auf demselben Niveau oder höher sind als bei ungefülltem Polystyrol und somit in dieser Hinsicht keinen negativen Einfluss auf den Prozess haben.

In **Bild 4** ist die mittels Gaschromatographiemessungen bestimmte Kondensatzusammensetzung für die Versuchsmaterialien bei einer Schneckendrehzahl von 1200 U/min dargestellt. Der Styrolanteil im Kondensat ist bei Titandioxid mit 72,5 Gew.-% am höchsten. Das Compound mit 5 Gew.-% Ruß erreicht den ge-

ringsten Styrolanteil von 69 Gew.-%. Ungefülltes PS zeigte einen Styrolanteil von 70,4 Gew.-%.

Auf Basis dieser Versuche scheint es einen kleinen Einfluss der Füllstoffe auf die Nebenreaktionen zu geben, sodass die Summe der entsprechenden Produkte für Ruß einen höheren und für Titandioxid einen niedrigeren Anteil haben. Jedoch sind die Styrolanteile sehr ähnlich; es konnte also kein signifikanter negativer Einfluss durch die Anwesenheit von Füllstoffen festgestellt werden.

In der Gesamtbetrachtung ergibt sich für 10 kg/h Eingangsmassestrom und den jeweils optimalen Schneckendrehzahlen aus den Ergebnissen von Kondensatausbeute und -zusammensetzung rechnerisch eine Styrolausbeute von 4,1 kg/h für Titandioxid, 4,3 kg/h für Ruß und 4,3 kg/h für reines Polystyrol. Somit führt auch hier eine Verunreinigung mit den Füllstoffen Ruß und Titandioxid im betrachteten Versuchsraum zu keinem negativen Einfluss auf die Depolymerisation.

### Fazit

Die Zugabe von Ruß und Titandioxid beeinflusst das Reaktionsgleichgewicht der Depolymerisation und den damit einhergehenden Styrolgehalt im Kondensat. Besonders bei der Verarbeitung von Kunststoffabfällen sind die Ergebnisse der Depolymerisation aufgrund unterschiedlicher Füllstoffe nicht abschätzbar. Die mit Ruß gefüllten Kunststoffcompounds erreichen im Vergleich zu reinem Polystyrol eine um bis zu 7 Gew.-% höhere Kondensatausbeute. Die Kondensatzusammensetzung wird durch die Zugabe von Ruß oder Titandioxid nur leicht beeinflusst. Dennoch wird bei der Depolymerisation von Polystyrol mit Ruß und Titandioxid eine vergleichbare Styrolausbeute im Kondensat von 4,1 bis 4,3 kg/h erreicht. Die Depolymerisation von Polystyrol im Doppelschneckenextruder stellt somit ein robustes Verfahren zum chemischen Recycling von Polystyrol dar. ■

## Die Autoren

**Univ.-Prof. Dr.-Ing. Christian Hopmann** ist Inhaber des Lehrstuhls für Kunststoffverarbeitung an der RWTH Aachen und Leiter des Instituts für Kunststoffverarbeitung (IKV) in Industrie und Handwerk an der RWTH Aachen.

**Philipp Schäfer, M.Sc.**, arbeitet seit 2017 als wissenschaftlicher Mitarbeiter im Bereich Compoundierung und reaktive Extrusion am IKV;

Philipp.Schaefer@ikv.rwth-aachen.de

**Nils Dauber, M.Sc.**, hat seine Masterarbeit zum chemischen Recycling von Polystyrol am IKV geschrieben und arbeitet seit 2020 als wissenschaftlicher Mitarbeiter im Bereich Umformsimulation am IKV.

**Dr.-Ing. Martin Facklam** ist seit 2019 Abteilungsleiter der Extrusion und Kautschuktechnologie am IKV.

### Dank

Das diesem Bericht zugrundeliegende Vorhaben Recycling von Polystyrol mittels rohstofflicher Verwertung (ResolVe) wurde mit Mitteln des Bundesministeriums für Bildung und Forschung unter dem Förderkennzeichen 033R194C gefördert. Dem BMBF gilt unser Dank. Unser Dank gilt auch unseren Projektpartnern: Institut für Aufbereitung und Recycling an der RWTH Aachen, Neue Materialien Bayreuth GmbH, Ineos Styrolution Group GmbH, Ineos Manufacturing Deutschland GmbH.

## Service

### Literatur & Digitalversion

- Das Literaturverzeichnis und ein PDF des Artikels finden Sie unter [www.kunststoffe.de/2020-11](http://www.kunststoffe.de/2020-11)

### English Version

- Read the English version of the article in our magazine *Kunststoffe international* or at [www.kunststoffe-international.com](http://www.kunststoffe-international.com)

Durch die Bauteilanalyse wird die Bemusterungsphase verkürzt. Die Messdaten werden mit den CAD Daten verglichen und invertiert in das Werkzeug übertragen.

SIMULATION

ENGINEERING

INDUSTRIELLE MESSTECHNIK

[www.units.ch](http://www.units.ch)

**units®**  
DIE EINHEIT FÜR IHREN ERFOLG