

Aus der Professur für Abfall- und Stoffstromwirtschaft  
der Agrar- und Umweltwissenschaftlichen Fakultät

Thesen der Dissertation

## **Pyrolyse von naturfaserverstärkten Kunststoffen zur Herstellung eines kohlenstoffhaltigen Füllstoffs für Thermoplasten**

zur Erlangung des akademischen Grades  
Doktor der Ingenieurwissenschaften (Dr.-Ing.)  
an der Agrar- und Umweltwissenschaftlichen Fakultät  
der Universität Rostock

vorgelegt von  
M. Eng. Constanze Uthoff  
aus Hannover

Verteidigung am 05. Oktober 2018

- *Mittels Pyrolyse kann ein qualitativ hochwertiger Füllstoff aus NFK hergestellt werden.*

Pyrolyse ist ein geeignetes Verfahren, um aus naturfaserverstärkten Kunststoffen einen hochwertigen Füllstoff für thermoplastische Matrices (hier: PP) herzustellen. Damit der Prozess ökologisch und ökonomisch sinnvoll ist, muss eine Verwertung der Pyrolyse-Co-Produkte erfolgen. Besondere Merkmale der Pyrolysekohle als Füllstoff sind gute Verarbeitungseigenschaften, da der Füllstoff nach der Pyrolyse makroskopisch eine pulverförmige Konsistenz aufweist und einen positiven Einfluss auf die Fließfähigkeit der Polymerschmelze hat. Hinzu kommt eine geringe Dichte, sodass der Verbundwerkstoff über Leichtbaupotential verfügt. Die Herausforderung bei diesem hochwertigen Recyclingvorhaben liegt in der gleichbleibenden Qualität der Pyrolysekohle, um den hohen automobilen Werkstoffanforderungen gerecht zu werden. Wichtige Einflussgrößen bei der Pyrolyse von NFK auf die Qualität und Quantität der Pyrolysekohle sind die Prozessparameter Temperatur und Verweilzeit während der Pyrolyse, die Zusammensetzung, Form und Größe des Eingangsmaterials sowie der Reaktortyp.

- *Die Prozessparameter Temperatur und Verweilzeit haben einen Einfluss auf die Kohle.*

Sowohl die Pyrolysetemperatur als auch die Verweilzeit haben einen signifikanten Einfluss auf die Eigenschaften der Pyrolysekohle. Insbesondere wird die chemische Zusammensetzung der Kohle beeinflusst, da mit steigender Temperatur und Verweilzeit der Inkohlungsgrad der Kohle steigt und damit der Anteil flüchtiger Bestandteile sinkt. Auffällig ist das Zersetzungsverhalten des NFK-Materials bei 500 °C, da es entgegen den Erwartungen zu einer Reduktion des Kohlenstoffgehalts kommt. Zurückzuführen ist dies auf Zwischenreaktionen der verschiedenen Zersetzungsprodukte aus den Natur- und Kunststofffasern sowie auf den Abbau des Polymeranteils. Im Temperaturbereich von 460 und 480 °C führt vor allem die Verweilzeiterhöhung von 10 auf 20 min zu einem Anstieg des Kohlenstoffgehalts. Die Ergebnisse zeigen, dass die Auswahl der Temperatur- und Verweilzeiteinstellung während der Pyrolyse einen entscheidenden Einfluss auf die Füllstoffeigenschaften hat. Zur Herstellung eines möglichst inerten Füllstoffs sind beispielsweise hohe Temperaturen und lange Verweilzeiten sinnvoll.

- *Der Zustand des Ausgangsmaterials hat einen Einfluss auf das Endprodukt (Kohle).*

Je größer und kompakter das Ausgangsmaterial vorliegt, desto höher ist die Feststoffausbeute bei der Pyrolyse. Wird das NFK-Material zuvor pelletiert liegt die Kohleausbeute bei rund 25 %, wohingegen eine Zerkleinerung ohne Pelletierung zu knapp 17 % Kohle führt, da das Material durch die geringe Kompaktheit thermochemisch einfacher aufzuschließen ist. Neben der Feststoffausbeute wird auch die Faserlänge durch den mechanischen Aufbereitungsschritt der Pelletierung beeinflusst, da es zu einer Verkürzung der Naturfasern kommt, die gleichzeitig die

Größe der Kohlepartikel beeinflusst. Längere Fasern im Ausgangsmaterial führen zu faserartiger Kohle (hier: Aspect ratio 7,33) und kürzere Fasern zu partikelförmiger Kohle (hier: Aspect ratio 2,86). Somit kann über den Zustand des Ausgangsmaterials Einfluss auf die Morphologie der Kohle genommen werden, die wiederum die späteren Werkstoffeigenschaften beeinflusst.

- *Das Upscaling der Pyrolyse vom Labormaßstab auf eine Technikumsanlage ist vergleichbar.*  
Die Versuche haben gezeigt, dass es bei den Labor- und Technikumsversuchen zu signifikanten Unterschieden in der chemischen Zusammensetzung der Kohle sowie bei der Feststoffausbeute kommt. Ausschlaggebend dafür sind die verschiedenen Pyrolyseöfen, die das Ausgangsmaterial unterschiedlich aufheizen. Befindet sich das zu pyrolysierende Material, wie beim Laborversuch, in der Aufheizphase bis zur Erreichung der Solltemperatur bereits im Reaktor, so kann der thermochemische Abbauprozess unmittelbar einsetzen. Dies hat zur Folge, dass das Material besser umgesetzt wird und die Kohle am Ende der Pyrolyse einen höheren Kohlenstoffgehalt aufweist. Gleichzeitig sinkt aufgrund der besseren Materialzersetzung die Feststoffausbeute. Gelangt das NFK-Material, wie beim Technikumsversuch, erst bei Solltemperatur in den Reaktor, wird das Material schlechter aufgeschlossen, sodass der Kohlenstoffgehalt in der Kohle gegenüber den Laborproben geringer ausfällt (höheres H/C-Verhältnis). Daraus folgt, dass beim Upscaling mit unterschiedlichen Pyrolyseöfen Anpassungen an den Prozessparametern vorgenommen werden müssen, um vergleichbare Ergebnisse in Bezug auf Ausbeute und Zusammensetzung zu erzielen.

- *Das kohleverstärkte Material besitzt gegenüber Verbundwerkstoffen mit mineralischen Füllstoffen ökologische Vorteile.*

Anhand der Ergebnisse der C14-Analyse wird gezeigt, dass die Kohle noch ca. 40 % fossilen Kohlenstoff aus den Kunststofffasern enthält. Dennoch verfügt die Pyrolysekohle über mehr als die Hälfte an erneuerbarem Kohlenstoff. Unter der Annahme, dass das Compound einen Füllstoffgehalt von 20 wt.-% Kohle aufweist, liegt der „Bio-Anteil“ lediglich bei 12 %, sodass keine Klassifizierung als biobasierter Kunststoff nach ASTM D6866 möglich wäre. Der Mindestanteil an biobasiertem Material liegt nach dieser Norm bei 20 % [144].

Die ökologische Abschätzung macht deutlich, dass eine Nutzung der Pyrolyse-Co-Produkte durch z.B. Verkauf oder Energienutzung unbedingt nötig ist, damit das kohleverstärkte Compound keine höheren Umweltauswirkungen als das talkumgefüllte Material aufweist. Da der Pyrolyseprozess in beiden Fällen, aufgrund des Technikumsmaßstabs, nicht optimiert werden konnte, ist davon auszugehen, dass bei einer, speziell auf dieses Material ausgelegten Anlage, die negativen ökologischen Auswirkungen geringer ausfallen, als beim talkumverstärkten PP bzw. ungefüllten PP. Darüber hinaus zeigen die Ergebnisse der Materialprüfung, dass eine Aufbereitung der Kohle

nicht unbedingt nötig ist, sodass dieser Prozessschritt, der ebenfalls aufgrund einer nicht optimal eingestellten Anlage mit einem hohen Energiebedarf ins Gewicht fällt, ggf. entfallen kann.

- *Das untersuchte Entsorgungskonzept mit einer teilweise stofflichen Nutzung der NFK-Reste ist grundsätzlich sinnvoll.*

Das hochwertige Recyclingvorhaben für NFK-Abfälle ist grundsätzlich umsetzbar, wobei trotz Niedertemperaturpyrolyse ein hoher Energieinput erforderlich ist. Demnach ist eine sinnvolle Nutzung der Pyrolyse-Co-Produkte zwingend erforderlich. Das grundlegende Ziel, einen Füllstoff für Thermoplasten zu generieren, kann durch die pyrolytische Zersetzung des NFK-Materials sehr gut abgebildet werden. Da die Aufbereitung der Kohle keine signifikante Verbesserung im Werkstoff zur Folge hat, kann dieser Prozessschritt entfallen und die Kohle nahezu unmittelbar nach der Pyrolyse verarbeitet werden. Wesentliche Vorteile des kohleverstärkten Materials sind die Gewichtsreduzierung und die Verbesserung der Fließfähigkeit. Allerdings gilt es die mechanischen Eigenschaften weiter zu optimieren, um den automobilen Werkstoffanforderungen gerecht zu werden.

Langfristig muss es das Ziel sein, eine ökonomisch und ökologisch sinnvolle Prozesskette mit der nötigen Infrastruktur von der Sammlung der Abfälle über die pyrolytische Zersetzung bis hin zum fertigen Spritzgießgranulat aufzubauen.