Veröffentlichung zum IGF-Forschungsprojekt

„Recyclingmethoden von Konsumgütern bestehend aus Biopolymeren“

Bewilligungszeitraum: **1. Januar 2014 bis 31. Dezember 2015**

AiF Forschungsvorhaben Nummer: **CORNET 107 EN**

Forschungsstelle: **Prüf- und Forschungsinstitut Pirmasens e.V.**

Projektleiter: **Dr. Michael Müller**

Autoren: Dr. Michael Müller
Dr. Stefan Dröge

1 Zusammenfassung

Zielstellung

Das Ziel des Gesamtprojektes war es, traditionelle und neuartige Recyclingtechnologien für biobasierte Polymere zu evaluieren und nachhaltige „End-of-Life"-Strategien zu definieren. Dazu wurde eine neue Technologie (Hochdruckhydrolyse) eingesetzt, mit der Zielstellung die Polymere zu deren Monomeren zu hydrolysieren, um diese als Plattformchemikalien für die Industrie oder als Rohstoff für die anaerobe Fermentation zu Biogas zu nutzen.

Die Kombination aus traditionellem Schmelzrecyceln und Hydrolyse kann eine zentrale Rolle zur Verlängerung des Lebenszyklus und des Aufbaus eines echten Cradle-to-Cradle Prozesses einnehmen. Dadurch werden Rohstoffe für die kunststoffproduzierende und –verarbeitende Industrie nachhaltiger und mit reduziertem Einfluss auf die Umwelt und den CO_2-Fussabdruck produziert.

Chemisches / bio-technologisches Recyceln

Verschiedene biobasierte und biologisch abbaubare Polymere wurden auf ihre Hydrolysierbarkeit mittels Thermodruckhydrolyse (TDH) untersucht. Die TDH wird in einem Hochdruckreaktor bei Temperaturen zwischen 130 und 200 °C und korrespondierenden Drücken durchgeführt. Säurekatalysatoren können hinzugegeben werden, um die Hydrolyse zu verbessern bzw. zu beschleunigen. Von den getesteten Materialien wurden die besten Ergebnisse mit Polylactid (PLA) erzielt. PLA konnte mit Umsätzen von über 95 % nahezu vollständig zu Milchsäure hydrolysiert werden. Darüber hinaus konnte ein Autokatalyse-Prozess mit Milchsäure als Katalysator erfolgreich demonstriert werden. Dieses Verfahren hat den Vorteil der reduzierten Kontaminierung mit Fremdsubstanzen, wie es z.B. mit Salpetersäure der Fall ist. Darüber hinaus kann das Hydrolyseprodukt von PLA, Milchsäure, wieder als Katalysator für frisches PLA eingesetzt werden.

Zu den weiteren getesteten Materialien zählte PHB, Celluloseacetat mit Reispelzen und stärkebasierte Polymere. Diese Materialien sind vornehmlich für eine anaerobe Fermentation zu Biogas als End-of-Life Lösung geeignet. Eine Vorbehandlung zur Verbesserung der Verfügbarkeit dieser Materialien in einem Biogasreaktor war nicht notwendig und vergleichbare Biogasausbeuten zu Standardsubstraten in landwirtschaftlichen Biogasanlagen konnten erreicht werden.

Die Hydrolyse von PLA zu Milchsäure könnte ebenfalls für die Biogasindustrie von Bedeutung sein wenn organische Abfälle mit PLA-basierten Kunststoffen kontaminiert sind. Hier könnte die Hydrolyse zwei Ziele erreichen: Hydrolyse des PLA zu fermentierbarer Milchsäure und gleichzeitige Hygienisierung des Substrats. Eine manuelle Separation des Kunststoffs wäre nicht mehr notwendig.

Einsatz in der Industrie

Derzeitig ist der Anteil von PLA am Kunststoffmarkt noch relativ klein. Dadurch sind die Applikationen von recyceltem PLA aus Abfällen der Konsumenten limitiert. Dennoch kann das Projekt interessante Anwendungen für die PLA-herstellende und –verarbeitende Industrie aufzeigen. Industrieller Produktionsabfall ist weniger kontaminiert und die Zusammensetzung ist bekannt. Die Projektergebnisse können dazu beitragen Schmelzrecyclingstrategien zu implementieren, die die Wertschöpfung von recyceltem PLA verbessern. PLA-Abfälle die nicht durch Schmelzen recycelt werden können, könnten mittels Hydrolyse durch TDH als Milchsäure der Polymerisierung zu neuem PLA zugänglich gemacht werden.

Daneben können Abfallvergärungsanlagen von den Ergebnissen profitieren. Abfallvergärungsanlagen müssen kontaminierende Plastikreste aufwendig aussortieren. Würde PLA als Verpackungsmaterial genutzt werden, könnte durch ein TDH-Verfahren der Kunststoff verflüssigt und fermentierbar gemacht werden, wodurch eine arbeitsaufwändige Separation überflüssig wäre.

Schlussfolgerung

Die Projektergebnisse zeigen verschiedene End-of-Life Lösungen für biobasierte Polymere und speziell für Polylactid, welches durch Schmelzen und Hydrolysieren zu einer weiteren Wertschöpfung führt. Das Hydrolyseprodukt Milchsäure kann als Rohstoff zur Repolymerisierung oder als Plattformchemikalie genutzt werden. Eine Kombination der Verfahren führt zu einer Verlängerung des Lebenszyklus und einem echten technischen Cradle-to-Cradle Verfahren für PLA.

Danksagung für Forschungsvorhaben mit kooperierender Forschungsvereinigung

Das Forschungsvorhaben IGF CORNET 107 EN der AiF-Forschungsvereinigung PFI wurde über die AiF im Rahmen des Programms zur Förderung der Industriellen Gemeinschaftsforschung (IGF) vom Bundesministerium für Wirtschaft und Energie aufgrund eines Beschlusses des Deutschen Bundestages gefördert. Dafür sei an dieser Stelle herzlich gedankt.

Gefördert durch: Bundesministerium für Wirtschaft und Energie aufgrund eines Beschlusses des Deutschen Bundestages

cornet

Forschungsnetzwerk Mittelstand AiF

FLANDERS INNOVATION & ENTREPRENEURSHIP

Flanders State of the Art

Unser Dank gilt außerdem den beteiligten Firmen der polymerherstellenden und –verarbeitenden Industrie, sowie den Firmen im Bereich der anaeroben Fermentation für die Unterstützung der Arbeiten und dem Partnerinstitut Centexbel für die gelungene Kooperation.

2 Abstract

Objective

The overall goal of the project was to evaluate traditional and novel recycling technologies for biobased polymers and the definition of sustainable end-of-life strategies. A new technology (high pressure hydrolysis) was employed, aiming at hydrolyzing the polymers to their building blocks in order to use them as platform chemicals for the industry or as feedstock for anaerobic digestion.

The combination of traditional melt recycling and hydrolysis can be a key-technology to increase the material life cycle and to create a true cradle-to-cradle approach leading to a more sustainable feedstock production with reduced stress on the environment and improved carbon footprint of the plastic processing and consumer good industry.

Chemical / biotechnological recycling

Several biobased and biodegradable polymers were investigated on their hydrolysis potential using thermal pressure hydrolysis (TPH). TPH takes place in a high pressure reactor at temperatures ranging from 130 to 200 °C with corresponding pressures. Acid catalysts can be added to improve or accelerate the hydrolysis. Of the tested materials best results were achieved with PLA with a hydrolysis yield of over 95 %. PLA could be hydrolyzed to lactic acid using nitric acid or lactic acid. Using lactic acid has the additional benefit of reducing the addition of contaminating substances. Furthermore, the hydrolysis product from PLA can be used to hydrolyze fresh PLA in a cyclic autocatalytic process, reducing completely the need of fresh catalysts for each processcycle.
Other materials tested were PHB, cellulose acetate with rice husks, and a starch based material. These materials were best utilized in anaerobic digestion to biogas. These materials do not need any preconditioning for biogas production and led to biogas yields comparable to typical feedstocks used in agricultural biogas plants.
The hydrolysis of PLA to lactic acid could also serve the biogas industry when PLA contaminates organic waste serving to goals, conversion of PLA to fermentable lactic acid and sanitation of the organic waste.

Industry application

Currently the share of PLA on the plastic market is low. Hence, the applications for PLA recycling from consumer waste are limited. However, the project revealed applications that are promising for the PLA producing and processing industry. Production waste in these industries is not contaminated and the composition is well known. The results of the project can help to implement melt recycling strategies that allow improved usage of recycled PLA. PLA waste streams not suitable for melt recycling could be hydrolyzed with TPH and the resulting lactic acid solution could be re-polymerized to new PLA.

Another industry that can benefit from the results are waste digestion plants. Digestion of biological waste struggles with plastic contamination. If PLA would be used as packaging material, an upstream TPH process could help to liquefy the plastic contamination and a labor intensive separation would be obsolete, since lactic acid can easily be digested.

Conclusions

The project results show several end-of-life options for biobased polymers and especially for polylactide which can be revalorized through melt processing or hydrolysed to lactic acid which can be used as feedstock for repolymerization or for the industry as platform chemical. The combination of both leads to an extended life cycle and true cradle-to-cradle approach of PLA.

Acknowledgement

The research project CORNET 107 EN of the co-operating research associations was funded by the Federal Ministry for Economic Affairs and Energy within the programme of “promoting pre-competitive joint research” and carried out under the umbrella of the German Federation of Industrial Co-operative Research Associations (AiF). We would like to express our sincere thanks for this support.

Supported by:
Federal Ministry for Economic Affairs and Energy
on the basis of a decision by the German Bundestag
cornet
Forschungsnetzwerk Mittelstand
FLANDERS INNOVATION & ENTREPRENEURSHIP
Flanders State of the Ar

We would also like to thank the companies of the polymer producing and processing sectors, as well as companies in sector of anaerobic digestion for supporting the project work and sampling and the partner institute Centexbel for a successful cooperation.