

The German Section of the Combustion Institute (CI)
Deutsche Vereinigung für Verbrennungsforschung (DVV)

32.
Deutscher Flammentag
2025

15. - 17.09.2025

Paderborn

Bedeutung von sekundären Gasphasenreaktionen bei der Pyrolyse von PMMA: Experimente und Modellierung

S. Pielsticker^{1*}, K. Gfall^{1,2} und R. Kneer¹

*pielsticker@wsa.rwth-aachen.de

¹ Lehrstuhl für Wärme- und Stoffübertragung (WSA), RWTH Aachen University,
Augustinerbach 6, 52056 Aachen, Deutschland

² Leibniz-Institut für Polymerforschung Dresden, Hohe Straße 6, 01069 Dresden, Deutschland

Abstract

Die wachsende Menge an Kunststoffabfällen erfordert die verstärkte Suche nach effektiven Recyclingstrategien. Polymethylmethacrylat (PMMA), ein weit verbreiteter thermoplastischer Kunststoff, stellt aufgrund seiner Langlebigkeit eine Herausforderung für das Abfallmanagement dar. Das chemische Recycling mittels Pyrolyse bietet einen vielversprechenden Ansatz zur Umwandlung von PMMA-Abfällen in wertvolle Ressourcen sowie zur Förderung einer Kreislaufwirtschaft. Bei der Pyrolyse erfolgt eine thermische Zersetzung in einer inerten Atmosphäre, wobei das Monomer Methylmethacrylat (MMA) und andere nutzbare Verbindungen entstehen. Das Zusammenspiel von primärer Depolymerisation des PMMA (Feststoffphase) und sekundärer Zersetzung in Monomerbruchstücke (Gasphase) hat starken Einfluss auf die Selektivität der Endprodukte bzw. den Wirkungsgrad des Recyclingprozesses. Neben der Partikel- und Gastemperatur spielt dabei insbesondere die jeweilige Verweilzeit eine entscheidende Rolle. In dieser Studie wird das Produktspektrum bei der PMMA-Pyrolyse in einem Wirbelschichtreaktor mit Hilfe eines Fourier-Transform-Infrarotspektrometers bestimmt. Um die Rolle der sekundären Pyrolyse näher zu untersuchen, werden zusätzlich Experimente mit reinem gasförmigem MMA durchgeführt, um primäre und sekundäre Reaktionspfade zu differenzieren.

Einleitung

Das wachsende Problem der Kunststoffabfälle hat das weltweite Streben nach wirksamen Recyclingstrategien verstärkt. Polymethylmethacrylat (PMMA), ein weit verbreiteter Thermoplast, der für seine Transparenz und Witterungsbeständigkeit bekannt ist, stellt aufgrund seiner Langlebigkeit und weit verbreiteten Verwendung eine Herausforderung für die Abfallwirtschaft dar. Das chemische Recycling durch Pyrolyse ist ein vielversprechender Weg, um PMMA-Abfälle im Sinne einer Kreislaufwirtschaft in wertvolle Ressourcen zurückzuwandeln [1]. Die Pyrolyse von PMMA umfasst die thermische Zersetzung in einer inerten Atmosphäre, wobei das Monomer Methylmethacrylat (MMA) und andere wertvolle Verbindungen entstehen. Die Effizienz des Prozesses hängt vom Verständnis der Reaktionskinetik der thermischen Zersetzung ab. Faktoren wie Temperatur, Aufheizgeschwindigkeit, Molekulargewicht und Katalysatoren oder Verunreinigungen beeinflussen die Depolymerisations- und Abbaupfade. Ein üblicher Ansatz ist die Annahme, dass während der primären Pyrolyse die PMMA-Polymerketten zu MMA-Monomeren gespalten, die dann anschließend in der Gasphase weiter zu kleineren Abbauprodukten zersetzt werden. Das Verständnis der Wechselwirkung zwischen primären und sekundären Reaktionen ist entscheidend für die Optimierung der Pyrolyse, insbesondere wenn die Verweilzeiten von Partikeln und Gasen separat gesteuert werden können [2]. Um die Rolle der sekundären Pyrolyse und die relevanten Mechanismen zu klären, werden Experimente mit reagierenden festen PMMA-Partikeln und reinem gasförmigem MMA durchgeführt. Sowohl für den primären Abbau des Feststoffs als auch für die anschließenden Zersetzungsreaktionen in der Gasphase werden verschiedene Modellansätze untersucht, um den notwendigen Detaillierungsgrad der Modellierung zu evaluieren.

Experimentelle Untersuchung

Für die experimentelle Untersuchung wird ein Wirbelschichtreaktor in zwei leicht unterschiedlichen Modifikationen verwendet. In beiden Konfigurationen wird die Reaktionstemperatur ($T_B = 623\text{--}1073\text{ K}$) über einen elektrisch beheizten Ofen eingestellt, in dem der Reaktor platziert ist. Das Bett aus Al_2O_3 -Partikeln ($d_p = 100\text{--}180\text{ }\mu\text{m}$) wird mit einem N_2 -Strom fluidisiert.

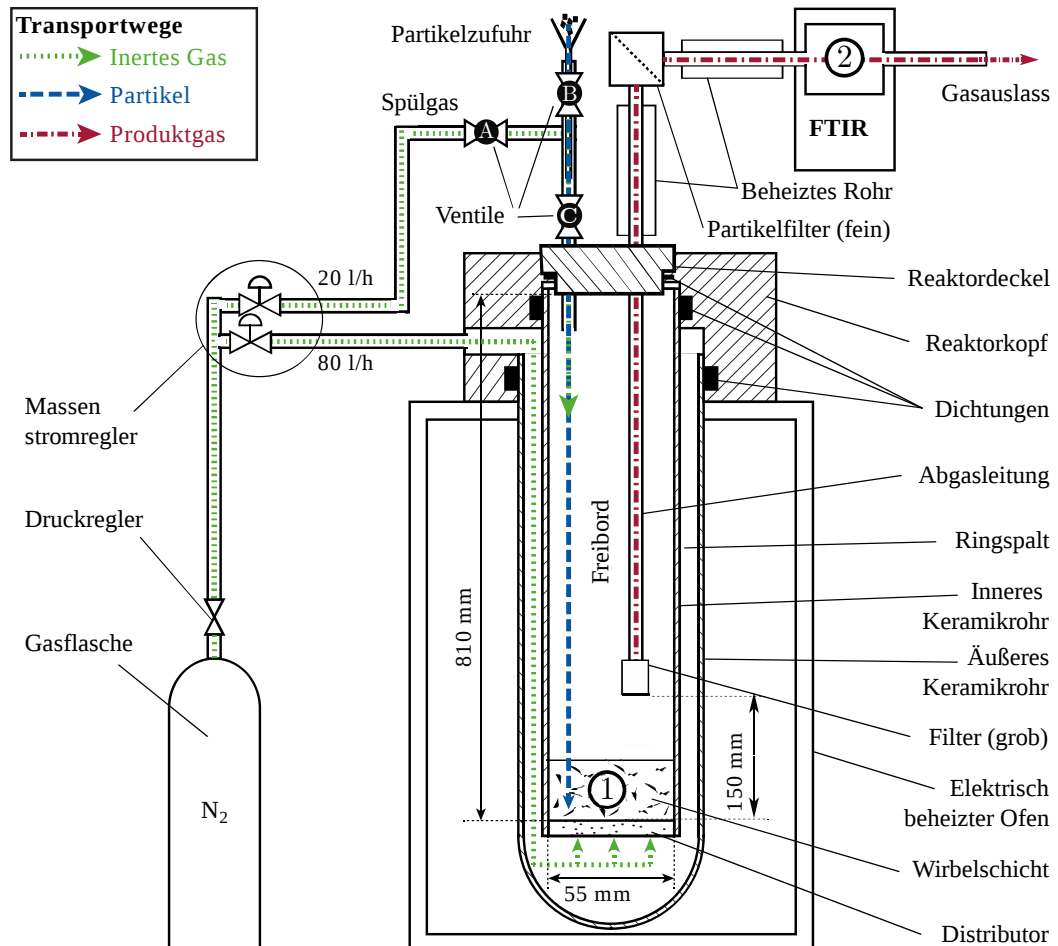


Abbildung 1. Wirbelschichtreaktor für die experimentelle Untersuchung der Pyrolyse von PMMA-Partikeln [3].

Um die pyrolytische Zersetzung der festen PMMA-Partikel zu untersuchen, werden diskontinuierlich Brennstoffproben ($m_{\text{PMMA}} = 15\text{ mg}$, $d_p = 600\text{--}800\text{ }\mu\text{m}$) über ein Schleusensystem und einen Spülgasstrom in das Bett eingebracht, wie in Abbildung 1 dargestellt. Das PMMA-Probenmaterial besteht aus recyceltem PLEXIGLAS® der Firma Röhm. Das ursprüngliche Material wurde durch radikalische Polymerisation mit einer molaren Masse von $M = 400.000\text{ g mol}^{-1}$ synthetisiert. Als recyceltes Material wird jedoch aufgrund des Alterungsprozesses eine niedrigere molare Masse erwartet. Während die Partikel bis zur vollständigen Zersetzung im Reaktor verbleiben, vermischen sich die gasförmigen Reaktionsprodukte, das Fluidisierungsgas und das Spülgas miteinander und verlassen die Reaktionszone über ein beheiztes Abgasrohr. Beim verwendeten Fluidisierungsvolumenstrom von 80 l/h beträgt die Verweilzeit der Gase in der heißen Reaktionszone etwa 6 bis 8 s.

Bei der MMA-Pyrolyse wird ein leicht modifizierter Reaktor verwendet. Der Spülgasstrom wird zunächst durch ein temperiertes Bad aus flüssigem MMA geleitet, bevor er auf eine bestimmte Temperatur abgekühlt wird, um einen mit MMA gesättigten Gasstrom zu erzeugen. Der Prozess ist ähnlich wie beim Kalibrierungsprozess, der in der Studie von Pielsticker et al. [4] beschrieben wird. Anschließend wird der Gasstrom durch ein kleines Keramikrohr zum Boden des Reaktors geleitet und vermischt sich mit dem Bett. Durch eine Veränderung des Volumenstroms zwischen 50 und 150 l/h wird die mittlere

Verweilzeit des Gases je nach Temperatur zwischen 3,0 und 9,1 s (773 K) bzw. 2,4 und 7,2 s (973 K) variiert.

Modellierung

Die mathematische Modellierung des Pyrolyseprozess von PMMA im Wirbelschichtreaktor untergliedert sich in drei Teilmodelle: ein Partikelmodell für Massen- und Energiebilanz zur Berechnung der Partikeltemperatur, ein reaktionskinetisches Modell zur Bestimmung der freigesetzten Produkte aus dem Partikel und ein Gasphasenmodell zur Beschreibung sekundärer Zersetzungsreaktionen und dem Gas-transport von der Reaktionszone in der Wirbelschicht zum FTIR-Analysator.

Die Energiebilanz dient dazu, die zeitabhängige homogene Partikeltemperatur $T_P(t)$ zu bestimmen. Wie in Gfall et al. [3] gezeigt, ist die Annahme einer homogenen Partikeltemperatur gerechtfertigt, da die intrapartikulären Transportwiderstände kleiner ausfallen als der externe Widerstand zwischen Partikel und Bett. Die zugehörige Energiebilanz in Gleichung (1) für einen repräsentativen Einzelpartikel berücksichtigt bei der Partikelerwärmung einen konvektiven Wärmeübergang, Wärmeübertragung durch Strahlung sowie eine Energiesenke durch die endotherme Depolymerisationsreaktion und die Verdampfung des MMA im Partikel:

$$m_P \cdot c_P \cdot \frac{dT_P}{dt} = \alpha \cdot S_P \cdot (T_G - T_P) + \dot{Q}_{\text{Str}} + \frac{dm_P}{dt} \cdot (\Delta h_{\text{Depol}} + \Delta h_V) \quad (1)$$

Sowohl für den konvektiven Wärmeübergangskoeffizienten α als auch für den Strahlungswärmestrom $\dot{Q}_{\text{Str}}$ werden je nach Partikelposition unterschiedliche Modellierungsansätze genutzt um den veränderlichen Randbedingungen während des Dosierprozesses und der Reaktion im Wirbelbett gerecht zu werden. Eine detaillierte Beschreibung aller berücksichtigten Gleichungen für die Partikelbewegung und die Wärmeübertragung ist in der Arbeit von Pielsticker et al. [5] zu finden. Benötigte Stoffdaten (z. B. Wärmekapazität c_P , Dichte ρ_P) und Enthalpien (Δh_{Depol} , Δh_V) für den PMMA-Partikel sind aus der Arbeit von Pielsticker et al. [4] entnommen. Die Massenbilanz in Gleichung (2) beschreibt den zeitabhängigen Massenverlust eines Partikels und ist hier direkt für das genutzte Einschnittreaktionsmodell formuliert:

$$\frac{dm_P}{dt} = m_{P,0} \cdot r_{\text{PMMA}}(T_P) \cdot \left(1 - \frac{m_P}{m_{P,0}}\right) \quad (2)$$

Die aktuelle Partikelmasse m_P kann aus der anfänglichen Partikelmasse $m_{P,0}$ abgeleitet werden. Zusätzlich erfolgt eine Skalierung mit einer fiktiven Partikelanzahl, um die Masse der aufgegebenen Probe zu erzielen. Die charakteristische Reaktionsrate $r_{\text{PMMA}}(T_P)$ ist dabei direkt an die Partikeltemperatur gekoppelt und kann somit auch Effekte durch limitierten Wärmetransport beschreiben. Sie folgt der gegebenen Reaktionskinetik aus Abbildung 3.

Die Produkte des primären Pyrolysemodells in der Partikelphase dienen als Quellterme im Gasphasenmodell. Je nach aktueller Partikelposition wird der Quellterm in einem anderen Gasphasenelement appliziert. Die verschiedenen Gasphasenelemente („Freibord über der Wirbelschicht“, „Wirbelschicht“, „Abgasleitung“, „Filter“ und „FTIR-Gaszelle“) repräsentieren die unterschiedlichen Zonen des Reaktorsystems und berücksichtigen durch unterschiedliche Volumina und Temperaturen das Transport- und Reaktionsverhalten entlang der Gastransportstrecke vom Wirbelbett zum FTIR-Analysator. Die Gasphasenreaktion erfolgt vereinfachend ebenfalls mittels eines Einschnittreaktionsmodells mit Arrhenius-Ansatz (analog der bisher betrachteten Teezersetzung [5]) mit der bestimmten MMA-Zersetzungs-kinetik aus Gleichung (4).

Die Modellimplementierung ist objektorientiert in MATLAB realisiert, sodass eine einfache Austauschbarkeit einzelner Modellkomponenten (z. B. Wärmeübertragungsmodell, primäres Reaktionsmodell oder Gasphasenreaktionsmodell) erfolgen kann [6].

Ergebnisse

Im folgenden Abschnitt werden die Ergebnisse der durchgeführten Versuche und korrespondierenden Modellierungen vorgestellt. Zunächst erfolgt eine Betrachtung der Experimente mit reinem MMA, wo

lediglich die Zersetzung in der Gasphase untersucht wird. Die gewonnenen Ergebnisse dienen als wichtige Eingangsgröße in das gekoppelte Pyrolysemodell, wo primäre Zersetzungsreaktionen im Partikel und sekundäre Gasphasenreaktionen simultan betrachtet werden können. Dies erlaubt eine tiefgreifende Analyse der zugrundeliegenden Reaktionspfade während der PMMA-Pyrolyse, bei der primäre und sekundäre Reaktionen mit dem vorliegenden Reaktoraufbau nicht getrennt voneinander untersucht werden können.

Abbildung 2 zeigt die Ausbeuten von MMA ($C_5H_8O_2$) und leichten gasförmigen Zersetzungsprodukten bei unterschiedlichen Reaktortemperaturen T und drei verschiedenen Volumenströmen $\dot{V}$ (50, 100 und 150 l/h). Unter der Annahme eines idealen Strömungsrohres resultieren daraus die angegebenen mittleren Gasverweilzeiten zwischen 2,4 und 9,1 s. Im Niedertemperaturbereich bis 823 K sind die hauptsächlich zu beobachtende Reaktionsprodukte CO_2 , Methanol (CH_3OH) und Formaldehyd (CH_2O). Erstes und Letztes resultieren als Produkte der beiden Hauptsplittingsreaktionen, wie von Zeng et al. [2] und Forman et al. [7] beschrieben. Die Bildung von Methanol lässt sich über die Spaltung der CO-Bindung, die Bildung von OCH_3 -Radikalen und einer Wasserstoffaddition erklären. Insbesondere im Temperaturbereich zwischen 873 und 943 K werden signifikante Mengen CH_2O gebildet, bevor ab höheren Temperaturen vor allem reine Kohlenwasserstoffe (CH_4 , C_2H_4 , C_3H_6 und C_6H_6) und CO gebildet werden.

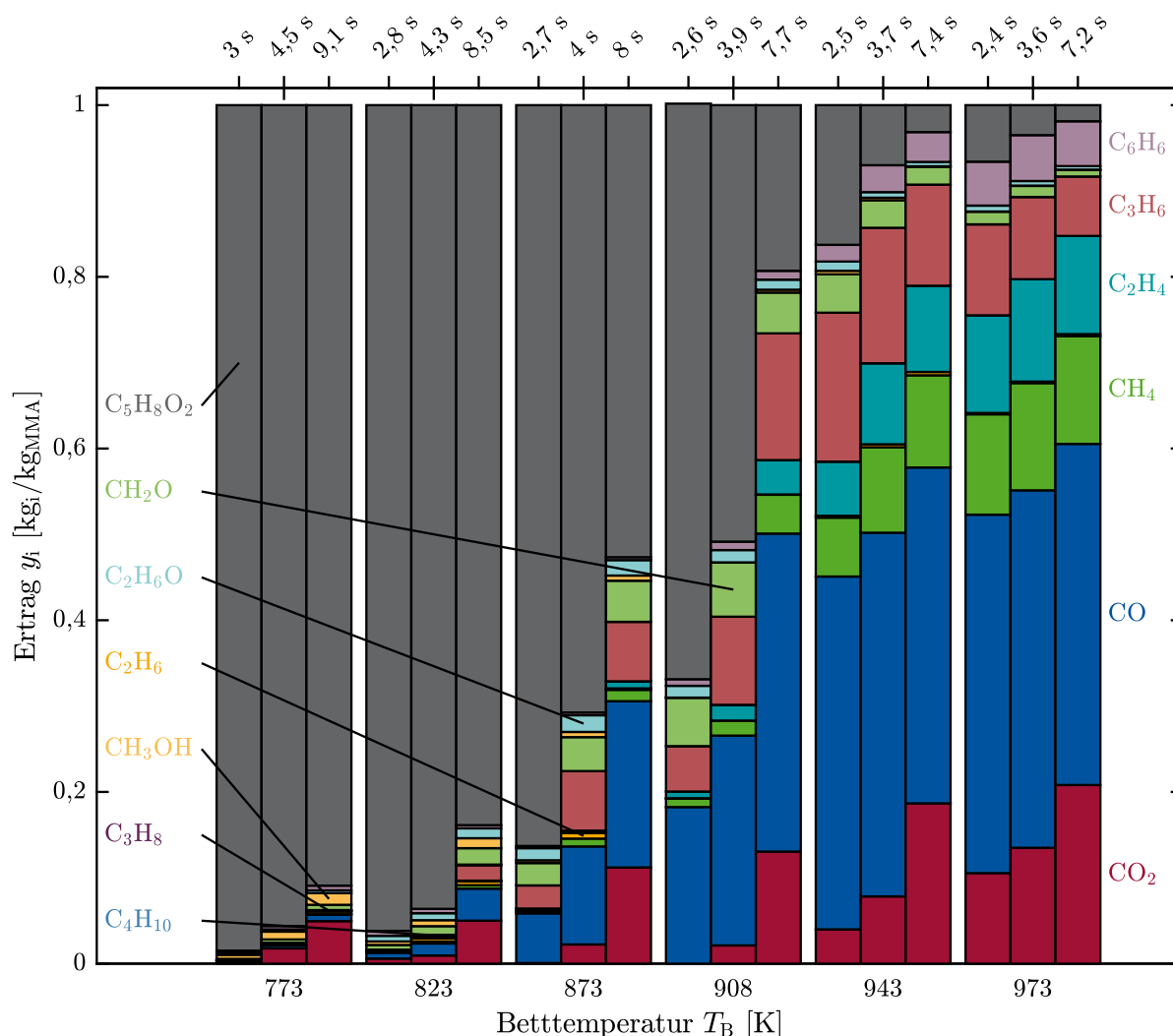


Abbildung 2. Zersetzungsprodukte von MMA bei der Pyrolyse in N_2 für verschiedene Reaktortemperaturen und Gasvolumenströme

Durch Variation des Volumenstroms können verschiedene Gasverweilzeiten unter heißen Bedingungen untersucht werden. Für den untersuchten Temperaturbereich ist zwischen 873 und 943 K die stärkste Abhängigkeit von der untersuchten Verweilzeit zu beobachten. Für geringere Temperaturen liegt die

Zersetzung von MMA in Leichtgasprodukte selbst bei der größten Verweilzeit unter 20 %, während höhere Temperaturen bei den untersuchten Verweilzeiten zu Zersetzung von mehr als 80 % führen. Für Temperaturen außerhalb des gezeigten Temperaturbereichs ist die Zersetzung entweder nicht signifikant oder es findet ein nahezu vollständiger Umsatz statt. Beide Bedingungen lassen daher keine Rückschlüsse auf die Zersetzungskinetik zu.

Unter der Annahme einer idealen Pfropfenströmung im Reaktor und einer globalen Einschritt-Zersetzungsreaktion kann die charakteristische Zersetzungsrate r_{MMA} des MMA in Leichtgaskomponenten mittels Gleichung 3 beschrieben werden

$$r_{\text{MMA}} = \ln(1 - y_{\text{LG}}) \cdot \frac{\dot{V}}{V} \quad (3)$$

wobei y_{LG} die summierte Ausbeute an leichten Gasen und V das Reaktorvolumen zwischen Bett und Reaktorausgang ist. Obwohl es für die Modellierung der Gasphasenreaktion bei der MMA-Zersetzung auch detailliertere Mechanismen gibt (z.B. Yang et al. [8]), wird hier zunächst auf eine detailliertere Modellierung verzichtet, um die Kopplung mit dem primären PMMA-Partikelreaktionsmodell und dem Reaktormodell zu gewährleisten. Die vorhandenen Messdaten bieten sich aber auch für eine tiefergehende Modellierung der vorliegenden Gasphasenchemie an.

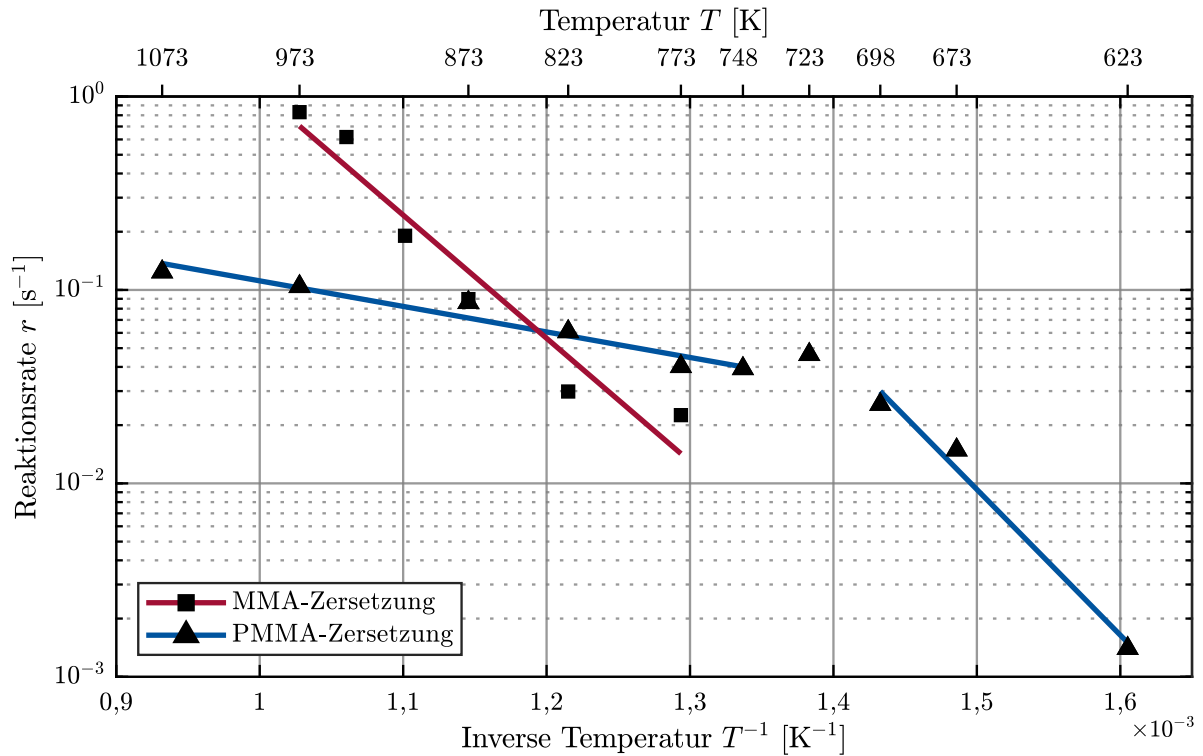


Abbildung 3. Arrhenius-Diagramm für die Einschritt-Zersetzungs kinetik von MMA im Vergleich zur primären Zersetzungs kinetik von PMMA mit kinetisch kontrolliertem und Wärmetransport limitiertem Reaktionsregime [3].

Abbildung 3 zeigt die ermittelten Reaktionsraten in einem Arrhenius-Diagramm. Der lineare Zusammenhang zeigt, dass die MMA-Zersetzungsrate über einen Arrhenius-Ansatz

$$r_{\text{MMA}} = A_{\text{MMA}} \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{R \cdot T}\right) \quad (4)$$

modelliert werden kann. Über eine Minimierung der Fehlerquadrate werden die kinetischen Parameter Aktivierungsenergie $E_a = 99,1$ kJ/mol und präexponentieller Faktor $A_{\text{MMA}} = 1,02 \cdot 10^5$ s $^{-1}$ bestimmt.

Zusätzlich ist auch die primäre Zersetzungskinetik von PMMA in Abbildung 3 gezeigt, die in der Studie von Gfall et al. [3] mit dem gleichen Reaktorsystem bestimmt wurde. Hierbei sind zwei unterschiedliche Reaktionsregime – gekennzeichnet durch unterschiedliche Steigungen – zu beobachten. Für den reaktionskinetisch limitierten Bereich für Temperaturen $T < 700$ K sind für das globale Einschrittmodell die intrinsischen Parameter $E_a = 144$ kJ/mol und $A_{\text{PMMA}} = 1,85 \cdot 10^9 \text{ s}^{-1}$ bestimmt. Für höhere Temperaturen wird die Reaktion durch einen unzureichenden Wärmetransport von der Wirbelschicht zum PMMA-Partikel limitiert. Dieser Effekt kann über eine scheinbare Reaktionskinetik mit den Parametern $E_a = 25,3$ kJ/mol und $A_{\text{PMMA}} = 2,33 \text{ s}^{-1}$ beschrieben werden.

Um das Zusammenspiel von primärer Zersetzung des festen PMMA während der Pyrolyse und die sekundäre Gasphasenzersetzung von MMA zu analysieren, werden experimentelle Ergebnisse der PMMA-Pyrolyse aus dem Wirbelschichtreaktor mit unterschiedlichen Modellierungsansätzen in Abbildung 4 verglichen.

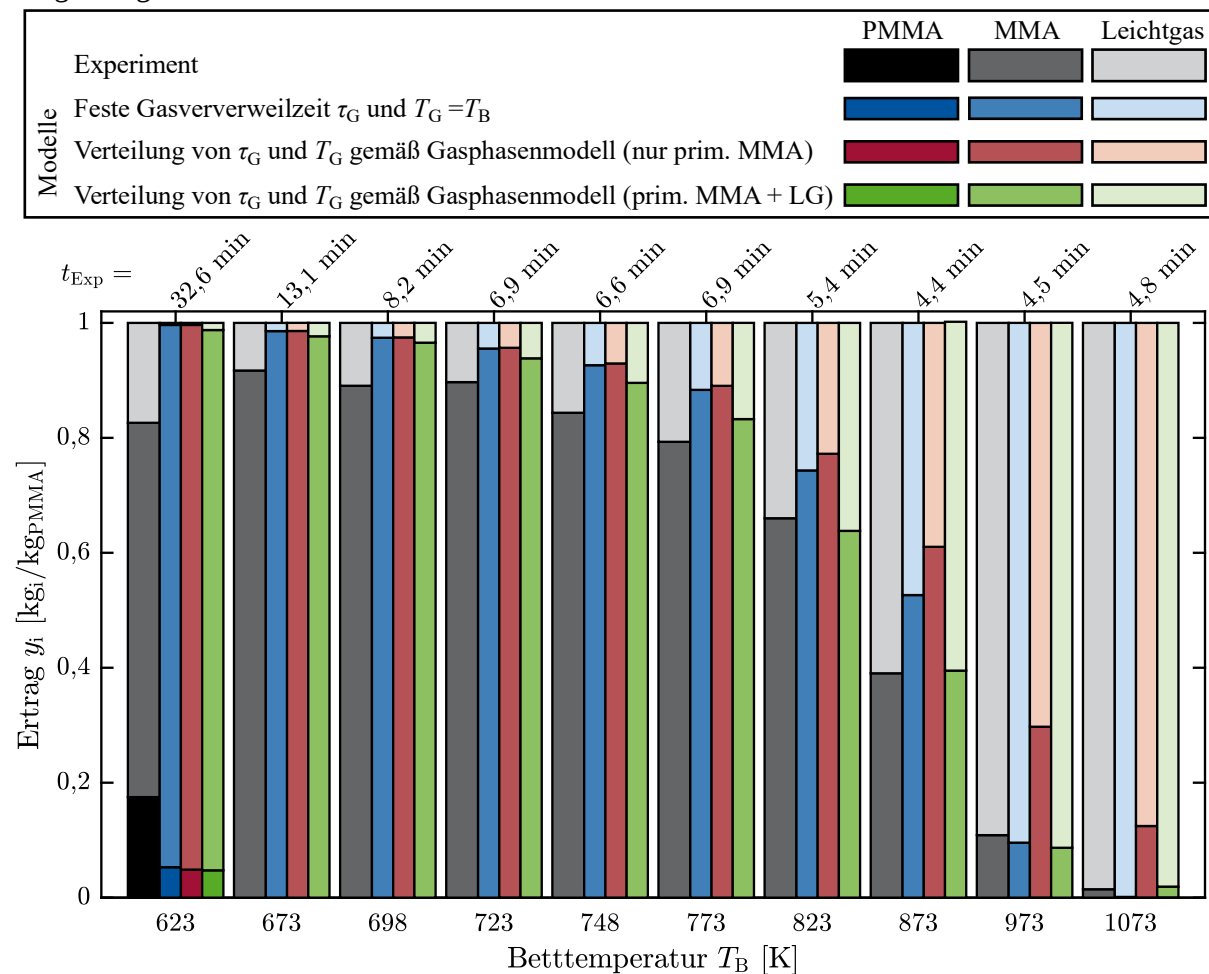


Abbildung 4. Experimentell bestimmte Erträge vom PMMA, MMA und Leichtgasen im Vergleich zu Vorhersagen verschiedener Modelle bei unterschiedlichen Reaktortemperaturen

Im ersten Modellansatz wird ein vereinfachtes Gasphasenmodell betrachtet. Die Zersetzung des MMA findet dort ausschließlich innerhalb der Wirbelschicht statt, wobei die Gastemperatur T_G der Betttemperatur T_B entspricht und die Gasverweilzeit mit $\tau_G = \frac{V_B}{\dot{V}}$ aus dem Volumen des Betts und dem Volumenstrom (korrigiert auf die Betttemperatur) berechnet wird. Insgesamt kann mit diesem Ansatz der Trend der Verteilung von Leichtgas und MMA gut vorhergesagt werden. Allerdings wird der experimentell nachgewiesene MMA-Anteil für die meisten untersuchten Reaktortemperaturen überschätzt.

Mit dem zweiten Modellansatz soll untersucht werden, ob das in der primären Pyrolyse gebildete MMA nicht nur im Bett zersetzt wird, sondern z.B. auch im Freibord oberhalb der Wirbelschicht oder im Abgasrohr. Hierzu wird das aus mehreren Elementen gekoppelte Gasphasenmodell genutzt, um so das Temperaturprofil des Reaktors und die jeweilige Verweilzeitverteilung abbilden zu können. Die

Ergebnisse zeigen, dass gegenüber des vorherigen Modellansatzes die vorhergesagten MMA-Anteile ansteigen. Dies resultiert daraus, dass ein Teil des im Bett freigesetztes MMA die Reaktionszone über das Abgasrohr verlässt. Dadurch liegt eine deutlich geringere Verweilzeit des Gases gegenüber dem ersten Fall vor. Durch die vergleichsweise hohe Gasgeschwindigkeit im Abgasrohr und die damit verbundene kurze Verweilzeit, ist die Zersetzung im Abgasrohr vernachlässigbar (ca. 1–2 %). Die im Freibord während des Dosiervorgangs freigesetzten MMA-Anteile, die eine deutlich größere Verweilzeit besitzen und somit fast vollständig zersetzt werden, sind auf die Gesamtmasse gesehen für die untersuchte Partikelgröße nicht relevant. Ein Gasaustausch von der Wirbelschicht in das Freibord entgegen dem Spülgasstrom ist in der aktuellen Modellierung nicht möglich.

Die beiden bisherigen Modellansätze beruhen darauf, dass Leichtgas nur als finales Produkt der rein sequentiell ablaufenden Zersetzungsreaktionen entsteht. Das bedeutet, in der primären Pyrolyse im Partikel wird ausschließlich PMMA zu MMA umgesetzt, das dann in der Gasphase weiter zu Leichtgas zerfällt. Im dritten Modellansatz ist zusätzlich eine Leichtgasbildung während der primären Pyrolyse-reaktion implementiert. Vereinfachend wird angenommen, dass diese Reaktion die gleiche Aktivierungsenergie, aber einen um den Faktor 100 reduzierten präexponentiellen Faktor als die Bildungsreaktion von MMA besitzt. Die Annahme einer ähnlichen Aktivierungsenergie resultiert daraus, dass jede Ketenspaltungsreaktion mit dem Abspalten eines Nebenprodukts einhergeht. Mit dem gewählten Ansatz kann der Anteil an verbliebenem MMA deutlich besser vorhergesagt werden als mit den anderen beiden Modellansätzen. Lediglich im niedrigen Temperaturbereich wird der nachgewiesene MMA-Anteil weiterhin überschätzt. Das stark steigende Verhältnis von Leichtgas zu MMA für eine Reaktortemperatur von 673 K deutet darauf hin, dass die direkte Leichtgasbildung für geringere Temperaturen vermutlich im Verhältnis zur MMA-Bildung schneller abläuft. Dadurch würde auch hier die Vorhersagegenauigkeit verbessert werden, wenn die Reaktionskinetik der primären Leichtgasbildung von der MMA-Bildung entkoppelt wird.

Neben den integral freigesetzten Erträgen soll die Modellvorhersagegenauigkeit auch anhand der beobachteten Freisetzungsraten beurteilt werden. In Abbildung 5 sind die in der FTIR-Gaszelle beobachteten Freisetzungsraten jenen aus dem Gasphasenmodell extrahierten Raten gegenübergestellt. Da hierfür das detaillierte Gasphasentransportmodell erforderlich ist, sind Ergebnisse aus dem ersten Modellansatz mit der Annahme einer festen Gasverweilzeit nicht gezeigt. Es zeigt sich, dass bei niedrigen Temperaturen ($T_B = 673$ K) die beiden anderen Modellansätze die Rate leicht unterschätzen. Dies bestätigt die Theorie aus den integralen Messdaten, dass bei niedrigen Temperaturen die Bedeutung der direkten Leichtgasbildung steigt. Bei hohen Temperaturen hingegen führt der Modellansatz mit primärer Gasbildung zu einer Überschätzung der Rate, während der Ansatz ohne primäre Gasbildung zu einer Unterschätzung führt. Höchstwahrscheinlich wird mit der getroffenen Annahme, dass die Aktivierungsenergie der primären Leichtgasbildung identisch mit der MMA-Bildung ist, die Reaktionsrate für die hohen Temperaturen überschätzt.

Zusammenfassung

Die vorgestellte Arbeit untersucht die Pyrolyse von PMMA (Polymethylmethacrylat) in einem Wirbelschichtreaktor, um ein besseres Verständnis der primären (Partikel) und sekundären (Gasphase) Zersetzungsreaktionen zu gewinnen. Durch ein zweistufiges experimentelles Konzept – einerseits mit festem PMMA, andererseits mit gasförmigem MMA (Methylmethacrylat) – werden sowohl die Depolymerisation im Partikel als auch die nachfolgende Zersetzung in der Gasphase separat charakterisiert. Die Experimente mit MMA haben gezeigt, dass Temperatur und Verweilzeit als wichtigste Einflussgrößen das Verhältnis von nicht reagiertem MMA zu leichten Zersetzungsprodukten (z. B. CO, CO₂, Methanol oder Kohlenwasserstoffe) bestimmt. Aus der Summe aller gemessenen Leichtgasprodukte konnte der Zersetzungsgrad des MMA und mit der Annahme eines Pfropfenstromreaktors eine Reaktionskinetik für ein globales Einschrittreaktionsmodell abgeleitet werden.

Um das Pyrolyseverhalten von PMMA im Wirbelschichtreaktor mathematisch zu beschreiben, sind verschiedene Modellierungsansätze untersucht worden. Zum einen wird ein reines Sequenzmodell betrachtet, in dem primär im Partikel ausschließlich MMA gebildet wird, das dann danach in der Gasphase weiter abgebaut wird, und zum anderen ein Modell, das bereits während der primären Pyrolyse im Partikel auch leichte Gasprodukte annimmt.

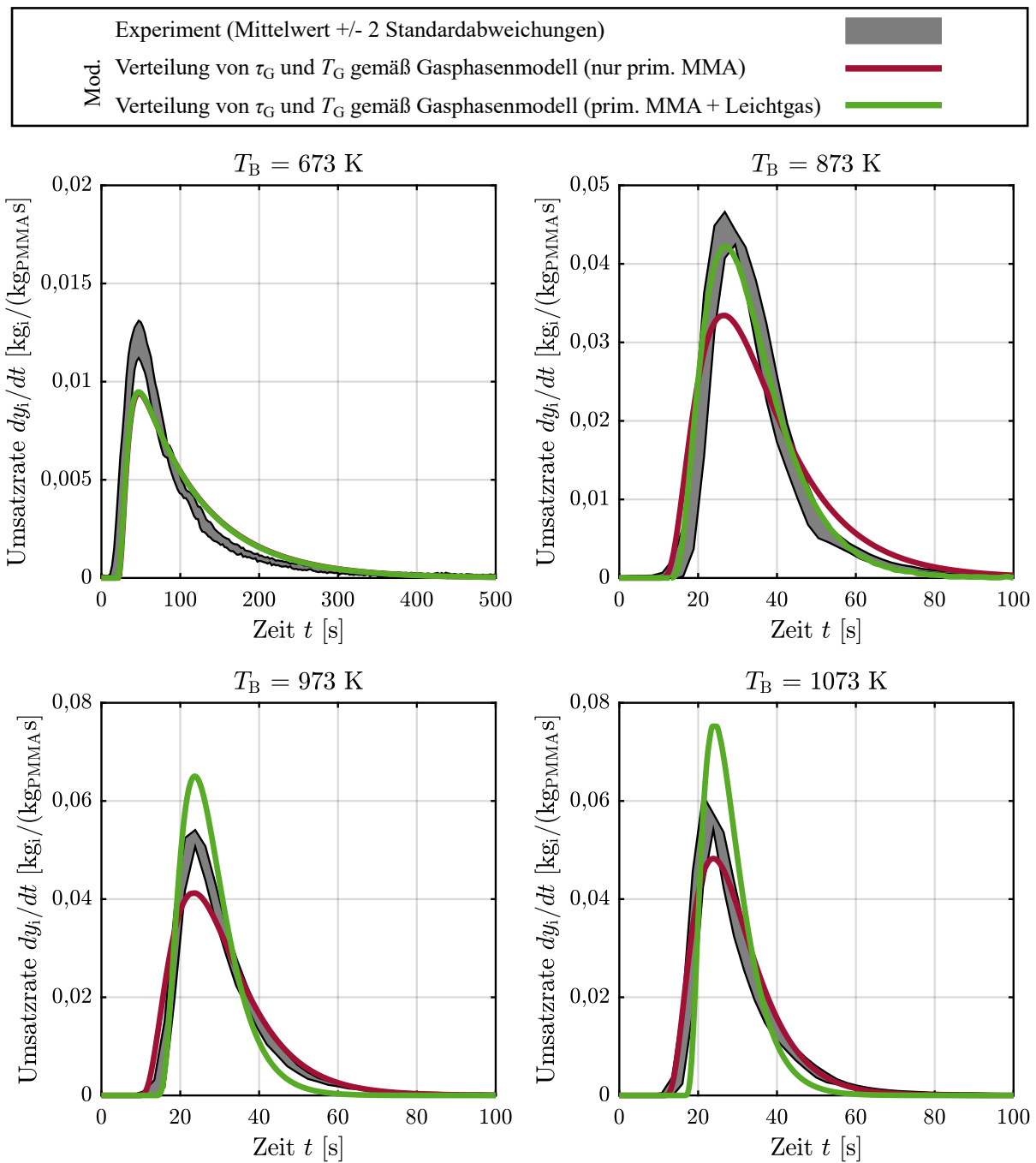


Abbildung 5. Experimentell beobachtete Umsatzraten in der FTIR-Gaszelle im Vergleich zu Modellvorhersagen bei unterschiedlichen Reaktortemperaturen

Die Gegenüberstellung der Modellrechnungen mit gemessenen Ausbeuten und Freisetzungsraten zeigt, dass beide Reaktionspfade – direkte Leichtgasbildung und sequenzielle Bildung über MMA – relevante Beiträge liefern. Besonders bei niedrigen Temperaturen unterschätzen alle Modellvarianten die Freisetzungsraten, was darauf hinweist, dass hier die direkte Leichtgasbildung stärker ist als angenommen. Bei hohen Temperaturen führt dagegen die Annahme identischer Aktivierungsenergien für die Bildung von MMA und direkten Leichtgasen zu einer Überschätzung der Freisetzungsraten.

Insgesamt bestätigen die Ergebnisse, dass neben Wärmetransportphänomenen und sekundärer Gasphasenzersetzung auch die unmittelbare Bildung leichter Gasprodukte im Partikel eine zentrale Rolle spielt. Die Studie unterstreicht somit die Bedeutung einer differenzierten Modellierung von Reaktionspfaden und Transportmechanismen, um das thermische Recycling von PMMA durch Pyrolyse gezielt optimieren zu können.

Literatur

- [1] Kikuchi Y., Hirao M., Ookubo T., Sasaki A.: *Design of recycling system for poly(methyl methacrylate) (PMMA). Part 1: Recycling scenario analysis*, International Journal of Life Cycle Assessment, 19(1), 120–129, 2014.
- [2] Zeng W. R., Li S. F., Chow W. K.: *Review on chemical reactions of burning poly(methyl methacrylate) PMMA*, Journal of Fire Sciences, 20(5), 401–433, 2002.
- [3] Gfall K., Kneer R., Pielsticker S.: *Determination of PMMA pyrolysis kinetics and the role of heat transfer limitations*, 13th Mediterranean Combustion Symposium, Korfu, Griechenland, 2025.
- [4] Pielsticker S., Hendricks K., Knevels C., Lehnertz M. S., Palkovits R., Kneer R.: *Experimental determination of quantitative yields from polymethyl methacrylate (PMMA) flash pyrolysis in a fluidized bed reactor via online FTIR gas analysis*, Fuel, 392, 134827, 2025.
- [5] Pielsticker S., Ontyd C., Kreitzberg T., Hatzfeld O., Schiemann M., Scherer V. et al.: *Adaptation of the chemical percolation devolatilization model for low temperature pyrolysis in a fluidized bed reactor*, Combustion Science & Technology, 94(2), 417–434, 2022.
- [6] Pielsticker S.: *Experimentelle Untersuchung und reaktionskinetische Modellierung der Pyrolyse biogener Feststoffe*, Dissertation, RWTH Aachen University, 2022.
- [7] Forman R. L., Mackinnon H. M., Ritchie P. D.: *Studies in pyrolysis. Part XXV. Acrylic, methacrylic, and crotonic acid, and some derivatives: Novel decarbonylation of $\alpha\beta$ -unsaturated carboxylic acids*. Journal of the Chemical Society C, 2013–2016, 1968.
- [8] Yang B., Westbrook C. K., Cool T. A., Hansen N., Kohse-Höinghaus K.: *Photoionization mass spectrometry and modeling study of premixed flames of three unsaturated $C_5H_8O_2$ esters*, Proceedings of the Combustion Institute, 34(1), 443–451, 2013.