

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: 84107378.6

(51) Int. Cl.⁴: **C 10 G 1/10**

(22) Anmeldetag: 27.06.84

(30) Priorität: 21.07.83 DE 3326284

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
13.02.85 Patentblatt 85/7

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH FR GB IT LI NL

(71) Anmelder: Fried. Krupp Gesellschaft mit beschränkter
Haftung
Altendorfer Strasse 103
D-4300 Essen 1(DE)

(72) Erfinder: Coenen, Hubert, Dr.
Wortbergrode 13
D-4300 Essen 1(DE)

(72) Erfinder: Hagen, Rainer
Bottroper Weg 14
D-1000 Berlin 27(DE)

(54) Verfahren zur Herstellung flüssiger Kohlenwasserstoffe.

(57) Es wird ein Verfahren zur Herstellung flüssiger Kohlenwasserstoffe aus Altreifen, Kabel-, Polyäthylen- und/oder Polypropylenabfällen beschrieben, bei dem die zerkleinerten Abfallstoffe bei einer Temperatur von 150 bis 500°C und einem Druck von 20 bis 300 bar mit einem flüssigen Lösungsmittel behandelt werden und bei dem die abgetrennte beladene Lösungsmittelphase durch Druck- und/oder Temperaturerniedrigung destillativ in ihre Bestandteile zerlegt wird.

FRIED. KRUPP GESELLSCHAFT MIT BESCHRÄNKTER HAFTUNG
in Essen

Verfahren zur Herstellung flüssiger Kohlenwasserstoffe

Die Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zur Herstellung flüssiger Kohlenwasserstoffe aus Alt-
5 reifen, Kabel-, Polyäthylen- und/oder Polypropylen-
abfällen. Zu den flüssigen Kohlenwasserstoffen, die nach diesem Verfahren hergestellt werden, gehören Alkane, Cycloalkane und Aromaten, welche einen Siedepunkt von 20 bis ca. 350°C haben und deren
10 Moleküle 5 bis ca. 30 Kohlenstoffatome enthalten. Die nach dem Verfahren hergestellten flüssigen Kohlenwasserstoffe können je nach dem Schwefel- und Chlorgehalt der Altreifen organische Schwefel- und Chlorverbindungen enthalten. Die flüssigen
15 Kohlenwasserstoffe können als Heizöl bzw. zum Verschneiden von Heizöl oder als Chemierohstoff verwendet werden.

Altreifen gehören zu den Abfallprodukten des Kraftfahrzeuggewerbes und bestehen aus einer oder mehreren
20 Gummimischungen, einem Wulstring und einem Gewebe. Die Gummimischung enthält Kautschuk, Ruß, Öle und Harze, Zinkoxid, Vulkanisationsbeschleuniger, Alterungsschutzmittel und Schwefel. Der Kautschuk besteht aus kettenförmigen Makromolekülen, die ineinander
25 verschlungen und zusätzlich durch Schwefelatome verknüpft sind. Die Reifenherstellung erfolgt unter Verwendung von Naturkautschuk und synthetischem Kautschuk, wobei die synthetischen Kautschuksorten durch Polymerisation von Isopren, Butadien, Chlor-
30 butadien und Copolymerisation von Butadien mit

- Styrol oder iso-Buten mit Isopren erzeugt werden. Der Ruß dient als Füllstoff und zur Verbesserung der Kautschukeigenschaften, denn er geht bei der Reifenherstellung mit dem Kautschuk eine sehr enge
- 5 Bindung ein. Die Öle und Harze wirken als Weichmacher und verbessern die Verarbeitbarkeit der Kautschukmischung. Das Zinkoxid dient als Füllstoff und als Aktivator für die Vulkanisationsbeschleuniger. Der Wulstring stabilisiert den
- 10 Reifen gegen radiale Kräfte und besteht aus Stahldraht oder Stahlseil. Das im Reifen vorhandene Gewebe besteht aus Kunstfasern oder Stahldrähten. Der Gewichtsanteil der Gummimischung liegt in den Altreifen in der Regel zwischen 75 und 80%.
- 15 Kabelabfälle entstehen bei der Verarbeitung und Erneuerung von Kabeln, die aus einem metallischen elektrischen Leiter, einer Kunststoffisolierung sowie einem Kunststoffmantel bestehen und zur Übertragung von Nachrichten oder elektrischer Energie
- 20 verwendet werden.

- Polyäthylen- und Polypropylenabfälle entstehen bei der Kunststoffherstellung und Kunststoffverarbeitung und fallen dort in verhältnismäßig reiner Form an. Diese reinen Abfälle können nach dem erfindungs-
- 25 gemäßen Verfahren zu flüssigen Kohlenwasserstoffen verarbeitet werden, während die im Hausmüll enthaltenen Polyäthylen- und Polypropylenabfälle dem erfindungsgemäßen Verfahren nicht zugeführt werden können, da sie nur schwer von den im Hausmüll ent-
- 30 haltenen anderen Kunststoffen, insbesondere Polyvinylchlorid, getrennt werden können. Polyäthylen und Polypropylen werden durch Polymerisation von Äthen bzw. Propen erzeugt und enthalten neben den Polymerisaten insbesondere noch Füllstoffe.

Die schadlose Beseitigung der Altreifen ist schwierig und teuer. Altreifen werden heute in der Regel durch Verbrennung beseitigt, was entweder in besonders konstruierten Öfen oder in Müllverbrennungsanlagen erfolgt. Die Abgase der Verbrennungsanlagen, in denen Altreifen verbrannt werden, müssen insbesondere wegen des hohen ZnO- und SO₂-Gehalts entstaubt und entschwefelt werden. Außerdem ist bekannt, daß Altreifen durch Pyrolyseverfahren beseitigt und zu wiederverwendbaren Produkten verarbeitet werden können. Bei der Pyrolyse von Altreifen entsteht ein Pyrolysekoks, ein brennbares Pyrolysegas, das meist zur Deckung des Eigenenergiebedarfs des Pyrolyseverfahrens dient, und ein Pyrolyseöl, das als Heizöl eingesetzt wird. Die Polyäthylen- und Polypropylenabfälle werden meistens verbrannt. Die Kabelabfälle werden üblicherweise auf einer Mülldeponie abgelagert.

Die Verbrennungsverfahren haben den Nachteil, daß sie wegen der Beschaffenheit der Altreifen und Kunststoffabfälle nur schwierig durchführbar sind und daß die Verbrennungsabgase mit aufwendigen Verfahren gereinigt werden müssen. Der Nachteil der Pyrolyseverfahren besteht darin, daß ein sehr großer Teil der an sich wertvollen organischen Verbindungen verkocht und damit in einen weniger wertvollen Zustand überführt wird.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zu schaffen, mit dem Altreifen, Kabel-, Polyäthylen- und/oder Polypropylenabfälle schadlos beseitigt und zu wertvollen wiederverwendbaren flüssigen Kohlenwasserstoffen verarbeitet werden können, wobei das Entstehen von gasförmigen und koksartigen Zeretzungsprodukten weitgehend vermieden werden soll.

Die der Erfindung zugrundeliegende Aufgabe wird dadurch gelöst, daß die zerkleinerten Altreifen, Kabel-, Polyäthylen- und/oder Polypropylenabfälle bei einer Temperatur von 150 bis 500 °C und einem
5 Druck von 20 bis 300 bar mit einem bei 1 bar und 20 °C flüssigen Lösungsmittel behandelt werden, daß die mit den flüssigen Kohlenwasserstoffen beladene Lösungsmittelphase abgetrennt sowie durch Druckerniedrigung oder durch Druck- und Temperatur-
10 erniedrigung destillativ in ihre Bestandteile zerlegt wird und daß das Lösungsmittel im Kreislauf geführt wird. Unter dem Einfluß des hohen Drucks und der hohen Temperatur erfolgt eine Spaltung der polymeren Moleküle, wobei insbesondere flüssige
15 Kohlenwasserstoffe mit ca. 5 bis 30 Kohlenstoffatomen gebildet werden, ohne daß dabei eine merkliche Verkokung eintritt. Die flüssigen Kohlenwasserstoffe werden vom Lösungsmittel vergleichsweise schnell aufgenommen und abtransportiert. Die Weich-
20 macher und Alterungsschutzmittel werden vom Lösungsmittel gelöst und unter dem Einfluß des Drucks und der Temperatur nur in geringem Umfang zersetzt. Der Ruß, die Füllstoffe, die Metalle und das Gewebe bleiben als fester unlöslicher Rückstand zurück, der
25 auch die beim Verfahren eventuell entstehenden geringen Mengen der Verkokungsprodukte enthält. Das Verfahren hat den Vorteil, daß der größte Teil der in den Abfallstoffen vorhandenen organischen Verbindungen in flüssige wiederverwendbare Kohlenwasser-
30 stoffe umgewandelt wird.

Das erfindungsgemäße Verfahren kann besonders erfolgreich durchgeführt werden, wenn als Lösungsmittel Benzin, Benzol, Toluol, Xylol, Äthylbenzol und/oder Wasser verwendet wird, wobei das Gewichtsverhältnis
35 der Abfallstoffe zum Lösungsmittel zwischen 1:3

und 1:30 liegt. Die nach der Erfindung zu verwendenden organischen Lösungsmittel haben für die gebildeten flüssigen Kohlenwasserstoffe ein optimales Lösungsvermögen, während das nach der Erfindung zu verwendende Wasser Produkte mit niedrigerem Molekulargewicht liefert. In weiterer Ausgestaltung der Erfindung ist vorgesehen, daß die Druck- und Temperaturerniedrigung in mehreren Stufen erfolgt und daß die Bestandteile der beladenen Lösungsmittelphase in mehreren Fraktionen anfallen. Durch diese Verfahrensführung ist es möglich, die flüssigen Kohlenwasserstoffe in für verschiedene Anwendungszwecke geeignete Fraktionen zu zerlegen. Außerdem kann eine geeignete Fraktion dem erfindungsgemäßen Verfahren als Lösungsmittel wieder zugeführt werden.

Der Gegenstand der Erfindung wird nachfolgend anhand der Zeichnung und mehrerer Ausführungsbeispiele näher erläutert.

Im Reaktor 1 befindet sich eine Schüttung aus zerkleinerten Altreifen, Kabel-, Polyäthylen- und/oder Polypropylenabfällen. Durch die Polyäthylen- und Polypropylenabfälle wird der Schwefel- und Chlorgehalt der Altreifen in vorteilhafter Weise verdünnt. Das Lösungsmittel wird im Wärmeaustauscher 6 auf die Verfahrenstemperatur von 150 bis 500°C erhitzt und vom Kompressor 5 auf den Verfahrensdruck von 20 bis 300 bar gebracht sowie in den Reaktor 1 gefördert. Das Lösungsmittel durchströmt den Reaktor 1 und führt die im Reaktor 1 gebildeten flüssigen Kohlenwasserstoffe sowie die in geringer Menge entstehenden gasförmigen Reaktionsprodukte ab. Am Kopf des Reaktors 1 wird die mit den flüssigen Kohlenwasserstoffen beladene Lösungsmittelphase abgenommen, im Entspannungsventil 2 entspannt,

im Wärmeaustauscher 7 abgekühlt, im Trenngefäß 8 von den gasförmigen Reaktionsprodukten befreit und anschließend der Destillationskolonne 3 zugeführt. Am Fuß der Destillationskolonne 3 werden die höher
5 siedenden Kohlenwasserstoffe abgenommen, während die niedrig siedenden Kohlenwasserstoffe zusammen mit dem Lösungsmittel am Kopf der Destillationskolonne 3 abgezogen werden. Die niedrig siedende Fraktion wird anschließend im Wärmeaustauscher 9
10 abgekühlt und nach der Verflüssigung vom Kompressor 5 in den Reaktor 1 zurückgeführt. Es ist möglich, die Entspannung und Abkühlung der mit den flüssigen Kohlenwasserstoffen beladenen Lösungsmittelphase in mehreren Stufen durchzuführen, was in der Zeich-
15 nung nicht dargestellt ist. Aus dem Reaktor 1 wird der feste Rückstand entnommen, der die unlöslichen Bestandteile der eingesetzten Abfallstoffe sowie die Verkokungsprodukte enthält.

Beispiel 1

20 Altreifen und Kabelabfälle wurden so zerkleinert, daß Teilchen mit einer Kantenlänge von ca. 2 cm anfielen. 602 g dieser Teilchen wurden 4 Stunden mit Toluol bei 350 °C und 80 bar behandelt. Anschließend wurde die mit den flüssigen Kohlenwasserstoffen beladene Lösungs-
25 mittelphase abgetrennt und auf 10 bar entspannt sowie auf 310 °C abgekühlt. Dabei erfolgte eine Trennung in eine toluolhaltige flüssige Phase und in eine Gasphase, die in der Hauptsache aus Toluol bestand. Die flüssige Phase, die ca. 85% Toluol enthielt, wurde zur Abtrennung
30 des Toluols und der niedrig siedenden flüssigen Kohlenwasserstoffe nach Entspannen auf Atmosphärendruck destilliert. Nach der weitgehend quantitativen Abtrennung des Toluols blieb ein Extrakt in einer Menge zurück, die 65,1 Gew.-% der eingesetzten Teilchen betrug. Der
35 Extrakt bestand überwiegend aus aliphatischen und aromatischen Kohlenwasserstoffen und hatte einen Schwefel-

gehalt von 1,43 Gew.-%. Weder im toluolfreien Extrakt noch im abdestillierten Toluol waren Kohlenwasserstoffe mit einer Molekülgröße unter C_{10} enthalten, wie eine gasschromatographische Analyse zeigte. Bei
5 der IR-spektroskopischen Untersuchung des Extrakts wurden geringe Mengen Chlorkohlenwasserstoffe sowie organische Säuren und Ester identifiziert. Die Viskosität des Extrakts lag bei $> 200\ 000$ cP, das mittlere Molekulargewicht betrug 240 g/mol und der Heizwert
10 wurde mit 9000 kcal/kg bestimmt. Der nach der Toluolbehandlung anfallende feste Rückstand war pulverförmig und bestand in der Hauptsache aus Ruß, ZnO, anderen Reifen-Füllstoffen und Metallstücken. Sein Schwefelgehalt betrug 2,37%, während der Schwefelgehalt der
15 eingesetzten Teilchen bei 1,70% lag. Bei der Toluolbehandlung wurden für 1 kg Ausgangsmaterial 12 kg Toluol eingesetzt, die weitgehend zurückgewonnen und im Kreislauf geführt werden können. Die im Ausgangsmaterial vorhandenen Metalle wurden im Rückstand
20 in unveränderter Form gefunden. Dies ist ein Vorteil gegenüber einer Pyrolyse, die bei höheren Temperaturen durchgeführt wird. Dort schmelzen die in den Altreifen und Kabelabfällen vorhandenen Metalle in unerwünschter Weise zusammen, während sie beim erfindungsgemäßen Ver-
25 fahren mit mechanischen Trennverfahren unter geringem Energieaufwand aussortiert und einer Verwertung zugeführt werden können.

Beispiel 2

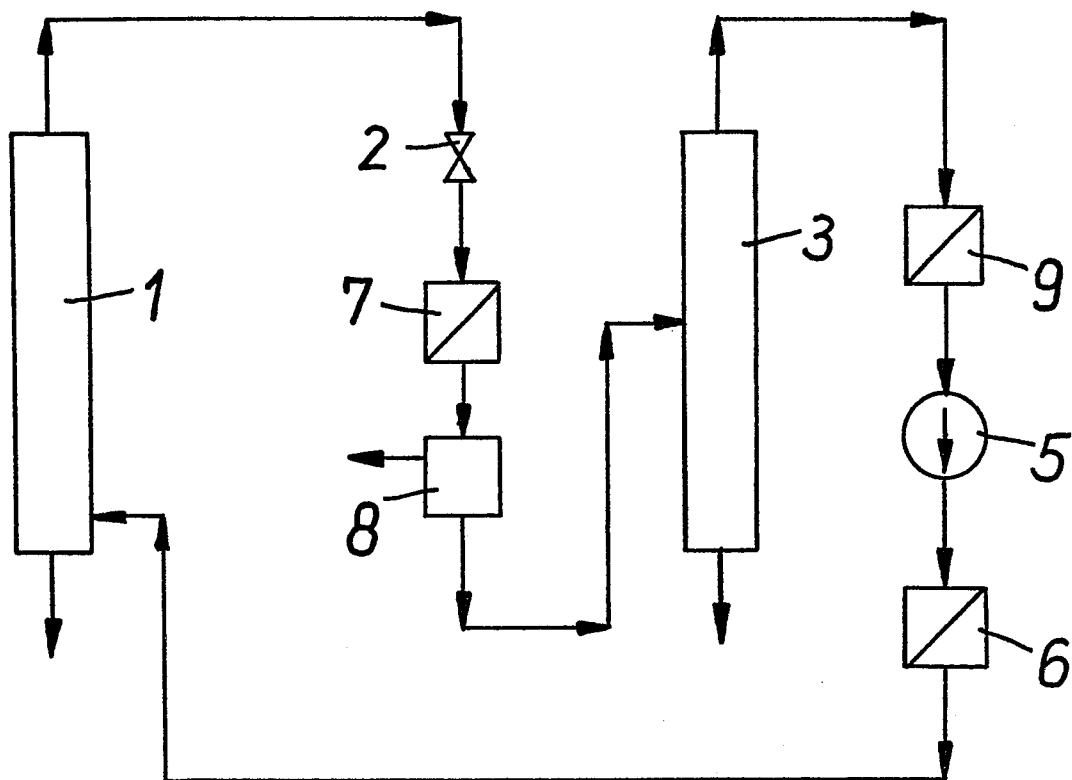
233 g zerkleinertes Polyäthylen wurde während 4 Stunden
30 mit 3 kg/h Toluol bei 80 bar und 315°C behandelt. Dabei wurde nahezu die gesamte Polyäthylenmenge von der Lösungsmittelphase aufgenommen. Die Lösungsmittelphase wurde anschließend auf 1 bar entspannt sowie auf 90°C abgekühlt und zur Abtrennung des Toluols sowie der niedrig siedenden flüssigen Kohlenwasserstoffe destilliert. Das Toluol
35 konnte bei der Destillation nahezu quantitativ zurückgewonnen werden.

Beispiel 3

193 g zerkleinertes Polypropylen wurde bei 100 bar und 310°C während 4 Stunden mit 3 kg/h Toluol behandelt. Nahezu das gesamte Polypropylen wurde dabei vom Lösungsmittel aufgenommen. Nach Abtrennung der beladenen Lösungsmittelphase wurde sie auf 1 bar entspannt sowie auf 85°C abgekühlt und dann zur Abtrennung des Toluols destilliert. Bei der Destillation konnte das Toluol nahezu quantitativ aus dem Extrakt entfernt und zurückgewonnen werden.

A n s p r ü c h e

1. Verfahren zur Herstellung flüssiger Kohlenwasserstoffe aus Altreifen, Kabel-, Polyäthylen- und/oder Polypropylenabfällen, d a d u r c h g e -
k e n n z e i c h n e t , daß die zerkleinerten
5 Altreifen, Kabel-, Polyäthylen- und/oder Polypropylenabfälle bei einer Temperatur von 150 bis 500 °C und einem Druck von 20 bis 300 bar mit einem bei 1 bar und 20 °C flüssigen Lösungsmittel behandelt werden, daß die mit den flüssigen Kohlenwasserstoffen beladene Lösungsmittelphase abgetrennt
10 sowie durch Druckerniedrigung oder durch Druck- und Temperaturerniedrigung destillativ in ihre Bestandteile zerlegt wird und daß das Lösungsmittel im Kreislauf geführt wird.
- 15 2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als Lösungsmittel Benzin, Benzol, Toluol, Xylol, Äthylbenzol und/oder Wasser verwendet wird, wobei das Gewichtsverhältnis der Abfallstoffe zum Lösungsmittel zwischen 1:3 und 1:30 liegt.
- 20 3. Verfahren nach den Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Druck- und Temperaturerniedrigung in mehreren Stufen erfolgt und daß die Bestandteile der beladenen Lösungsmittelphase in mehreren Fraktionen anfallen.





Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

0132612

Nummer der Anmeldung

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			EP 84107378.6
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl. 4)
X	GB - A - 2 084 182 (INSTITUT FRANCAIS DU PETROLE) * Ansprüche; Seite 1, Zeilen 60-100; Seite 2, Zeilen 25-57. *	1-3	C 10 G 1/10
	--		
A	GB - A - 1 372 400 (EXXON RESEARCH ENGINEERING COMPANY) * Ansprüche; Seite 1, Zeile 21 - Seite 2, Zeile 73 *	1-3	
	--		
A	DD - A - 144 171 (BIURO PROJEKTOW I REALIZACJI INWESTYCJI RAFINERII NAFTY) * Ansprüche; Seite 2, letzter Absatz - Seite 5, Zeile 5 *	1-3	

			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl. 4)
			C 10 G 1/00
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.			
Recherchenort WIEN		Abschlußdatum der Recherche 24-10-1984	Prüfer STÖCKLMAYER
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTEN X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentedokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument			