

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11) Veröffentlichungsnummer:

0 230 543
A1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: 86116200.6

(51) Int. Cl. 4: **C10M 175/02**

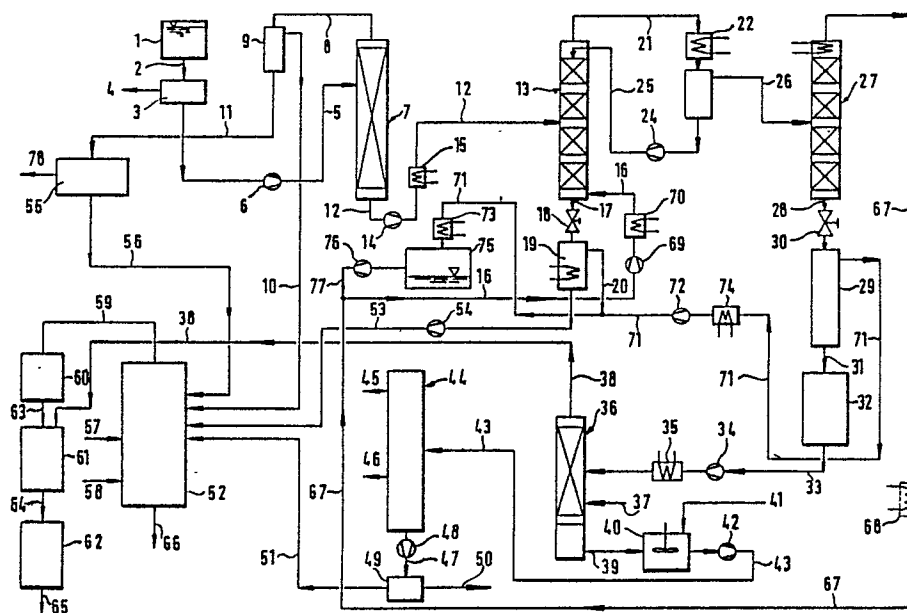
(22) Anmeldetag: 21.11.86

(30) Priorität: 29.01.86 DE 3602586

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
05.08.87 Patentblatt 87/32(64) Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH DE ES FR GB IT LI LU NL SE(71) Anmelder: **Krupp Koppers GmbH**
Altendorfer Strasse 120
D-4300 Essen 1(DE)(72) Erfinder: **Wetzel, Rolf, Dr., Dipl.-Ing.**
Anemonenweg 22
D-5628 Heiligenhaus(DE)
Erfinder: **Coenen, Hubert, Dr., Dipl.-Ing.**
Wortbergrode 13
D-4300 Essen(DE)
Erfinder: **Kreuch, Winfried, Dipl.-Ing.**
Elsasstrasse 3
D-4300 Essen(DE)

(54) Verfahren zur Aufarbeitung von Altöl.

(57) Bei diesem Verfahren wird das Altöl einer Extraktion unter überkritischen Bedingungen unterworfen. Aus dem hierbei anfallenden Extrakt werden die in ihm enthaltenen Halogenverbindungen durch katalytische Hydrierung entfernt. Der Extraktionsrückstand wird durch Deponierung oder thermische Behandlung - (Vergasung) entsorgt. Sofern eine thermische Behandlung des Extraktionsrückstandes vorgesehen ist, können auch andere bei der Durchführung des Verfahrens anfallende Rückstände mit umgesetzt werden, so daß das Verfahren ohne Anfall von die Umwelt belastenden Rückständen oder Nebenprodukten durchgeführt werden kann. Als Lösungsmittel für die überkritische Extraktion können insbesondere Äthan und/oder Propan verwendet werden.



EP 0 230 543 A1

Verfahren zur Aufarbeitung von Altöl.

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Aufarbeitung von Altöl, bei dem das zuvor entwässerte Altöl einer Extraktion unter überkritischen Bedingungen unter Anwendung eines bei Normalbedingungen gasförmigen Lösungsmittels unterworfen wird und anschließend aus der abgetrennten überkritischen Gasphase die extrahierten Bestandteile durch Druckerniedrigung und/oder Temperaturänderung abge-
 5 schieden werden.

Etwa 50 % aller technisch eingesetzten Schmieröle fallen als verunreinigte Altöle an und können, soweit sie einer Sammlung zugänglich sind, einer weiteren Nutzung zugeführt werden. Dies kann entweder durch Verbrennung zum Zwecke der Energiegewinnung geschehen oder durch Raffination des Altöls zum
 10 Zwecke des erneuten Einsatzes als Schmiermittel. Das aufzuarbeitende Altöl enthält hierbei Verunreinigungen der unterschiedlichsten Art, wie z.B. als sogenannte Additive dienende Metallverbindungen, Verschleiß- und Alterungsrückstände sowie Verunreinigungen, die aus der unsachgemäßen Lagerung des Altöls herrühren. Diese Verunreinigungen unterschiedlichster Art erfordern einerseits bei der Altölverbrennung besondere Maßnahmen zum Umweltschutz und müssen andererseits bei einer Raffination des Altöls vollständig von dem zur Wiederverwendung anstehenden Produkt abgetrennt werden.

Für die Altölraffination hat das Schwefelsäure/Bleicherde-Verfahren bisher eine besonders weite Anwen-
 15 dung gefunden. Den Vorteilen einer einfachen Technik stehen hierbei jedoch geringe Ausbeuten, unzureichende Selektivität und größere Mengen an problematischen Abfallstoffen, im wesentlichen Säureharze und Bleicherderückstände, gegenüber. Außerdem gewährleistet dieses Verfahren nicht die schadlose Entsorgung der besonders problematischen Schadstoffe wie polychlorierte Biphenyle, polychlorierte Phenyle, Haloge-
 20 nalkane und polykondensierte Aromaten.

Neuere Entwicklungen von Verfahren zur Altölraffination sind:

- das IFP-Verfahren (Ersatz der Schwefelsäure-Raffination durch eine unterkritische Propan-Extraktion),
- das BERC-Verfahren (Lösungsmittelextraktion, Vakuumfraktionierung und Bleicherde-bzw. H₂-Nachbehand-
 lung),
- 25 -das KTI-Verfahren (Vakuum-Dünnschicht-Destillation als Reinigungsstufe),
- das PROP-Verfahren (Anwendung von Ammoniumphosphaten zur Reinigung und H₂-Behandlung) und
- das Recyclon-Verfahren (Abrennung der Altölverunreinigungen durch Natrium).

Diese Verfahren haben bisher mit Ausnahme des KTI-Verfahrens den Nachweis ihrer grundsätzlichen verfahrenstechnischen Eignung und wirtschaftlichen Technik im großtechnischen Betrieb nicht erbringen
 30 können.

Das KTI-Verfahren mit einem Dünnschichtverdampfer als physikalischer Reinigungsstufe wurde zwar großtechnisch eingesetzt. Die Probleme der Dünnschichtenverdampfung bestehen jedoch im Fouling der Wärmetauscherflächen und in der vergleichsweise geringen Selektivität des Verfahrens.

Aus der DE-OS 28 50 540 und der DE-OS 30 38 728 ist es ferner bereits bekannt, die Aufarbeitung von
 35 Altöl durch Anwendung einer Extraktion unter überkritischen Bedingungen, das heißt bei Temperaturen oberhalb T_K und Drücken oberhalb p_K , vorzunehmen. Die in diesen Veröffentlichungen beschriebene Arbeitsweise liefert jedoch noch keine Lösung für die schadlose Entsorgung der in den Altölen enthaltenen Halogenverbindungen. Unter Berücksichtigung der heutigen Anforderungen an den Umweltschutz ist in der Praxis eine Anwendung der überkritischen Extraktion zur Altölaufbereitung jedoch nur dann möglich, wenn
 40 dieses Problem in befriedigender Weise gelöst wird.

Der Erfindung liegt deshalb die Aufgabe zugrunde, das Verfahren zur Aufarbeitung von Altöl unter Anwendung einer überkritischen Extraktion dahingehend weiterzuentwickeln, daß das vorstehend ge-
 schilderte Entsorgungsproblem in befriedigender Weise gelöst wird, so daß die Aufarbeitung des Altöls ohne
 45 Anfall von die Umwelt in unvertretbarer Weise belastenden Rückständen bzw. Nebenprodukten durch-
 geführt werden kann.

Das der Lösung dieser Aufgabe dienende Verfahren der eingangs genannten Art ist erfindungsgekenn-
 zeichnet durch die Anwendung der Verfahrensschritte a) bis h) des Hauptanspruches.

Für die Entsorgung des anfallenden lösungsmittelfreien Extraktionsrückstandes sieht das erfindungs-
 gemäße Verfahren grundsätzlich zwei Möglichkeiten vor. Wenn es die Verhältnisse erlauben, wird man aus
 50 Kostengründen bestrebt sein, den Extraktionsrückstand durch Lagerung auf einer Deponie zu entsorgen. Wenn dies jedoch nicht möglich ist, wird man den Extraktionsrückstand durch thermische Behandlung -
 (Vergasung) entsorgen.

Weitere Einzelheiten des erfindungsgemäßen Verfahrens ergeben sich aus den vorliegenden Unter-
ansprüchen und sollen nachfolgend durch ein Ausführungsbeispiel an Hand des in der Abbildung darge-
stellten Fließschemas erläutert werden. Das Fließschema zeigt dabei nur die für die Verfahrenserläuterung
unbedingt erforderlichen Anlagenteile, während Nebeneinrichtungen, die in keinem Zusammenhang mit
5 dem erfindungsgemäßen Verfahren stehen, nicht dargestellt sind.

Das aufzuarbeitende Altöl wird aus dem Sammelbehälter 1 über die Leitung 2 der Filteranlage 3
zugeführt, in der die Feststoffpartikel durch Filtration aus dem Altöl abgetrennt und über die Leitung 4
abgezogen werden. Das von den Feststoffpartikeln befreite Altöl gelangt über die Leitung 5 und die Pumpe
6 in die Destillationskolonne 7. Hier wird das Altöl unter atmosphärischem Druck einer Destillation im
10 Temperaturbereich zwischen 120°C und 250°C unterworfen. Das hierbei über Kopf aus der Destillationsko-
lonne 7 entweichende Gasöl-Wasser-Gemisch wird über die Leitung 8 in den Scheidebehälter 9 eingeleitet,
in dem das Wasser durch Phasenscheidung vom Gasöl (sogenanntes Gasöl I) abge trennt wird. Das Gasöl
wird hierbei durch die Leitung 10 und das Wasser durch die Leitung 11 aus dem Scheidebehälter 9
abgezogen. Das über die Leitung 12 aus der Destillationskolonne 7 abgezogene vordestillierte und
15 entwässerte Altöl wird in den mittleren Teil der Extraktionskolonne 13 eingeleitet, die bei einem Druck zw-
schen 50 und 150 bar und einer Temperatur zwischen 20°C und 80°C arbeitet. Die Pumpe 14 bringt
hierbei das Altöl auf den erforderlichen Betriebsdruck der Extraktionskolonne 13 und der Wärmetauscher 15
sorgt für die Erreichung der erforderlichen Betriebstemperatur des Altöles. In Abweichung zur Darstellung
im Fließschema kann die Einspeisung des Altöles in die Extraktionskolonne 13 auch in deren oberen oder
20 unteren Teil erfolgen. Das erforderliche Lösungsmittel wird über die Leitung 16 in den Unterteil der
Extraktionskolonne 13 eingeleitet. Im Gegenstrom nimmt das Lösungsmittel die unter den genannten
Betriebsbedingungen löslichen Bestandteile des Altöles auf, während sich die unlöslichen Bestandteile
zusammen mit den Verunreinigungen im Sumpf der Extraktionskolonne 13 sammeln und von dort niveauge-
steuert über die Leitung 17 abgezogen werden. Das Ventil 18 dient dabei der Regelung des Abzuges des
25 Extraktionsrückstandes aus der Extraktionskolonne 13. Die erforderliche Entspannung des Extrak-
tionsrückstandes auf einen Druck von 1 bis 0,01 bar erfolgt im Entspannungsbehälter 19. Das hierbei
freiwerdende gasförmige Lösungsmittel wird über die Leitung 20 abgezogen. Zur Unterstützung der
Entgasung kann der Entspannungsbehälter 19 beheizt und mit einem Rührwerk versehen werden.

Der Oberteil der Extraktionskolonne 13 wirkt als Verstärkerteil. Das dort anfallende Kopfprodukt wird
30 über die Leitung 21 abgezogen und gelangt in den dampfbeheizten Wärmetauscher 22, in dem durch
geringfügige Temperaturerhöhung der erforderliche Rückfluß erzeugt wird, da bei Temperaturerhöhung die
Löslichkeit des Öls im überkritischen Lösungsmittel abnimmt. Im nachgeschalteten Abscheider 23 wird das
auskondensierte Öl abgeschieden und mit der Pumpe 24 über die Leitung 25 in die Extraktionskolonne 13
zurückgeführt und dort als Rückfluß auf den Kopf der Kolonne aufgegeben.

Das beladene Lösungsmittel gelangt aus dem Abscheider 23 über die Leitung 26 in den Hochdruckab-
scheider 27, in dem im vorliegenden Falle eine Totalabscheidung der Ölphase aus dem Lösungsmittel
erfolgt. Hierbei wird die abgeschiedene Ölphase, die den Extrakt darstellt, niveaugesteuert aus dem
Unterteil des Hochdruckabscheiders 27 abgezogen und gelangt über die Leitung 28 in den Niederdruckab-
scheider 29, in dem die Abtrennung der noch in der Ölphase vorhandenen Lösungsmittelreste erfolgt. Die
40 Menge des über die Leitung 28 abgezogenen Extraktes wird durch das Ventil 30 geregelt. Das
lösungsmittelfreie Produktöl wird über die Leitung 31 aus dem Niederdruckabscheider 29 abgezogen und
gelangt über die Leitung 31 in den Sammelbehälter 32. Von hier aus wird das Produktöl über die in der
Leitung 33 befindliche Pumpe 34 und den Wärmetauscher 35 in den Hydrierreaktor 36 gedrückt, in dem die
katalytische Hydrierung des Produktöles in Gegenwart von handelsüblichen Hydrierkatalysatoren, die
45 beispielsweise Nickel als aktive Komponente enthalten, erfolgt. Der hierfür erforderliche Wasserstoff wird
über die Leitung 37 in den Hydrierreaktor 36 eingeführt. Durch die Hydrierung des Produktöles werden die
in diesem enthaltenen Halogen- und Schwefelverbindungen in Halogen- bzw. Schwefelwasserstoff überführt.
Diese Produkte werden gasförmig über die Leitung 38 aus dem Hydrierreaktor 36 abgezogen. Das hydrierte
Produktöl gelangt währenddessen über die Leitung 39 in den Zugabebehälter 40, in den über die Leitung
50 41 Bleicherde eingeführt werden kann, die im Zugabebehälter 40 unter Rühren mit dem hydrierten
Produktöl vermischt wird. Das Bleicherde-Öl-Gemisch wird sodann über die Pumpe 42 und die Leitung 43
in die Vakuumdestillationskolonne 44 eingeleitet, in der es bei einem Vakuum von 0,002 bis 0,1 bar
destilliert und damit in verschiedene Fraktionen zerlegt wird. Sofern auf einen Bleicherdezusatz verzichtet
werden kann, gelangt das hydrierte Produktöl über die Leitung 39 unmittelbar in die Vakuumdestillationsko-
55 lonne 44. Über die Leitung 45 wird hierbei das Gasöl II und über die Leitung 46 das Spindelöl abgezogen.

Der in der Vakuumdestillationskolonne 44 anfallende Destillationsrückstand wird mittels der Pumpe 48 in der Leitung 47 in die Filteranlage 49 gefördert, in der die Bleicherde durch Filtration abgetrennt wird. Diese verölte Bleicherde gelangt über die Leitung 51 in den Vergaser 52, während das bei der Filtration anfallende Grundöl über die Leitung 50 aus der Filteranlage 49 abgezogen wird.

5 In den Vergaser 52 werden außer der veröhten Bleicherde noch folgende Produkte eingeleitet: Der Extraktionsrückstand aus dem Entspannungsbehälter 19 über die Leitung 53 und die Pumpe 54, das Gasöl I aus dem Scheidebehälter 9 über die Leitung 10 sowie der Klärschlamm aus der biologischen Abwasserreinigung 55 über die Leitung 56. Bei dem Vergaser 52 kann es sich um einen Flugstromvergaser handeln, der nach dem bekannten Koppers-Totzek-Verfahren arbeitet. Als Vergasungsmedium dienen hierbei Sauerstoff und/oder Luft sowie ggf. geringe Mengen an Wasserdampf. Die Vergasung kann unter normalem oder erhöhtem Druck durchgeführt werden. Sofern Flüssigkeiten oder Suspensionen vergast werden sollen, wird der Vergaser mit sogenannten Verdüsungsbrennern ausgerüstet. Den Brennern können ferner Wärmetauscher vorgeschaltet werden, in denen das zu vergasende Produkt auf die für die Einstellung der erforderlichen Viskosität benötigte Temperatur gebracht wird.

15 Die in den Vergaser 52 eingeleiteten Produkte werden in einer Flammenreaktion bei Temperaturen zwischen 1300°C und 2000°C vergast. Der hierfür gegebenenfalls erforderliche Zusatzbrennstoff gelangt über die Leitung 57 und die erforderliche Luft bzw. Sauerstoff über die Leitung 58 in den Vergaser 52. Das anfallende, im wesentlichen aus den Bestandteilen CO, H₂, CO₂, H₂O und N₂ bestehende Gas wird über die Leitung 59 aus dem Vergaser 52 abgezogen und gelangt über den Abhitzekessel 60 in die Druckwasserwäsche 61. In diese wird auch der Gasstrom aus der Leitung 38 eingeleitet, so daß beide Gasströme die nachfolgende Gasbehandlung gemeinsam durchlaufen. Diese besteht aus der Druckwasserwäsche 61 und der Drucklaugewäsche 62, wobei die einzelnen Stufen über die Leitungen 63 und 64 miteinander verbunden sind. Durch diese Gasbehandlung werden sowohl Halogen- und Schwefelwasserstoff als auch die aus den Öladdiven herrührenden Metallverbindungen aus dem Gas entfernt. Da das Gas im Abhitzekessel 60 bereits im erforderlichen Umfang vorgekühlt worden ist, kann das nach Passieren der beiden Waschstufen über die Leitung 65 abgezogene Gas problemlos als Heizgas verwendet werden. Der bei der Vergasung anfallende Vergasungsrückstand (Schlacke) wird im schmelzflüssigen Zustand über die Leitung 66 aus dem Vergaser abgezogen und in einem nicht dargestellten Wasserbad granuliert und gekühlt.

30 Das über Kopf aus dem Hochdruckabscheider 27 entweichende Lösungsmittel wird über die Leitung 67 abgezogen und gelangt über den Wärmetauscher 68 zurück in die Leitung 16, über die das Lösungsmittel wieder in die Extraktionskolonne 13 eingeleitet wird. Da der Lösungsmittelkreislauf nahezu isobar ist, muß durch den Kreislaufkompressor 69 nur eine geringe Druckerhöhung bewirkt werden. Die Wärmetauscher 68 und 70 dienen hierbei der erforderlichen Temperatureinstellung des Lösungsmittels.

35 Das aus dem Niederdruckabscheider 29 entweichende Lösungsmittel wird über die Leitung 71 abgezogen und gelangt, nachdem es im Kompressor 72 auf Kondensationsdruck komprimiert worden ist, in den Kondensator 73, in dem es verflüssigt wird. Der Wärmetauscher 74 dient hierbei wiederum der erforderlichen Temperatureinstellung. In die Leitung 71 mündet vor dem Wärmetauscher 74 die Leitung 20, über die das im Entspannungsbehälter 19 freigesetzte Lösungsmittel abgezogen wird. Das verflüssigte Lösungsmittel wird in der Vorlage 75 gesammelt und von dort bei Bedarf durch den Kompressor 76 über die Leitung 77 in die Leitung 16 eingespeist.

Das im Scheidebehälter 9 abgeschiedene Wasser gelangt über die Leitung 11 in die biologische Abwasserreinigung 55, aus der das gereinigte Abwasser über die Leitung 78 in den Vorfluter eingeleitet wird. Der bei der Abwasserreinigung anfallende Klärschlamm wird, wie bereits erwähnt wurde, über die Leitung 56 dem Vergaser 52 zugeführt.

45 Der vorstehend beschriebene Verfahrensgang zeigt, daß es durch eine komplexe Lösung des Entsorgungsproblems möglich ist, die Altölaufarbeitung durch überkritische Extraktion in einer Weise durchzuführen, bei der die Umwelt im Vergleich zu den bisher bekannten Verfahren deutlich weniger belastet wird. Selbstverständlich sind in Abweichung von dem im Fließschema dargestellten Ausführungsbeispiel auch gewisse Änderungen des Verfahrensablaufes möglich.

50 So ist bereits weiter oben festgestellt worden, daß es unter Umständen auch möglich ist, den Extraktionsrückstand durch Lagerung auf einer Deponie zu entsorgen. Da in diesem Falle der Vergaser 52 in Fortfall kommt, müssen dann auch alle anderen Rückstände, die im vorstehenden Verfahrensbeispiel mit in den Vergaser 52 eingeleitet wurden, durch Lagerung auf einer Deponie oder auf andere Weise entsorgt werden. Im Interesse eines möglichst umfassenden Umweltschutzes wird man deshalb der im vorstehenden Verfahrensbeispiel beschriebenen Arbeitsweise den Vorzug geben.

Ferner kann beispielsweise anstelle der beschriebenen Totalabscheidung des Extraktes in einem einzigen Hochdruck-27 und Niederdruckabscheider 29 diese Abscheidung auch in mehreren Stufen erfolgen. Wird eine derartige fraktionierte Abscheidung der Produkte des Extraktes durchgeführt, dann sind die dabei anfallenden Fraktionen auch einzeln zu hydrieren, wenn die in den einzelnen Fraktionen vorhandenen Halogenverbindungen dies erforderlich machen.

Außerdem ist es möglich, statt der im Fließschema vorgesehenen getrennten Zufuhr von Gasöl, Extraktionsrückstand und Bleicherde zum Vergaser 52 diese Produkte vor dem Eintritt in den Vergaser zu vereinigen, so daß die Bleicherde im Extraktionsrückstand und Gasöl I suspendiert wird. Der Zusatz des Gasöles zum Extraktionsrückstand vor der Vergasung ist auch dann angebracht, wenn der Extraktionsrückstand eine zu hohe Viskosität aufweist, da dadurch die Viskosität herabgesetzt werden kann.

Schließlich wird es in manchen Fällen möglich sein, auf eine Reinigung des aus dem Scheidebehälter 9 ablaufenden Abwassers zu verzichten und das Wasser stattdessen mit dem Extraktionsrückstand zu vergasen. Hierbei dürfte allerdings in den meisten Fällen eine zusätzliche Zugabe von Brennstoff in den Vergaser 52 erforderlich sein. Hierbei können gegebenenfalls flüssige, kohlenwasserstoffhaltige Abfallstoffe, wie beispielsweise über die zulässigen Grenzen hinaus mit Schadstoffen belastetes Altöl, verwendet werden.

Die Wirksamkeit des erfindungsgemäßen Verfahrens wird durch das nachfolgende Anwendungsbeispiel belegt.

Hierbei wurde nasses Altöl mit 15 % Wasser und 5 % Gasöl I (KP < 170°C) in einer Menge von 175 kg/h der Destillationskolonne 7 aufgegeben. Es wurden bei 160°C und 1 bar 26 kg/h Wasser und 9 kg/h Gasöl I abdestilliert.

Das aus der Destillationskolonne 7 austretende Trockenöl wurde über den Wärmetauscher 15 auf 43°C gekühlt, mit der Pumpe 14 auf 100 bar komprimiert sowie danach der Extraktionskolonne 13 in halber Höhe aufgegeben. Am Fuß der Extraktionskolonne 13 wurde als Lösungsmittel Äthan bei 43°C und 100 bar zugeführt.

Im unteren Teil der Kolonne, die mit Raschigringen gefüllt war, wurden die löslichen Bestandteile des Trockenöles durch Gegenstromextraktion vom Lösungsmittel aufgenommen. Die beladene Lösungsmittelphase wurde dem Wärmetauscher 22 (Dephlegmator) zugeführt und auf 48°C erwärmt. Hierbei ergab sich eine Teilabscheidung der schwerflüchtigen Kohlenwasserstoffe (denaturierte Additive), die der aufsteigenden beladenen Lösungsmittelphase entgegenströmten und einen Strippeffekt bewirkten, wodurch ein zusätzlicher Trenneffekt erzielt wurde. Das aufgegebene Trockenöl konnte dabei in einen Extraktionsrückstand von 14 kg/h und in eine Wertfraktion von 126 kg/h aufgetrennt werden. Der Extraktionsrückstand wurde am Fuß der Extraktionskolonne 13 abgezogen, auf 1 bar entspannt und auf 150°C aufgeheizt. Das hierbei freiwerdende Lösungsmittel wurde rekomprimiert und dem Hauptlösungsmittelstrom zugeführt.

Die gereinigte beladene Lösungsmittelphase (Extrakt) wurde im Anschluß an den Wärmetauscher 22 im nachgeschalteten Hochdruckabscheider 27 durch Erwärmung auf 150°C bei 100 bar von den gelösten Produkten befreit. Das abgeschiedene Produkt in, einer Menge von 126 kg/h wurde am Boden des Hochdruckabscheiders 27 abgezogen und zur Abtrennung des in ihm noch gelösten Lösungsmittels im Niederdruckabscheider 29 auf 1 bar entspannt. Das hierbei frei werdende Lösungsmittel wurde rekomprimiert und mit dem Hauptlösungsmittelstrom vereinigt.

Das abgeschiedene Produkt wurde einer Hydrierung im Hydrierreaktor 36 zum Abbau der in ihm vorhandenen Halogenkohlenwasserstoffe unterworfen und sodann in der Vakuumdestillationskolonne 44 in die Produkte Grundöl, Spindelöl und Gasöl II aufgetrennt. Das der Vakuumdestillation aufgegebene Produkt wurde mit 2,8 kg/h Bleicherde versetzt. Die verölte Bleicherde wurde vom Bodenprodukt der Vakuumdestillation in der Filteranlage 49 abfiltriert. Es fielen 74 kg/h Grundöl, 35 kg/h Spindelöl und 14 kg/h Gasöl II sowie 5,6 kg/h verölte Bleicherde an.

Der auf 150°C vorgewärmte Extraktionsrückstand wurde auf den erforderlichen Vordruck des Vergasers 52 komprimiert. Das Gasöl I wurde mit der ölbeladenen Bleicherde und der in der biologischen Abwasserreinigung 55 anfallenden geringen Klärschlammmenge vermischt und das anfallende Gemisch ebenfalls auf den erforderlichen Vordruck des Vergasers 52 komprimiert und zusammen mit dem Extraktionsrückstand bei ca. 150°C dem Vergaser 52 aufgegeben. Diese Mischung wurde im Vergaser 52 unter Zugabe von 0,95 kg Sauerstoff je kg Mischung als Oxidationsmittel in einer Flammenreaktion bei Temperaturen oberhalb von 1500°C vergast. Als Produkt der Vergasung entstanden CO und H₂ im Verhältnis 2,1 : 1 sowie kleine Mengen an CO₂ und Wasserdampf sowie Spuren von H₂S und HCl. Die Metallgehalte des Rückstandes wurden oxidiert und aus dem Vergaser als Asche oder Flugstaub abgezogen. Das noch mit geringen

Mengen Flugstaub beladene heiße Rohgas wurde der weiter oben beschriebenen Gasbehandlung unterzogen, wobei Heizgas, Abhitzedampf und salzhaltige Lauge anfielen. Um eine getrennte Wäsche des bei der Hydrierung anfallenden HCl-haltigen Abgases zu vermeiden, wurde dieses vor der Gasbehandlung dem Rohgas der Vergasung zugemischt.

- 5 Zur Verdeutlichung der Ergebnisse des dargelegten Verfahrens im Hinblick auf den Abbau der im Altöl enthaltenen Schadstoffe wie PCB, PCT, der Chloralkane und der Metallgehalte dient nachfolgende Tabelle:

10	Ausgangsstoff und Produkte	Gesamtchlor in ppm	PCB / PCT in ppm	Metallgehalt in ppm
	Altöl (naß)	1000	50	2588
	Grundöl	11	0,5	-
15	Spindelöl	11	0,5	-
	Gasöl II	11	0,5	-
	Heizgas	-	-	-
20				

25 Ansprüche

25

1. Verfahren zur Aufarbeitung von Altöl, bei dem das zuvor entwässerte Altöl einer Extraktion unter überkritischen Bedingungen unter Anwendung eines bei Normalbedingungen gasförmigen Lösungsmittels unterworfen wird und anschließend aus der abgetrennten überkritischen Gasphase die extrahierten Bestandteile durch Druckerniedrigung, und/oder Temperaturänderung abgeschieden werden, gekennzeichnet durch die Anwendung folgender Verfahrensschritte:

30

a) Die im Altöl vorhandenen festen Verunreinigungen werden durch Filtration entfernt;

b) das filtrierte Altöl wird einer atmosphärischen Destillation im Temperaturbereich zwischen 120°C und 250°C unterworfen;

35

c) das vordestillierte Altöl wird einer überkritischen Extraktion bei Drücken von 50 bis 150 bar und Temperaturen von 20°C bis 80°C unterworfen, worauf aus der abgetrennten überkritischen Gasphase die Bestandteile des Extraktes in einem Schritt oder fraktioniert bei Drücken zwischen 50 und 150 bar und Temperaturen zwischen 40°C und 200°C abgeschieden werden;

40

d) der abgeschiedene Extrakt wird bei Temperaturen zwischen 40°C und 200°C durch ein-oder mehrstufige Entspannung bis auf einen Druck von 1 bis 0,01 bar von den in ihm noch vorhandenen Lösungsmittelresten befreit;

e) der lösungsmittelfreie Extrakt wird bei einem Druck von 50 bis 150 bar und einer Temperatur zwischen 250°C und 400°C einer katalytischen Hydrierung unterworfen, wobei der aus der Hydrierung austretende Gasstrom durch Druck-Wasserwäsche und/oder Druck-Laugenwäsche gereinigt wird;

45

f) der in der Extraktionsstufe anfallende Extraktionsrückstand wird bei Temperaturen zwischen 40°C und 200°C durch ein-oder mehrstufige Entspannung auf einen Druck von 1 bis 0,01 bar von dem in ihm gelösten Lösungsmittel befreit;

g) der lösungsmittelfreie Extraktionsrückstand wird durch Deponierung oder thermische Behandlung entsorgt, und

50

h) das aus dem Extraktionsrückstand zurückgewonnene Lösungsmittel wird mit dem aus dem Extrakt zurückgewonnenen Lösungsmittel vereinigt und nach entsprechender Verdichtung dem Hauptlösungsmittelstrom zugesetzt, der in die Extraktionsstufe zurückgeführt wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der hydrierte Extrakt, gegebenenfalls unter Zusatz von Bleicherde in einer Menge von bis zu 5 Gew.-%, durch Vakuumdestillation fraktioniert wird.

55

3. Verfahren nach den Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß der lösungsmittelfreie Extraktionsrückstand in einer Flammenreaktion in Gegenwart von Sauerstoff und/oder Luft bei Temperaturen zwischen 1300°C und 2000°C vergast wird, wobei das anfallende, im wesentlichen aus den Komponenten CO, H₂, CO₂, H₂O und N₂ bestehende Gas in einer nachgeschalteten Gasreinigung von unerwünschten Bestandteilen, insbesondere von den aus den Öladadditiven herrührenden Metallverbindungen, befreit wird.
4. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß das bei der atmosphärischen Destillation des Altöles anfallende Gasöl I gemeinsam mit dem Extraktionsrückstand vergast wird.
5. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß das Gasöl I dem Extraktionsrückstand zwecks Viskositätsniedrigung vor der Vergasung zugemischt wird.
6. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die bei der Vakuumdestillation des hydrierten Extraktes anfallende verölte Bleicherde im Extraktionsrückstand und Gasöl I suspendiert und gemeinsam mit diesen vergast wird.
7. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß das bei der atmosphärischen Destillation des Altöles anfallende Wasser mit dem Extraktionsrückstand vergast wird.
8. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Vergasung des bei der atmosphärischen Destillation des Altöles anfallenden Wassers unter Brennstoffzugabe erfolgt.
9. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß dem bei der atmosphärischen Destillation des Altöles anfallenden Wasser vor der Vergasung flüssige kohlenwasserstoffhaltige Abfallstoffe zugesetzt werden.
10. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß das bei der atmosphärischen Destillation des Altöles anfallende Wasser einer biologischen Abwasserreinigung aufgearbeitet und der dort anfallende Klärschlamm gemeinsam mit dem Extraktionsrückstand vergast wird.
11. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß als Lösungsmittel für die Extraktion Äthan oder Propan sowie Mischungen dieser Gase verwendet werden.
12. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß das verwendete Lösungsmittel einen Zusatz von Butan enthält.

30

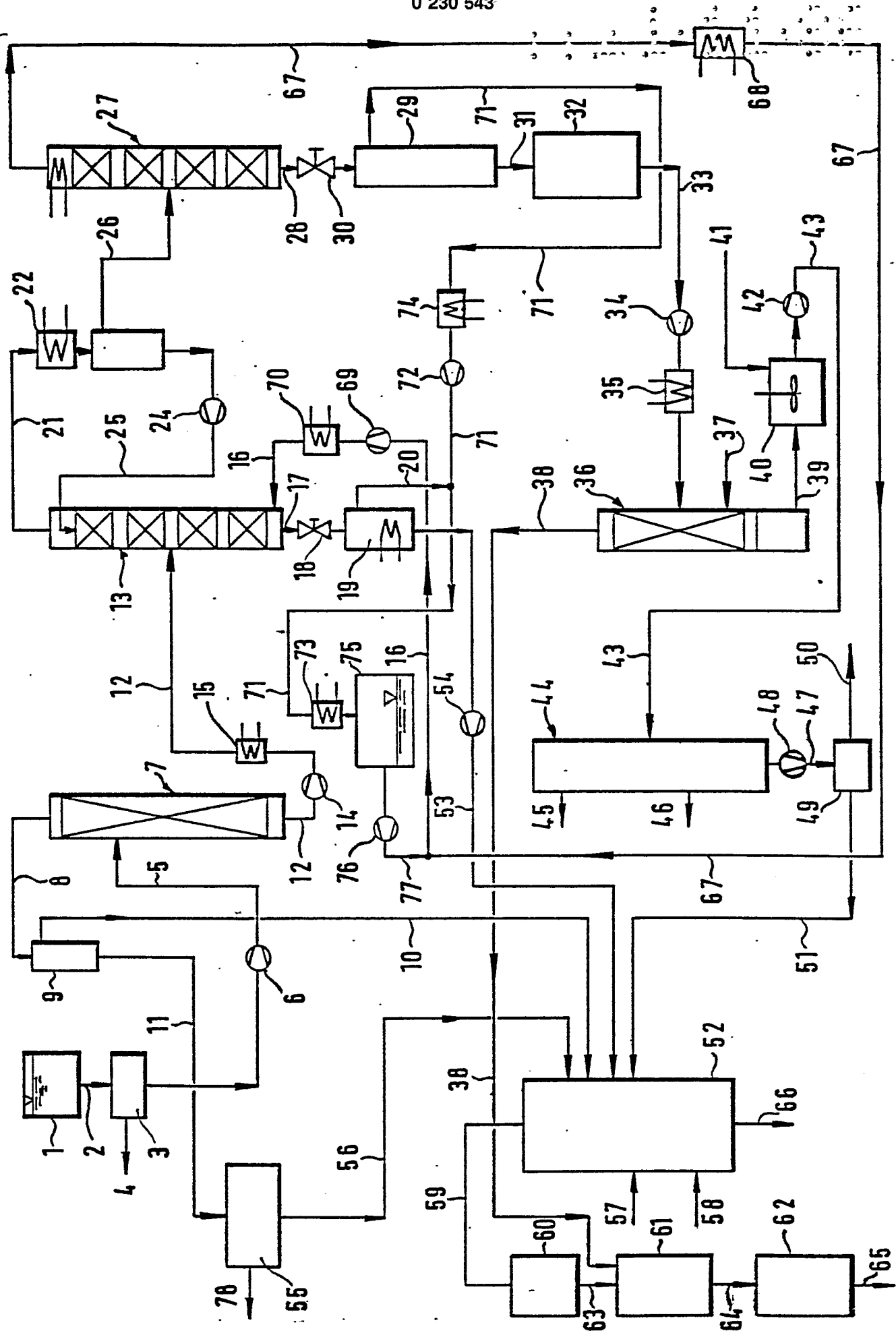
35

40

45

50

55





Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 86 11 6200

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl. 4)
A	US-A-3 919 076 (CUTLER et al.) * Ansprüche 1-3 *	1,11, 12	C 10 M 175/02
A	DE-A-2 030 609 (VEB PETROCHEMISCHES KOMBINAT SCHWEDT) * Anspruch 1 *	1,11	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl. 4)
			C 10 M
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 09-03-1987	Prüfer DE HERDT O.C.E.
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE 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 Patentdokument, 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			