



⑫

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

⑬ Anmeldenummer: 87100875.1

⑪ Int.Cl.³: C 10 G 1/06

⑭ Anmeldetag: 22.01.87

⑩ Priorität: 24.01.86 DE 3602041

⑪ Veröffentlichungstag der Anmeldung:
16.09.87 Patentblatt 87/38

⑫ Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH DE ES FR GB GR IT LI LU NL SE

⑪ Anmelder: Union Rheinische Braunkohlen Kraftstoff
Aktiengesellschaft
Ludwigshafener Strasse o. Nr. Postfach 1663
D-5047 Wesseling(DE)

⑫ Erfinder: Korff, Joachim, Dr.
Kapellenstrasse 28
D-5303 Bornheim 3(DE)

⑫ Erfinder: Giehr, Axel, Dr.
Zeisigweg 1
D-5047 Wesseling(DE)

⑫ Erfinder: Keim, Karl-Heinz
Hohenring 31
D-5357 Swisttal 1(DE)

⑫ Erfinder: Erdt, Kurt
Taubenweg 7
D-5469 Windhagen/Westerwald(DE)

⑮ Verbessertes Verfahren zur Wiederaufarbeitung Kohlenstoff enthaltender Abfälle.

⑯ Die Erfindung betrifft ein verbessertes Verfahren zur Wiederaufarbeitung Kohlenstoff enthaltender Abfälle durch thermische Vorbehandlung derselben in Gegenwart oder Abwesenheit von Wasserstoff und anschließende Hydrierung des vorbehandelten Materials bei erhöhter Temperatur.

Wesseling, 14.01.1987
NL/Dr.HÖ-KO - 2115 -
Unser Zeichen: UK 368a

**Verbessertes Verfahren zur Wiederaufarbeitung
Kohlenstoff enthaltender Abfälle**

Die Erfindung betrifft ein verbessertes Verfahren zur Wiederaufarbeitung Kohlenstoff enthaltender Abfälle durch thermische Vorbehandlung derselben in Gegenwart oder Abwesenheit von Wasserstoff und anschließende Hydrierung des vorbehandelten Materials bei erhöhter Temperatur und wenigstens 200 bar Wasserstoffdruck.

Es ist in der Öffentlichkeit allgemein bekannt, daß die sich weltweit ansammelnden Abfälle ein zunehmendes Umweltproblem darstellen.

Seit Jahrzehnten wird bis heute Abfall in Deponien, z.B. in verlassenen Kiesgruben, Bergwerksgruben und an anderen Stellen gelagert. Lange Zeit hat man hierbei die chemische Struktur des Abfalls und seine langfristige Einwirkung auf Boden und Grundwasser nicht beachtet. In jüngerer Zeit werden bestimmte Abfälle in sog. Sonderdeponien gelagert. Hierbei bemüht man sich, die Deponie gegenüber Grundwasser und Boden abzudichten.

Die Fachwelt hat sich daher seit einiger Zeit intensiv um eine Aufarbeitung bzw. Verarbeitung des Abfalls bemüht, einmal zur Schonung der Umwelt und zum anderen um verwertbare Produkte aus dem Abfall zu gewinnen.

So wird in "The Oil and Gas Journal", Dec. 25, 1978, S. 80, eine Pilotanlage beschrieben, in der durch Pyrolyse Kunststoffe in Gase und Öle umgewandelt werden können.

In "Hydrocarbon Processing", April 1979, S. 183, wird eine Verbrennungsanlage, insbesondere für spezielle Abfälle beschrieben.

Auch der biochemische Abbau von Kunststoffen wurde untersucht (s. z.B. "European Chemical News", Sept. 10, 1979, S. 28). In "Chemical Engineering", 13. August 1979, S. 41, wird ein Verfahren beschrieben, nach dem gefährliche Abfälle in erhärtende Materialien, z.B. Zement eingegossen werden.

Ein Überblick über die wichtigsten Verfahren ist in "Chemical and Engineering News", 01. Okt. 1979, S. 34 dargestellt. Hier wird insbesondere die Vergasung von Biomasse, nämlich Holzabfällen und dergl. zu Kohlenmonoxid und Wasserstoff beschrieben. Auf S. 36, linke Spalte dieser Schrift wird auch ein Versuchsprogramm zur Umsetzung von zerkleinertem Holz in Wasser suspendiert, mit Wasserstoff in Gegenwart von Raney-Nickel, als Katalysator beschrieben.

In "Europa Chemie", 25, 1979, S. 417, wird ein Verfahren beschrieben, nach dem unsortierte Kunststoffabfälle plastifiziert und verpresst werden.

Die Wirbelschichtverbrennung von Abfällen wird in "Chemische Industrie", XXXII, April 1980, S. 248, beschrieben. Die Umwandlung von Abfällen und Biomasse durch Erhitzen mit Wasser und Alkalien wird in "Chemistry International", 1980, No. 4, S. 20 beschrieben.

Zahlreiche andere Publikationen sind darüber hinaus bekannt geworden.

In jüngster Zeit wurde vor allem die Verbrennung in modernsten Anlagen weiter entwickelt und Großanlagen errichtet, die nach diesem Verfahren arbeiten. Obgleich Entstaubung und Rauchgaswäsche in solchen Anlagen integriert sind, entweichen Schadstoffe auch bei sorgfältiger Reinigung, so z.B. Schwermetalle, SO_2 , NO_x u.a., in kleinen Anteilen in die Atmosphäre.

Auch die Pyrolyse wird inzwischen in technischem Umfang betrieben (s. beispielsweise "Vereinigte Wirtschaftsdienste GmbH", 04. Okt. 1985, S. 9). Die Pyrolyse hat jedoch die Nachteile der überwiegenden Bildung gasförmiger Produkte und eines stark verschmutzten Koksrückstandes in relativ großer Menge und die Bildung Bläusäure enthaltender Abwässer aus Stickstoff enthaltenden Abfällen (Müll und Abfall, 6 (1980) S. 189, rechte Spalte). Das Problem der Abfall- und Biomasse-Verarbeitung ist gemäß diesem Stand der Technik daher nach wie vor nicht zufriedenstellend gelöst.

Eine überraschende, im Vergleich zum Stand der Technik viel günstigere Lösung dieses Problems, insbesondere im Hinblick auf die hohen Ausbeuten an wertvollen flüssigen Produkten, ist vom gleichen Anmelder in dem Deutschen Patent DE-PS 34 42 506 offenbart sowie in der europäischen Nachanmeldung Nr. 85 11 5435.9.

Diese Erfindung betrifft die hydrierende Behandlung mit oder ohne Katalysator, von synthetischen Abfallmaterialien wie z. B. Kunststoffen bzw. Kunststoffgemischen, Gummi, Abfallreifen, Textilabfällen, chemischen Industrieabfällen, Abfallölen, Altölen und anderen oder Gemischen dieser Materialien, wobei die hydrierende Behandlung bei Drucken von 30 bis 500 bar, vorzugsweise von 50 bis 450 bar und besonders bevorzugt von 50 bis 350 bar durchgeführt wird sowie bei Temperaturen von 200 bis 600°C, vorzugsweise von 200 bis 540°C und besonders bevorzugt von 300 bis 540°C und Verweilzeiten von 1 Minute bis 8 Stunden, vorzugsweise von 10 Minuten bis 6 Stunden und besonders bevorzugt von 15 Minuten bis 4 Stunden.

Zu den Abfall-Einsatzprodukten können Anreiböle zugefügt werden sowie Kohle, Kohlebestandteile, Rohöl, Rohölbestandteile und Rohölrückstände, Schieferöle und Schieferölbestandteile, Ölsandextrakte und ihre Bestandteile, Bitumen, Asphalt, Asphaltene und ähnliche Materialien.

Das Einsatzprodukt bzw. das Einsatzgemisch kann ferner mit Lösungsmitteln behandelt werden und anschließend der Extrakt in die hydrierende Behandlung eingesetzt werden.

Das Verfahren erlaubt, nach Abtrennung anorganischer Bestandteile wie Glas, Metallen, Steinmaterialien und anderen, die synthetischen Abfallmaterialien ohne weitere Trennung in wertvolle Kohlenwasserstoffe umzuwandeln. Diese sind gasförmige C₁-C₄-Kohlenwasserstoffe, flüssige Kohlenwasserstoffe im Naphtha-Siedebereich sowie Mitteldestillate und schwere Öle, die als Heizöle bzw. Dieselkraftstoff eingesetzt werden können. Die Vorsortierung von Abfallmaterialien erfolgt bevorzugt in der Weise, daß Kohlenstoff enthaltende organische Abfälle synthetischen Ursprungs wie z.B. Kunststoffe und Gemische von Kunststoffen, Gummi, Abfallreifen, Textilabfälle bzw. Gemische dieser Materialien sowie weitere organische synthetische Abfälle wenigstens grob von vegetabilischem Abfall und/ oder Biomasse abgetrennt werden und anschließend einer hydrierenden Behandlung unterworfen werden oder dieselben im Gemisch mit organischen Industrieabfällen synthetischen Ursprungs wie z.B. Lack- und Farbresten, organischen Chemikalien, Abfällen aus Industrieanlagen, organischen synthetischen Shredderabfällen aus der Autoindustrie, Klärschlamm, Altölen oder anderen industriellen organischen Abfällen synthetischen Ursprungs der Hydrierung unterworfen werden.

Andere Abfallmaterialien wie Papier, Lebensmittelreste, landwirtschaftliche und forstwirtschaftliche Abfälle, Pflanzenrückstände und andere können grob abgetrennt werden oder verbleiben in dem synthetischen Anteil in gewissem Umfang.

Haushmüll kann beispielsweise in der Weise aufgearbeitet werden, daß Kunststoffe, Gummi, Textilien und andere synthetische Materialien grob abgetrennt werden und getrennt einer hydrierenden Behandlung unterworfen werden, oder gemischt mit Abfallreifen und/oder Industriechemikalien und/oder Plastikabfällen

und/oder Altölen und anderen dieser hydrierenden Behandlung unterworfen werden.

Das Verfahren ist auch sehr gut geeignet für die hydrierende Behandlung der genannten Abfälle bzw. Abfallgemische in Kombination mit Kohle, Kohlekomponenten wie beispielsweise Rückstandsölen aus Kohle, Kohleoßen, Pyrolyseölen, Rohöl, Rückstandsölen aus Rohöl, anderen Rohölkomponenten, Ölschiefer und Ölschieferkomponenten, Ölsandextrakten, Asphalt und Bitumen und ähnlichen Materialien sowie mit Gemischen der genannten Materialien.

Die Abtrennung der oben genannten anorganischen Materialien vom Kohlenstoff enthaltenden Abfall kann gemäß dem Stand der Technik durchgeführt werden. Diese anorganischen Materialien können in Deponien gelagert werden, sofern sie nicht recycled und wiederaufarbeitet werden. Die Zerkleinerung und das Shredden und Abtrennen von Abfallmaterialien kann ebenfalls gemäß dem Stand der Technik durchgeführt werden. Sofern apparative Gründe dem nicht entgegen stehen, kann das Verfahren auch in Gegenwart anorganischer Materialien durchgeführt werden.

Abfallkomponenten, die nicht in Kohlenwasserstoff umgewandelt werden können, wie z.B. Schwefel, Stickstoff, Sauerstoff und Halogene in Form ihrer Verbindungen, werden in ihre gasförmigen Wasserstoffverbindungen umgewandelt, nämlich H_2S , NH_3 , HCl , H_2O und andere. Diese Verbindungen können durch Gaswäsche und weitere Aufarbeitung gemäß dem Stand der Technik getrennt werden.

Ein weiterer Vorzug des Verfahrens ist, daß die Bildung gefährlicher Verbindungen, die bei der Abfallverbrennung auftreten, nämlich NO_x , SO_x oder Dioxine, vermieden wird. Weiterhin können Kunststoffe, wie beispielsweise Polyvinylchlorid, die in der Verbrennung problematisch sind, ohne Risiko bezüg-

lich der Umwelt aufgearbeitet werden.

Die Hydrierung Kohlenstoff enthaltender Abfallmaterialien kann, gemäß dieser Offenbarung mit sehr guten Ergebnissen in Abwesenheit von Katalysatoren durchgeführt werden. Verbesserte Ergebnisse, insbesondere bezüglich der selektiven Bildung bestimmter Kohlenwasserstoff-Fraktionen können jedoch in Gegenwart von Katalysatoren erhalten werden, wie z.B. in Gegenwart von Metallen und deren Verbindungen, die in Hydrierreaktionen katalytisch aktiv sind, wie z.B. Fe, Cr, Zn, Mo, W, Mn, Ni, Pd, Co, Pt, weiterhin Alkali und Erdalkalien wie Li, Na, K, Rb, Be, Mg, Ca, Sr oder Ba und anderen Metallen und/oder ihren Verbindungen, wobei diese Katalysatoren aus einer einzelnen aktiven Komponente oder einem Gemisch von wenigstens 2 der genannten Komponenten bestehen können, und wobei diese Metalle bzw. ihre Verbindungen auf Katalysatorträgern angewandt werden können, wie z.B. auf Aluminiumoxid, Siliziumoxid, Aluminiumsilikat, Zeoliten und anderen Trägern, die gemäß dem Stand der Technik bekannt sind, ebenso wie auf Gemischen dieser Träger oder auch ohne Träger. Bestimmte Zeolithe und andere Träger sind auch ohne Dotierung im offenbarten Verfahren als Katalysator aktiv.

Andere geeignete Katalysatoren sind sogenannte Wegwerfkatalysatoren wie Herdofenkoks, Vergasungsstäube und -aschen wie beispielsweise Hochtemperatur-Winkler-Staub und -Asche, Stäube und Aschen die bei der hydrierenden Vergasung von Kohle erhalten werden, bei der Methan gebildet wird (HKV-Staub), weiterhin Materialien, die Eisenoxide enthalten wie beispielsweise Rotschlamm, Bayer-Masse, Lux-Masse, Stäube aus der Stahlindustrie und andere. Diese Materialien können als solche als Katalysatoren eingesetzt werden oder dotiert mit Metallen und/oder Metallverbindungen, die bei Hydrierungen aktiv sind, insbesondere mit Schwermetallen und/oder ihren Verbindungen wie Fe, Cr, Zn, Mo, W, Mn, Ni, Co, Pt, Pd, weiterhin Alkali und Erdalkalimetallen bzw. deren Verbindungen wie Li,

Na, K, Rb, Be, Mg, Ca, Sr oder Ba sowie Gemischen dieser Metalle und/oder deren Verbindungen.

Die Katalysatoren können ggfs. vor oder während des Verfahrens sulfidiert werden.

Alle Katalysatoren können als Einzelkomponenten oder im Gemisch von wenigstens zwei der Komponenten eingesetzt werden.

Die hydrierende Behandlung kann in weiten Grenzen von Temperatur und Druck durchgeführt werden in Abhängigkeit von dem eingesetzten Abfallmaterial, nämlich von 200-600°C und 30-500 bar, bei Verweilzeiten von 1 Minute bis 8 Stunden.

Das Hydriergas kann von verschiedener Qualität sein, es kann beispielsweise außer Wasserstoff gewisse Mengen an CO, CO₂, H₂S, Methan, Ethan, Dampf und anderen enthalten.

Geeignete Wasserstoffqualitäten sind beispielsweise solche, die bei Vergasungen von Kohlenstoff enthaltenden Materialien erhalten werden.

Solche Materialien können Rückstände aus der Mineralölverarbeitung sein oder andere Öle oder Kohlenwasserstoffe von Mineralölausprung, oder Kohle wie beispielsweise Braunkohle, aber auch Steinkohle, Holz, Torf oder Rückstände aus der Kohleverarbeitung wie beispielsweise der Kohlehydrierung. Geeignete Vergasungsmaterialien sind auch Biomasse und der vegetabilische Anteil vom Haushmüll. Selbstverständlich sind reine Wasserstoffqualitäten, wie sie beispielsweise elektolytisch gewonnen werden, ebenfalls sehr gut geeignet.

Haushmüll kann demgemäß in der Weise aufgearbeitet werden, daß zunächst eine Trennung in einen vegetabilischen und einen synthetischen Anteil erfolgt und anschließend der vegetabilische

Anteil vergast wird zur Bereitstellung von Wasserstoff im Hydrierverfahren, während der synthetische Anteil mit Wasserstoff behandelt wird.

Gemäß diesem Verfahren ist auch eine Behandlung mit geeigneten Lösungsmitteln möglich, insbesondere mit Wasserstoff übertragenden Lösungsmitteln, wobei diese Behandlung vor der eigentlichen Hydrierung vorgenommen wird. Anschließend kann gelöstes und ungelöstes Material von einander getrennt werden und getrennt einer Hydrierung unterworfen werden oder gelöstes und ungelöstes können gemeinsam in einem Reaktor hydrierend umgesetzt werden. Durch nachfolgende Destillation kann das Lösungsmittel abgetrennt und rückgeführt werden. Alternativ kann das nichtgelöste Material einer Vergasung oder Verkokung unterworfen werden.

Auch bei dieser Variante kann das eingesetzte Abfallmaterial mit Kohle und Kohlekomponenten, Rohöl und Rohölkomponenten und anderen, ähnlichen Materialien gemischt werden, wie oben bereits ausgeführt.

Geeignete Wasserstoff übertragende Lösungsmittel sind beispielsweise Tetralin, Anthrazenöl, Isopropanol, Kresole enthaltende Öle, Dekalin, Naphthalin, Tetrahydrofuran, Dioxan und andere Kohlenwasserstoffe aus Rohöl und Kohle oder auch Kohlenwasserstoffe die aus dem Prozeß selbst stammen, ferner Sauerstoff enthaltende Kohlenwasserstoffe und Öle. Schließlich kann auch Wasser und Dampf zugesetzt werden, wobei letzterer auch den bereits oben erläuterten alternativen hydrierenden Behandlungen zugesetzt werden kann.

Andererseits kann das Abfallmaterial zunächst in einen Vegetabilien-, Biomass- oder Cellulose-Anteil und einen synthetischen Anteil getrennt werden, wobei beide Anteile getrennt weiter verarbeitet werden, und wobei der Vegetabilien-, Biomass- oder Cellulose-Anteil im wesentlichen hydrolytisch gespalten wird,

beispielsweise in Gegenwart von Basen oder Säuren, wobei diese Umwandlung vorzugsweise in Gegenwart protischer Lösungsmittel, insbesondere von Wasser und Alkoholen durchgeführt werden kann und/oder in Gegenwart von Kohlenmonoxid und/oder Wasserstoff und andererseits der im wesentlichen synthetische Anteil der oben beschriebenen hydrierenden Behandlung unterworfen wird.

Eine Verbesserung dieses in DE-PS 34 42 503 bzw. der europäischen Nachanmeldung Nr. 85 11 4535.9 offenbarten Verfahrens liegt in der vorliegenden Erfindung vor, welche die Behandlung Kohlenstoff enthaltender organischer Abfälle synthetischen oder überwiegend synthetischen Ursprungs mit Wasserstoff und/oder Wasserstoff enthaltenden Gasen und/oder Wasserstoff übertragenden Lösungsmitteln betrifft, gegebenenfalls in Gegenwart eines (von) Katalysators(en), dadurch gekennzeichnet, daß

- a, die Behandlung bei einer Temperatur von 200-600°C durchgeführt wird, vorzugsweise von 200-540°C, besonders bevorzugt von 300-540°C, bei einem Druck von 30-500 bar, vorzugsweise von 50-450 bar, besonders bevorzugt von 50-350 bar und einer Verweilzeit von 1 Minute bis 8 Stunden, vorzugsweise von 10 Minuten bis 6 Stunden und besonders bevorzugt von 15 Minuten bis 4 Stunden,
- b, das Kohlenstoff enthaltende organische Abfallmaterial synthetischen bzw. überwiegend synthetischen Ursprungs zu mindest teilweise einer Vorbehandlung unter Wasserstoff und/oder Wasserstoff enthaltenden Gasen und/oder Wasserstoff übertragende Lösungsmittel unterworfen wird, bei einer Temperatur von 75-600°C, vorzugsweise von 75-540°C und besonders bevorzugt von 120-500°C, einem Druck von 1 bis 600 bar, vorzugsweise von 1 bis 500 bar und besonders bevorzugt von 1-350 bar und einer Verweilzeit von 1 Minute bis 6 Stunden, vorzugsweise von 1 Minute bis 4 Stunden und/oder zumindestens teilweise einer Vorbehandlung unter (einem) Inertgas unterworfen wird, bei einer Temperatur von 75-600°C, vorzugsweise von 75-500°C, besonders bevorzugt

von 120-475°C, einem Druck von 1-600 bar, vorzugsweise von 1-500 bar und besonders bevorzugt von 1-350 bar und einer Verweilzeit von 1 Minute bis 6 Stunden, vorzugsweise von 1 Minute bis 4 Stunden.

Die Untersuchungen der Anmelderin haben gezeigt, daß durch die erfindungsgemäße Vorbehandlung von Abfällen, die anschließend einer Hydrierung unterworfen werden, diese Abfälle in Produkte umgewandelt werden können, die als Folge der erhaltenen Viskositäten in den Folgeschritten viel einfacher gehandhabt werden können, verglichen mit solchen Materialien, die nur aufgeschmolzen oder aufgelöst werden, während einer kurzen Behandlungszeit. So können die erfindungsgemäßen Produkte beispielsweise problemlos gepumpt oder mit Schneckenförderer gefördert werden und je nach angewandten Bedingungen wesentlich leichter in flüssige Kohlenwasserstoffe in der anschließenden Hydrierung umgewandelt werden.

Die erfindungsgemäße Vorbehandlung kann in Gegenwart von Wasserstoff und/oder Wasserstoff enthaltenden Gasen und/oder Wasserstoff übertragenden Lösungsmitteln durchgeführt werden sowie in Inertatmosphäre oder in Lösungsmitteln, welche nicht als Wasserstoffüberträger wirken. Das Verfahren kann ferner mit oder ohne Katalysatoren durchgeführt werden.

Die spaltende Vorbehandlung erfolgt erfindungsgemäß in Mischvorrichtungen im allgemeinen Sinn, insbesondere in Extrudern und Misch/Knet-Vorrichtungen, da diese im allgemeinen pulsationsfrei in eine nachgeschaltete Apparatur fördern. Hierzu können Extruder beispielsweise mit Einfach- oder Mehrfachschnellenförderung verwendet werden oder beispielsweise solche wie sie in der DE-OS 30 01 318 oder in der DE-OS 29 49 537 beschrieben sind, wobei in letzteren die Förderschnecke(n) hinter der eigentlichen Förderstrecke in einen erweiterten Reaktionsraum hineinragt(en), so daß auch in diesem zusätzliche Durchmi-

schung durch die Schnecke(n) erfolgt. Jedoch auch zahlreiche andere Mischvorrichtungen wie beispielsweise Knetscheiben-Schneckenpressen, Ko-Kneter, Hohlschnecken-Wärmetauscher,

Schneckenkneter, Knet-Extruder, Rührapparaturen, Durchlaufmischer, Kneter, Mahlvorrichtungen bzw. Mühlen wie Perl-, Hammer- oder Schwingmühlen sind für die erfindungsgemäße Vorbehandlung geeignet. Im Falle von Knetern, Rührbehältern, Mühlen und dergl. kann ggfs. ein Förderextruder nachgeschaltet werden, der eine Druckerhöhung bis zum Druck des Hydrierreaktors bewirkt.

Erfindungsgemäß sehr gut geeignete Apparate sind insbesondere solche, die gleichzeitig mischen und kneten. Hierbei erfolgt in besonders geeigneter Weise die gewünschte Plastifizierung, Dispergierung, Homogenisierung, Entgasung und Abbau-Reaktion, die zu den gewünschten Viskositäten führt. Bekanntlich lässt sich durch Verbesserung der Durchmischung auch eine Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit erreichen.

Die genannten Vorrichtungen können ggfs. bestimmten Einsatzstoffen zusätzlich angepaßt werden, wie beispielsweise Gaszuführungen enthalten, Aufgabevorrichtungen an unterschiedlichen Stellen der Vorbehandlungsstrecke, Trocknungs-, Erhitzungs- und Kühlstrecken, Zugabevorrichtungen für flüssige Einsatzprodukte und dergl. Ferner können mehrere der genannten Vorrichtungen hintereinander oder parallel geschaltet sein, so daß insgesamt am Eingang des (der) nachgeschalteten Hydrierreaktors(en) ein Einsatzproduktgemisch der gewünschten Eigenschaften vorliegt, insbesondere bezüglich Abbaugrad und Viskosität.

Je nach einzusetzenden Abfallprodukten und Biomasse befinden sich vor den genannten Vorrichtungen beispielsweise Grobmühlen, Schneidvorrichtungen, Abtrennvorrichtungen für anorganische Materialien, Aufschmelzvorrichtungen, Vorrichtungen zur Metallabscheidung und dergl., ggfs. kann auch eine

Gefrierzerkleinerung angewendet werden. Hierdurch können bereits in der zur erfindungsgemäßen Vorbehandlung eingesetzten Mischvorrichtung Produkte mit den gewünschten Aggregatzuständen eingesetzt werden. Wird die erfindungsgemäße Vorbehandlung in Verbindung mit Wasserstoff, Wasserstoff enthaltenden Gasen oder Wasserstoff übertragenden Lösungsmitteln durchgeführt, so werden die genannten Vorrichtungen vorzugsweise unter dem Gesichtspunkt ausgewählt, daß eine genügende für die Umsetzung erforderliche Wasserstoffmenge zum umzusetzenden Einsatzprodukt gelangt. Hierzu eignen sich beispielsweise Rührvorrichtungen, Misch /Knetvorrichtungen, Extruder oder die in DE-OS 30 01 318 und DE-OS 29 43 537 offenbarten Vorrichtungen oder es können andere der genannten Vorrichtungen eingesetzt werden, ggfs. mit zweckentsprechenden Zuführungen für Wasserstoff. Alternativ kann Wasserstoff auch bereits vor der Mischvorrichtung zugeführt werden.

Erfindungsgemäß wird die hydrierende Behandlung in der Vorbehandlungsvorrichtung durchgeführt bei einer Temperatur von 75-600°C, vorzugsweise von 75-540°C, besonders bevorzugt von 120-500°C, einem Druck von 1-600 bar, vorzugsweise von 1-500 bar, besonders bevorzugt von 1-350 bar und einer Verweilzeit von 1 Minute bis 6 Stunden, vorzugsweise von 1 Minute bis 4 Stunden, wobei die gewünschte Wasserstoffmenge in einer oder mehreren Stufen, in Abhängigkeit von der Mischvorrichtung, zugeführt werden kann. Die thermische Vorbehandlung wird in der Mischvorrichtung bei 75-600°C durchgeführt, vorzugsweise von 75-540°C, besonders bevorzugt bei 120-475°C, einem Druck von 1-600 bar, vorzugsweise von 1-500 bar, besonders bevorzugt von 1-350 bar und einer Verweilzeit von 1 Minute bis 6 Stunden, vorzugsweise von 1 Minute bis 4 Stunden.

Grundsätzlich kann die erfindungsgemäße Vorbehandlung, insbesondere im Falle der thermischen Vorbehandlung, auch unter einem geringeren Druck als 1 bar durchgeführt werden.

Im Falle der thermischen Vorbehandlung kann Inertgas in einer oder mehreren Stufen eingeführt werden, in Abhängigkeit von der verwendeten Mischvorrichtung. Inertgase können beispielsweise Stickstoff, Kohlendioxid, Dampf, Kohlenmonoxid, Methan und andere niedrig siedende Kohlenwasserstoffe sein sowie Gemische dieser Gasen. Auch Wasserstoff kann in kleinen Mengen zugegen sein. Auch kleine Mengen Sauerstoff bzw. Luft sind ggfs. zulässig.

Erfindungsgemäß können Mischvorrichtungen zur hydrierenden bzw. thermischen Vorbehandlung kombiniert werden in paralleler Schaltung oder in Hintereinanderschaltung. Die genannten Gase können auch vor der eigentlichen Vorbehandlung zugesetzt werden.

Ein Wasserstoff übertragendes Lösungsmittel oder ein Gemisch solcher Lösungsmittel kann ebenfalls als solches oder in Kombination mit zusätzlichem Wasserstoff oder Inertgas eingesetzt werden. Auch in diesem Fall wird die hydrierende Vorbehandlung bei einer Temperatur von 75-600°C durchgeführt, vorzugsweise bei 75-540°C und besonders bevorzugt bei 120-500°C, einem Druck von 1-600 bar, vorzugsweise von 1-500 bar und besonders bevorzugt von 1-350 bar und einer Verweilzeit von 1 Minute bis 6 Stunden, vorzugsweise von 1 Minute bis 4 Stunden.

Erfindungsgemäß kann die Umwandlung in der Mischvorrichtung auch in Gegenwart protischer Lösungsmittel durchgeführt werden, insbesondere in Gegenwart von Wasser oder Methanol und/ oder wenigstens einer Komponente aus der Gruppe:

Ethanol, C_3-C_4 -Alkohole und höhere Alkohole.

Protische Lösungsmittel führen, in Abhängigkeit von der Art des eingesetzten Abfalls, wenigstens teilweise zur Hydrolyse. Wird die Reaktion in der Vorbehandlungs-Mischvorrichtung durchgeführt, so werden Temperaturen von 75-600°C angewandt,

vorzugsweise von 75-540°C und besonders bevorzugt von 120-500°C, Drucke von 1-600 bar, vorzugsweise von 1-500 bar, besonders bevorzugt von 1-350 bar und Verweilzeiten von 1 Minute bis 6 Stunden, vorzugsweise von 1 Minute bis 4 Stunden. Die Hydrolyse kann ebenfalls durchgeführt werden in Gegenwart von Wasserstoff, Wasserstoff enthaltenden Gasen oder Wasserstoff übertragenden Lösungsmitteln mit oder ohne Katalysator oder mit oder ohne CO. Es können typische Hydrolysekatalysatoren eingesetzt werden, wie beispielsweise Säuren oder Basen einschließlich organischer Amine. Die auf Seite 6 und 7 genannten Katalysatoren können ebenfalls beigefügt sein.

Weiterhin kann die erfindungsgemäße Vorbehandlung in Gegenwart von Lösungsmitteln durchgeführt werden, die nicht Wasserstoff übertragend wirken, wie z.B. von Aromaten wie Benzol, Toluol oder den Xylolen. Auch nichtaromatische Lösungsmittel können verwendet werden, wie beispielsweise gesättigte oder im wesentlichen gesättigte aliphatische Kohlenwasserstoffe in Siedebereichen zwischen beispielsweise 30 und mehr als 500°C. Die hochsiedenden Fraktionen können beispielsweise Rückstandsöle, wie oben bereits erwähnt, sein.

Erfindungsgemäß kann die hydrierende Spaltung in der Vorbehandlungsvorrichtung auf den gewünschten Umfang eingestellt werden, bis zu einem Abbau, wie er beschrieben ist in der hydrierenden Behandlung von Abfällen gemäß DE-PS 34 42 506 bzw. in der europäischen Nachanmeldung Nr. 85 11 4535.9.

In einem solchen Falle kann sich ein nachgeschalteter Hydrierreaktor erübrigen.

Die hydrierende Vorbehandlung kann erfindungsgemäß mit oder ohne Katalysatoren durchgeführt werden, die auf den Seiten 6 und 7 offenbart sind. Katalysatoren können in die Vorbehandlungsvorrichtung eingeführt werden oder vor derselben zugesetzt werden.

Die Abfälle aus organischen-synthetischen Materialien können erfindungsgemäß in flüssige Kohlenwasserstoffe umgewandelt werden, die im wesentlichen im Naphtha- bzw. Benzinbereich oder Mitteldestillatbereich sieden. Beispiele für solche Abfälle sind auf den Seiten 3 und 4 offenbart.

Die erfindungsgemäßen umwandelbaren Abfälle sind jedoch nicht auf die dort angegebenen beschränkt.

Ein besonderer Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens ergibt sich daraus, daß die Bedingungen in der Vorbehandlungsvorrichtung so eingestellt werden können, daß ein Produkt erhalten wird, das problemlos in Folgeschritten gehandhabt werden kann, z.B. gepumpt oder über Fördererschnecken gefördert werden kann, wobei die Bedingungen an die Art des eingesetzten Abfalls angepasst werden können, der wie bereits oben ausgeführt Kunststoffmaterialien, Farbreste, Lackzusammensetzungen, Industriechemikalien wie beispielsweise solche, die nach dem Stand der Technik auf Sonderdeponien deponiert werden müssen, Shredderabfälle aus der Automobilindustrie, gebrauchte Schmieröle, Elastomere, Textilmaterialien aber auch in gewissem Umfang Papier, Pappe und andere Cellulose enthaltende Materialien wie Holzabfälle, Sägespäne oder Vegetabilien aus Hausmüll, enthalten kann.

Alternativ zur Förderung durch Pumpen oder Schneckenförderer kann das vorbehandelte Produkt auch direkt aus der Vorbehandlungsvorrichtung in den Hydrierreaktor gefördert werden wie beispielsweise durch Extruder.

Das erfindungsgemäße Verfahren erlaubt daher auch nur wenig vorsortierte Abfälle umzusetzen. Es ist jedoch aus apparativen Gründen wünschenswert, anorganische Materialien wie Steine, Metalle, Glas und andere vor der Vorbehandlung abzutrennen, zumindest grobe Materialien.

Erfindungsgemäß bevorzugt ist, zumindest überwiegend, Vegetabilien und Cellulose enthaltende Materialien von den organischen Abfällen synthetischen Ursprungs abzutrennen, obgleich eine vollständige Abtrennung der Vegetabilien und Cellulose enthaltenden Materialien erfundungsgemäß nicht erforderlich ist.

Diese Materialien, z.B. Vegetabilien können getrennt, beispielsweise durch Fermentation aufgearbeitet werden.

Ein wichtiger Vorteil der vorliegenden Erfindung ergibt sich daraus, daß durch die erfundungsgemäß hydrierende oder thermische Vorbehandlung in Kombination mit der anschließenden Hydrierung des vorbehandelten Abfalls auch sehr inhomogene Abfallgemische als Einsatzprodukt eingesetzt werden können, wobei diese in hohen Ausbeuten in wertvolle flüssige Kohlenwasserstoffe umgewandelt werden. Die Heteroatome wie beispielsweise Sauerstoff, Schwefel, Stickstoff oder Halogene, die in vielen Abfallmaterialien enthalten sind, werden erfundungsgemäß umgewandelt in ihre Wasserstoffderivate, die problemlos gemäß dem Stand der Technik weiter aufgearbeitet werden können.

Dies ist von besonderer Bedeutung im Falle von Abfällen die Chlor, Brom oder Fluor enthalten.

Das bisherige Problem der Abfallbeseitigung, insbesondere im Falle von giftigen und halogenierten Abfällen wird daher durch die vorliegende Erfindung ohne Risiko bezüglich der Umwelt gelöst. Solche halogenierten Abfälle sind beispielsweise Polychlorbiphenylene, Polyvinylchlorid, Fluor enthaltende Polymere oder Halogene enthaltende Lösungsmittel.

Eine besonders vorteilhafte Wirkung der thermischen oder hydrierenden Vorbehandlung ist das Ergebnis, daß in Abhängig-

keit von Temperatur, Verweilzeit und Druck bereits in der Vorbehandlung eine weitgehende Abspaltung von Halogenen, im wesentlichen als Halogenwasserstoffe, erfolgt. Beispielsweise werden aus Polyvinylchlorid enthaltenden Abfällen etwa 90 % des Halogens bereits bei 250°C, einer Verweilzeit von 30 Minuten und einem Wasserstoff- oder Stickstoffdruck von 10 bar oder weniger als Chlorwasserstoff entfernt.

Die Halogenabspaltung kann zusätzlich begünstigt werden, durch Temperaturerhöhung und Erhöhung der Verweilzeit. Weiterhin kann die Halogenabspaltung durch Katalysatoren wie sie beispielsweise auf den Seiten 6 und 7 genannt sind, begünstigt werden. Solche Katalysatoren, die gemäß dem Stand der Technik zur Abspaltung von Halogenwasserstoff verwendet werden, wie beispielsweise Friedel-Crafts-Katalysatoren und/oder organische Amine und/oder andere basische Verbindungen, können erfindungsgemäß ebenfalls eingesetzt werden. Als Ergebnis können Halogenwasserstoffe bereits bei milden Bedingungen abgespalten werden.

Erfindungsgemäß können auch Materialien dem eingesetzten Abfall zugesetzt werden, bzw. in die Vorbehandlungseinrichtung oder den Hydrierreaktor zugesetzt werden wie beispielsweise Rohöl, Rohölkomponenten und Produkte die aus Rohöl gewonnen werden, Asphalte, Bitumen, mineralische Teere, Kohle, Kohlekomponenten, Produkte aus Kohle, Braunkohle, Torf, Pyrolyseöle wie beispielsweise solche die aus Verkokungsprozessen oder Pyrolyseprozessen erhalten werden, Ölsande, Ölsandprodukte, Rückstandsöle aus der Rohölverarbeitung, aus Krackanlagen, Vakuumrückstände, Schieferöle und Schieferölprodukte und ähnliche Materialien.

In Abhängigkeit von der Art des eingesetzten Abfalls kann eine Hydrolysestufe der thermischen oder hydrierenden Vorbehandlung vorgeschaltet werden. In diesem Fall wird die Hydrolysereaktion vorzugsweise in einer Mischvorrichtung durch-

geführt wie oben beschrieben, in Gegenwart protischer Lösungsmittel, insbesondere in Gegenwart von Wasser und/oder Methanol und/oder wenigstens einer Komponente aus der Gruppe: Ethanol, C_3 - C_4 -Alkohole und höhere Alkohole, bei einem Druck von 1-150 bar, vorzugsweise von 1-120 bar und einer Temperatur von 50-300°C und vorzugsweise von 75-250°C. Niedere Drucke sind bevorzugt falls die Gase die während der Hydrolyse gebildet werden aus der Hydrolysevorrichtung entfernt werden sollen.

Unter gewissen Bedingungen kann die Hydrolysestufe alternativ zwischen die Vorbehandlung und die eigentliche Hydrierung geschaltet werden. In diesem Fall werden die Hydrolysebedingungen bevorzugt an die Temperatur und den Druck in der Vorbehandlungsstufe oder Hydrierstufe oder beide angepasst.

Auf diese Weise können beispielsweise Vegetabilien und Biomasse hydrolytisch gespalten werden und von Abfall organisch synthetischen Ursprungs abgetrennt werden. Die Hydrolysereaktion kann dadurch beschleunigt werden, daß man entsprechend dem Stand der Technik Säuren oder Basen zusetzt. Die hydrolytische Reaktion kann ebenfalls durchgeführt werden in Gegenwart von Wasserstoff, Wasserstoff enthaltenden Gasen, Wasserstoff übertragenden Lösungsmitteln, Katalysatoren wie sie auf den Seiten 6 und 7 beispielhaft genannt sind oder Lösungsmitteln, die nicht zur Stoffübertragung geeignet sind, oder in Gegenwart inerter Gase.

Sogenannte Anreiböle können ebenfalls erfindungsgemäß in der Vorbehandlungsvorrichtung bzw. vor dieser oder nach dieser zugesetzt werden. Die Anreiböle können aus dem Prozeß selbst stammen oder fremden Ursprungs sein.

Erfindungsgemäß können Metalle bzw. Metallverbindungen, die in den Abfällen vorhanden sind, vorteilhaft aufgearbeitet werden,

da sie nach der Hydrierung in Rückständen bzw. Aschen in relativ hoher Konzentration anfallen. Diese Rückstände bzw. Aschen können beispielsweise zur Gewinnung der reinen Metalle aufgearbeitet werden.

In den folgenden Beispielen wird das erfindungsgemäß Verfahren näher erläutert:

Beispiel 1

Ein Gemisch von im wesentlichen organischen-synthetischen Abfällen aus einer technischen Abfallsortieranlage, ohne Polyvinylchlorid und andere Chlor enthaltende Abfälle, wird mit einem gebrauchten Schmieröl in einem Verhältnis von Abfall zu Öl von 1 : 3 gemischt und 2 Stunden unter einem Wasserdruk von 10 bar und Temperaturen von 250°C, 300°C und 350°C in einem Rührreaktor umgesetzt.

Es werden pumpbare Produkte erhalten mit den in Tabelle 1 angegebenen Viskositäten.

Tabelle 1

Temp. °C	Viskosität, mPas	
	160 °C	140 °C
200	652	985
250	586	916
300	510	760
300 Verh. Abfall zu Öl=1:2	2482	3978
350	91	134
350 Verh. Abfall zu Öl=1:2	480	860



Beispiel 2

Beispiel 1 wurde wiederholt, jedoch unter einem Stickstoffdruck von 10 bar. Im Falle der Temperatur von 300°C wurde zusätzlich bei einem Stickstoffdruck von 2 bar gearbeitet. Die Ergebnisse sind dargestellt in Tabelle 2.

Tabelle 2

Temp. °C	Viskosität, mPas	
	160°C	140°C
200	501	743
250	459	697
300	451	701
300 Verh. Abfall zu Öl=1:2	2618	4522
300 (2 bar)	331	495
350	77	115
350 Verh. Abfall zu Öl=1:2	442	796

Beispiel 3

Ein Gemisch von im wesentlichen synthetischem Abfall aus einer technischen Abfallsortieranlage, daß 10 Gew.% Polyvinylchlorid enthielt, wurde mit einem gebrauchten Schmieröl im Verhältnis Abfall zu Öl von 1 : 3 gemischt, wie in Beispiel 1 beschrieben und bei Temperaturen von 250°C, 300°C und 350°C zwei Stunden bei einem Druck von 10 bar Stickstoff bzw. Wasserstoff behandelt.

Es wurden pumpbare Produkte erhalten mit den in Tabelle 3 angegebenen Viskositäten.

Tabelle 3

Temp. °C	Viskosität, mPas		Restchlor bezogen auf Gesamtchlor im Einsatz- produkt in %
	160 °C	140 °C	
250 H ₂	480	720	5,5
250 N ₂	394	697	6
300 H ₂	288	451	3,5
300 N ₂	374	571	4
350 H ₂	45	68	2
350 N ₂	53	76	3
			~

Beispiel 4

Ein Gemisch aus 90 Gew.% im wesentlichen organischen Abfällen synthetischen Ursprungs, die aus einer technischen Abfallsortieranlage gewonnen wurden und aus 10 Gew.% Abfallpapier, gemischt mit einem mineralischem Rückstandsöl im Verhältnis von Abfall zu Öl von 1 : 3 wurde 20 Minuten bei 20 bar Wasserstoff in einer Doppelschnecken-Misch/Knetvorrichtung bei 150 °C, 250 °C und 350 °C behandelt, in Gegenwart eines Katalysators, der aus mit 5 Gew.% Eisensulfat behandeltem Herdofenkoks bestand.

Es wurden pumpbare Produkte erhalten mit den in Tabelle 4 angegebenen Viskositäten.

Tabelle 4

Temp. °C	Viskosität, mPas	
	160 °C	140 °C
150	5560	6920
250	4720	5335
350	528	748



Beispiel 5

Ein Gemisch aus mineralischen Rückstandsölen und einem Abfallgemisch bestehend aus 10 Gew.% Altreifen, 70 Gew.% von im wesentlichen synthetisch-organischem Abfall aus einer technischen Mülltrennanlage und 20 Gew.% Polyvinylchlorid wurde in einer Misch/Knetvorrichtung 20 Minuten bei 350°C und 450°C bei einem Wasserstoff- bzw. Stickstoffdruck von 200 bar behandelt. Das Verhältnis von Abfall zu Öl betrug 1 : 3. Als Katalysator wurde mit NaOH behandeltes FeSO₄ eingesetzt. Es wurden pumpbare Produkte erhalten mit den in Tabelle 5 angegebenen Viskositäten.

Tabelle 5

Temp. °C	Viskosität, mPas 160°C	Viskosität, mPas 140°C	Restchlor bezogen auf Gesamt- chlor im Einsatzprodukt in %
350/H ₂	157	208	0,1
350/N ₂	185	253	2
450/H ₂	98 Gew.% Öle mit Siedebereich < 500°C*		0,001

*bezogen auf das organische Einsatzprodukt

Beispiel 6

Abfall, der überwiegend aus organisch-synthetischem Material bestand und aus einer technischen Abfallsortieranlage gewonnen wurde, mit 15 Gew.% Polyvinylchlorid, wurde in einem Mischer/Kneter bei 200 bar Wasserstoff und Temperaturen von 350°C und 470°C jeweils 30 Minuten behandelt. Bei der Temperatur von 350°C wurde jeweils ein Versuch mit und ohne Katalysator durchgeführt. Als Katalysator wurde ein Nickel/Molybdän-Katalysator eingesetzt. Es wurde kein Anreiböl verwendet. Die erhaltenen Viskositäten sind in Tabelle 6 wiedergegeben.

Tabelle 6

Temp. °C	Viskosität, mPas 160°C	Viskosität, mPas 140°C	Restchlor bezogen auf Gesamt- chlor im Einsatzprodukt in %
350/H ₂ /Ni/Mo	720	892	0,1
350/H ₂	1080	1474	0,5
470/H ₂	88 Gew.% Öle mit Siedebereich < 500°C		0,001

Beispiel 7

Abfall, aus einer technischen Mülltrennanlage, der im wesentlichen aus folgenden Hartkunststoffen bestand:

60 Gew.% Polyethylen und Polypropylen
 10 Gew.% Polyvinylchlorid
 15 Gew.% Polycarbonate und
 15 Gew.% Polyamide

wurde gemischt mit Krackvakuumdestillat im Verhältnis Abfall zu Öl von 1 : 3 und unter 10 bar Stickstoff jeweils 1 Stunde bzw. 2 Stunden in einer Knetvorrichtung bei Temperaturen von 200°C und 250°C behandelt.

Die Viskositäten der Produkte sind in Tabelle 7 wiedergegeben.

Tabelle 7

Temp. °C	Viskosität, mPas		Verweilzeit i. Stunden	Restchlor bezogen auf Gesamt- chlor im Einsatzprodukt in %
	160°C	140°C		
200	1480	1220	2	8
250	460	270	2	5
200	1495	1238	1	9
250	525	322	1	6

Beispiel 8

Abfall, der im wesentlichen aus organisch-synthetischem Material bestand aus einer technischen Mülltrennanlage und der 5 Gew.% perfluoriertes Polyethylen (Teflon) und 20 Gew.% Textilabfälle aus 50 % Wolle und 50 % Polyacrylnitril enthielt, wurde wie in Beispiel 6 angegeben behandelt. Die erhaltenen Viskositäten sind in Tabelle 8 wiedergegeben.

Tabelle 8

Temp °C	Viskosität, mPas		Restlicher Fluorgehalt bezogen auf den ursprüngl. Fluorgehalt in %	Restlicher Stickstoffgehalt bezogen auf den ursprüngl. Stickstoffgehalt in %
	160°C	140°C		
350/H ₂ Ni/Mo	700	854	0,15	0,01
350/H ₂	990	1393	0,42	0,01
470/H ₂	91 Gew.% Öle mit Siedebereich < 500°C		0,001	0,0005

Die Beispiele zeigen, daß sowohl unter Stickstoff als auch unter Wasserstoff in den Mischvorrichtungen ein Abbau des Einsatzproduktes erfolgt, wobei Produkte erhalten werden, die in den Folgeschritten gut handbar sind und beispielsweise durch Pumpen oder Schneckenfördern leicht transportierbar sind. Dies gilt auch für solche Abfälle, die aus sehr verschiedenartigen Materialien bestehen.

Die Beispiele zeigen ferner, daß bei höheren Temperaturen, wie z.B. bei 475°C nahezu quantitative Ölausbeuten mit einem Siedebereich < 500°C erhalten werden können. Weiterhin zeigen die Ergebnisse in den Tabellen 3, 5, 6, 7 und 8, daß die erfindungsgemäße Vorbehandlung zu einer weitgehenden Abspaltung von Chlor, Fluor und Stickstoff führt. Dies gilt auch für Behandlungen unter relativ milden Bedingungen, wie 250°C und 10 bar oder weniger Stickstoff bzw. Wasserstoffdruck in Abhängigkeit von den Ausgangsgemischen.

Die erfindungsgemäßen Ergebnisse sind von großer Bedeutung für die Abfallhydrierung im technischen Maßstab, da die nachgeschalteten Hydrierreaktoren und andere Anlagenteile, welche hohen Drucken ausgesetzt sind, aus weniger wertvollen Materialien angefertigt werden können.

Ferner wurde das überraschende, nicht vorhersehbare Ergebnis erhalten, daß bei der Behandlung von Abfallmaterialien, welche chlorierte Bestandteile enthalten, sowohl unter Inertgasen als auch unter Wasserstoff ein erhöhter Abbau des Einsatzabfallmaterials eintritt im Vergleich zu Einsatzmaterialien, welche diese chlorierten Komponenten nicht enthalten.

Das erfindungsgemäße Verfahren ist daher von besonderer Bedeutung für Abfalleinsatzmaterialien, welche chlorierte Bestandteile enthalten.

Die Beispiele zeigen auch, daß unter geeigneten Bedingungen und Verhältnissen ein erhöhter Abbau stattfindet unter Stickstoff im Vergleich zu Wasserstoff.

In Abhängigkeit vom Einsatzgemisch kann zunächst eine Abnahme der Viskosität auftreten, gefolgt von einer Zunahme derselben mit zunehmender Temperatur und schließlich wieder eine Abnahme der Viskosität bei noch höherer Temperatur.

Da die Bedingungen der Vorbehandlung in breiten Temperatur-, Druck- und Verweilzeit-Bereichen variiert werden können, lassen sich die Bedingungen der anschließenden Hydrierung ebenfalls in weiten Bereichen variieren, wobei beide Behandlungen einander ergänzen.

Wenn z.B. die erfindungsgemäße Vorbehandlung bei relativ hoher Temperatur und Verweilzeit bzw. entsprechendem Druck durchgeführt wird, insbesondere bei einem relativ hohem Wasserstoffdruck, kann die anschließende Hydrierung, in Abhängigkeit vom Einsatzprodukt, bei relativ milden Bedingungen durchgeführt werden. Dies gilt insbesondere dann, wenn die Vorbehandlung bereits zu einem weitgehenden Abbau geführt hat.

Umgekehrt können relativ milde Bedingungen in der Vorbehandlung durch schärfere Bedingungen in der Hydrierstufe ausgeglichen werden.

Beide Stufen ergänzen sich daher erfindungsgemäß und können je nach Bedarf hervorragend an das Einsatzabfallmaterial angepasst werden.

Wesseling, 14.01.1987
NL/Dr.Hö-Ko - 2115 -
Unser Zeichen: UK 368a

Verbessertes Verfahren zur Wiederaufarbeitung
Kohlenstoff enthaltender Abfälle

Patentansprüche:

1. Verbessertes Verfahren zur Behandlung Kohlenstoff enthaltender organischer Abfälle synthetischen oder überwiegend synthetischen Ursprungs, mit Wasserstoff und/oder Wasserstoff enthaltenden Gasen und/oder Wasserstoff übertragenden Lösungsmitteln, gegebenenfalls in Gegenwart eines (von) Katalysators(en), dadurch gekennzeichnet, daß
 - a, die Behandlung bei einer Temperatur von 200-600°C, vorzugsweise von 200-540°C und besonders bevorzugt von 300-540°C, einem Druck von 30-500 bar, vorzugsweise von 50-450 bar, besonders bevorzugt von 50-350 bar und einer Verweilzeit von 1 Minute bis 8 Stunden, vorzugsweise von 10 Minuten bis 6 Stunden und besonders bevorzugt von 15 Minuten bis 4 Stunden, durchgeführt wird und
 - b, die Kohlenstoff enthaltenden organischen Abfälle synthetischen oder überwiegend synthetischen Ursprungs wenigstens teilweise einer Vorbehandlung unter Wasserstoff und/oder Wasserstoff enthaltenden Gasen und/oder Wasserstoff übertragenden Lösungsmitteln unterworfen werden, bei einer Temperatur von 75-600°C, vorzugsweise von 75-540°C und besonders bevorzugt von 120-500°C, einem Druck von 1-600 bar, vorzugsweise von 1-500 bar und besonders bevorzugt von 1-350 bar und einer Verweilzeit von 1 Minute bis 6 Stunden, vorzugsweise von 1 Minute bis 4 Stunden und/oder wenigstens zum Teil einer Vorbehandlung in einer Inertatmosphäre unterworfen werden, bei einer Temperatur von 75-600°C, vorzugsweise von 75-500°C, besonders bevorzugt von 120-475°C, einem Druck von 1-600 bar, vorzugsweise von 1-500 bar und besonders bevorzugt von 1-350 bar und einer Verweilzeit von 1 Minute bis 6 Stunden, vorzugs-

weise von 1 Minute bis 4 Stunden.

2. Verbessertes Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß Kombinationen von Vorbehandlungsmischvorrichtungen verwendet werden, die einerseits in Gegenwart von Wasserstoff oder Wasserstoff enthaltenden Gasen und/oder Wasserstoff übertragenden Lösungsmitteln und andererseits unter Inertatmosphäre und/oder Lösungsmitteln und/oder Anreibölen arbeiten, die keinen Wasserstoff übertragen.
3. Verbessertes Verfahren nach den Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß die eingesetzten Abfallmaterialien, gemäß Stufe a, und/oder Stufe b, von Anspruch 1, vegetabilische Abfälle und/oder Cellulose enthaltende Abfälle enthalten.
4. Verbessertes Verfahren nach den Ansprüchen 1-3, dadurch gekennzeichnet, daß das Abfalleinsatzprodukt in der Vorbehandlungsmischvorrichtung in Gegenwart von (einem) protischen Lösungsmittel(n) behandelt wird, vorzugsweise in Gegenwart von Wasser und/oder Methanol und/oder wenigstens einer Komponente aus der Gruppe der C_2 - C_4 -Alkohole, bei einer Temperatur von 75-600°C, vorzugsweise von 75-540°C und besonders bevorzugt von 120-500°C, einem Druck von 1-600 bar, vorzugsweise von 1-500 bar und besonders bevorzugt von 1-350 bar und einer Verweilzeit von 1 Minute bis 6 Stunden, vorzugsweise von 1 Minute bis 4 Stunden und/oder daß das Abfalleinsatzgemisch in einer Vorrichtung in Gegenwart (eines) von protischen Lösungsmittel(n) behandelt wird, die der Vorbehandlungsvorrichtung vorgeschaltet ist, vorzugsweise in Gegenwart von Wasser und/oder Methanol und/oder wenigstens einer Komponente aus der Gruppe der C_2 - C_4 -Alkohole, bei einer Temperatur von 50-300°C, vorzugsweise von 75-250°C, einem Druck von 1-150 bar, vorzugsweise von 1-120 bar und einer Verweilzeit von 1 Minute bis 6 Stunden, vorzugsweise von 1 Minute bis 4 Stunden.

5. Verbessertes Verfahren nach den Ansprüchen 1-4, dadurch gekennzeichnet, daß in einem ein- oder mehrfach Schneckenextruder, in einer Misch/Knetvorrichtung oder Rührvorrichtung die Vorbehandlung durchgeführt werden.
6. Verbessertes Verfahren nach den Ansprüchen 1-5, dadurch gekennzeichnet, daß die Schritte a, und/oder b, von Anspruch 1 mit einem Einsatzgemisch durchgeführt werden, daß wenigstens eine Komponente aus folgender Gruppe enthält:
Rohöl, Röhlkomponenten und Produkte aus Rohöl, Kohle einschließlich Braunkohle, Kohlekomponenten und Produkte aus Kohle, Ölschiefer, Ölschieferkomponenten und Produkte aus Ölschiefer, Ölsand, Ölsandkomponenten und Produkte aus Ölsand, Pyrolyseöle und Produkte aus Pyrolyseölen, Bitumen, Bitumenkomponenten und Produkte aus Bitumen, Asphalt und Asphaltene, Asphalt- und Asphaltenekomponenten und Produkte aus Asphalt und Asphaltenen, Anreiböle aus der Hydrierung von Abfällen und/oder thermischen Behandlung von Abfällen oder aus anderen Quellen, Teer, Teerkomponenten, Produkte aus Teer, Biomasse einschließlich Vegetabilien, Biomassekomponenten und Produkte aus Biomasse, Hausmüll, Hausmüllkomponenten und Produkte aus Hausmüll, Torf, Torfkomponenten und Produkte aus Torf.
7. Verbessertes Verfahren nach den Ansprüchen 1-6, dadurch gekennzeichnet, daß in Schritt a, und/oder b, von Anspruch 1 ein Katalysator eingesetzt wird, der wenigstens eine Komponente aus der folgenden Gruppe enthält:
Fe, Cr, Pt, Pd, Zn, Mo, W, Mn, Ni, Co, V, Alkali, Erdalkalien und Verbindungen dieser Metalle, diese Metalle und ihre Verbindungen auf Katalysatorträgern wie Aluminiumoxid, Siliziumdioxid, Aluminiumsilikaten, Zeolithen und gemischten Trägern, Herdofenkoks mit oder ohne Dotierung mit Metallen und ihren Verbindungen, Stäuben und Aschen mit oder ohne Dotierung mit Metallen und ihren Verbindungen, Hochtemperatur-Winkler-Staub mit oder ohne Dotierung mit Metallen und

ihren Verbindungen, Kohlevergasungsstäuben und -aschen mit oder ohne Dotierung mit Metallen und ihren Verbindungen, Stäube aus der Stahlindustrie mit oder ohne Dotierung mit Metallen und ihren Verbindungen, Rotschlamm, Bayermasse, Luxmasse.

8. Verbessertes Verfahren nach den Ansprüchen 1-6, dadurch gekennzeichnet, daß ein Katalysator in den Schritten a, und/oder b, von Anspruch 1 eingesetzt wird, der wenigstens eine Komponente aus folgender Gruppe enthält:
Fe, Cr, Mo, W, Mn, Ni, CO, V, Pt, Pd und ihre Verbindungen mit oder ohne Träger.
9. Verbessertes Verfahren nach Ansprüchen 1-6, dadurch gekennzeichnet, daß in den Schritten a, und/oder b, von Anspruch 1 in Abwesenheit von (eines) Katalysators(en) gearbeitet wird.
10. Verbessertes Verfahren nach den Ansprüchen 1-9, dadurch gekennzeichnet, daß Abfalleinsatzmaterialien in den Schritten a, und/oder b, von Anspruch 1 eingesetzt werden, welche chlorierte Materialien enthalten.
11. Verbessertes Verfahren nach den Ansprüchen 1-10, dadurch gekennzeichnet, daß die Vorbehandlung in Inertgasatmosphäre durchgeführt wird.
12. Verbessertes Verfahren nach den Ansprüchen 1-11, dadurch gekennzeichnet, das Stickstoff und/oder Dampf oder CO₂ als Inertgas verwendet wird.





EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			EP 87100875.1
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrift Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl. 4)
X	EP - A2 - 0 157 339 (FRIEDR. KRUPP GESELLSCHAFT MIT BESCHRÄNKTER HAFTUNG) * Ansprüche; Seiten 1-- Seite 5, Zeile 3 * --	1-9	C 10 G 1/06
X	GB - A - 2 106 128 (INSTITUTE OF GAS TECHNOLOGY) * Ansprüche; Seite 2, Zeilen 6-9, Seite 4, Zeile 54 * --	1-9	
A, P	EP - A1 - 0 178 001 (KINETICS TECHNOLOGY INTERNATIONAL BV.) * Ansprüche; Zusammenfassung * --	1-10	
A	DD - A - 214 749 (VEB GASKOMBINAT SCHWARZE PUMPE) * Ansprüche; Zusammenfassung * -----	1-9	<p>RECHERCHIERTE SACHGEBiete (Int. Cl. 4)</p> <p>C 10 G 1/00 C 08 J 11/00 G 10 B 53/00</p>
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.			
Recherchenort	Abschlußdatum der Recherche	Prüfer	
WIEN	05-06-1987	STÖCKLMAYER	
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTEN			
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet	E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist		
Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie	D : in der Anmeldung angeführtes Dokument		
A : technologischer Hintergrund	L : aus andern Gründen angeführtes Dokument		
O : nichtschriftliche Offenbarung			
P : Zwischenliteratur			
T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze	& : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument		