

⑫ **EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT**

④⑤ Veröffentlichungstag der Patentschrift:
05.09.90

⑤① Int. Cl.⁸: **C10G 1/08**

②① Anmeldenummer: **87107059.5**

②② Anmeldetag: **15.05.87**

⑤④ **Verfahren zur hydrierenden Spaltung von Kohlenstoff enthaltenden Abfällen in der Wirbelschicht.**

③⑥ Priorität: **17.05.86 DE 3616785**

④③ Veröffentlichungstag der Anmeldung:
23.12.87 Patentblatt 87/52

④⑤ Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:
05.09.90 Patentblatt 90/36

⑧④ Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH DE ES FR GB GR IT LI LU NL SE

⑤⑥ Entgegenhaltungen:
EP-A- 0 182 309
DE-A- 2 422 256
GB-A- 2 106 128
NL-A- 8 402 641
US-A- 3 704 108

Die Akte enthält technische Angaben, die nach dem Eingang der Anmeldung eingereicht wurden und die nicht in dieser Patentschrift enthalten sind.

⑦③ Patentinhaber: **RHEINBRAUN Aktiengesellschaft, Stüttgenweg 2, D-5000 Köln 41(DE)**

⑦② Erfinder: **Korff, Joachim, Dr., Kapellenweg 28, D-5303 Bornheim-Merten(DE)**
Erfinder: **Gierlich, Hans, Dr., Dieselstrasse 11, D-5047 Wesseling(DE)**
Erfinder: **Dolkemeyer, Wilfried, Dr., Liebigstrasse 14, D-5047 Wesseling(DE)**

⑦④ Vertreter: **Koepsell, Helmut, Dipl.-Ing., Mittelstrasse 7, D-5000 Köln 1(DE)**

EP 0 249 748 B1

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents im Europäischen Patentblatt kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur hydrierenden Spaltung von Kohlenstoff enthaltenden Abfällen in der Wirbelschicht.

Es ist in der Öffentlichkeit und in der Fachwelt bekannt, daß der weltweit anfallende Abfall eine zunehmend größere Belastung der Umwelt darstellt.

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 zu 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 Kunststoff 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", 1. 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 wurden vor allem die Verbrennung in modernsten Anlagen weiter entwickelt und Großanlagen errichtet, die nach diesem Verfahren arbeiten. Obgleich Entstaubung und Rauchgaswäsche in solche Anlagen integriert sind, entweichen Schadstoffe auch bei sorgfältiger Reinigung, so

z.B. Schwermetalle, SO₂, NO_x u.a., in kleinen Anteilen in die Atmosphäre.

Auch die Pyrolyse wird inzwischen in technischem Umfang betrieben (s. beispielsweise "Vereinigte Wirtschaftsdienste GmbH", 4. Okt. 1985, S. g). Die Pyrolyse hat jedoch die Nachteile der überwiegenden Bildung gasförmiger Produkte und eines stark verschmutzten Koksrückstandes.

In EP-A 0 182 309 wird die hydrierende Spaltung von Kohlenstoff enthaltenden Abfällen in einem Reaktor mit nachgeschaltetem Heißabscheider offenbart, also unter sog. Sumpfphasebedingungen. Bei dieser Umsetzung wird das Einsatzgemisch in pumpbarer oder extrudierbarer Form in einen Hydrierreaktor von unten nach oben eingespeist, gemeinsam mit Wasserstoff, der ebenfalls im allgemeinen von unten nach oben in den Reaktor gepumpt wird.

Im Heißabscheider, der etwa auf der gleichen Temperatur wie der Hydrierreaktor gehalten wird, wird der verdampfbare Ölanteil von im Sumpf verbleibendem Rückstand abgetrennt.

In der NL-A 8 402 641 (EP-A 175 406) wird die hydrierende Spaltung polyhalogenierter Verbindungen bei Temperaturen von 800°-1200°C, sehr kurzen Verweilzeiten von 1-10 s und Normaldruck beschrieben.

In der US-A 3 704 108 wird der hydrierende Abbau von Reifengummi-Partikeln im sog. wallenden (ebullated bed) Bett beschrieben.

Das Problem der Abfall-Verarbeitung ist gemäß diesem Stand der Technik nach wie vor nicht zufriedenstellend gelöst.

Eine überraschende, im Vergleich zum Stand der Technik wesentlich günstigere Lösung dieses Problems, insbesondere im Hinblick auf die Gewinnung sehr hoher Anteile wertvoller Produkte offenbart die vorliegende Erfindung zur Gewinnung von Kohlenwasserstoffen aus Kohlenstoff enthaltenden Abfällen durch hydrierende Spaltung der Kohlenstoff enthaltenden Abfälle mit Wasserstoff und/oder Wasserstoff enthaltenden Gasen und/oder Wasserstoff abgebenden Verbindungen, dadurch gekennzeichnet, daß die hydrierende Spaltung bei 250-900°C und 5-280 bar in der Wirbelschicht erfolgt.

Dieses Verfahren ermöglicht es, Abfälle aus denen größere anorganische Bestandteile aus Glas, Metallen, Steinmaterialien und dergleichen weitgehend entfernt sind, ohne weitere Sortierung zu wertvollen Kohlenwasserstoffen zu verarbeiten, also zu C₁-C₄-Kohlenwasserstoffen, zu im Benzinbereich siedenden Kohlenwasserstoffen und zu Mittel- und Schwerölen, die als Dieselöl und zu Heizungszwecken verwendet werden können. Von besonderem Vorteil ist weiterhin, daß die Einsatzprodukte nur wenig zerkleinert werden müssen, daß die Produkte praktisch oleinfrei sind und daß Heteroelemente als Wasserstoffverbindungen anfallen, die gemäß dem Stand der Technik leicht aufgearbeitet werden können.

Vorsortierte Materialien sind gemäß diesem Verfahren ebenfalls verarbeitbar, insbesondere in der Weise, daß z.B. in Hausmüll enthaltende Gemische kohlenstoffhaltiger Abfälle synthetischen Ur-

sprungs, wie beispielsweise Kunststoffe, bzw. Kunststoffgemische, Gummi, Reifen, Textilabfälle und dergl. von dem vegetabilischen Anteil oder Biomasseanteil zumindest grob abgetrennt werden und dann der hydrierenden Behandlung unterworfen werden, ggfs. gemeinsam mit Industrieabfällen, wie z.B. Lack- und Farbresten und organischen Chemikalien, Industrieproduktionsabfällen, organisch-synthetischen Shredderabfällen der Autoindustrie, Kabelabfällen, Altreifen, Klärschlamm oder mit Altölen u. dergl. Hierbei können teilweise andere Abfälle wie Papier, Lebensmittelreste, land- und forstwirtschaftliche Abfälle, Holz, Pflanzen und dergl., weitgehend abgetrennt werden, jedoch auch in gewissem Umfang im synthetischen Anteil verbleiben.

Auch die synthetischen Einzelkomponenten sind unter den erfindungsgemäßen Bedingungen sehr gut zu wertvollen flüssigen Produkten verarbeitbar. So sind insbesondere auch produktionsspezifische bzw. abfallerzeugerspezifische Abfälle, zumindest zeitweise, getrennt von sonstigen Abfallsorten einsetzbar.

So fallen beispielsweise in der Kabelindustrie große Mengen an Kabelabfällen an, in der Autoindustrie fallen große Mengen an sog. Shredderabfällen, in der Farbenindustrie fallen große Mengen an Farb- und Lackabfällen an, in der Teppichindustrie fallen große Mengen an Teppichabfällen an, in der Gummi- und Reifenindustrie fallen große Mengen an Elastomerabfällen bzw. deren Weiterverarbeitungsprodukten an, in der Kunststoffindustrie wie beispielsweise bei der Herstellung und Verarbeitung von Plasten, Schaumstoffen, Elastomeren, Isoliermaterialien fallen große Mengen an Abfällen an, in der chemischen Industrie fallen große Mengen an synthetisch-organischen Abfällen an bei der Erzeugung von Chemikalien, die hier im einzelnen nicht aufgezählt werden können. Aber auch in technischen Mülltrennanlagen können vorsortierte synthetische, organische Abfälle anfallen. Die Aufzählung der genannten produktionsspezifischen bzw. abfallerzeugerspezifischen Abfälle ist nicht als limitierend anzusehen, da gemäß vorliegender Erfindung alle synthetischen organischen Verbindungen hydrierend in wertvolle Produkte umgesetzt werden können.

Meistens handelt es sich bei diesen produktionsspezifischen bzw. abfallerzeugerspezifischen Abfällen um Gemische; so bestehen Shredderabfälle gewöhnlich aus Kunststoffgemischen, Kabelabfälle aus Gemischen verschiedenen Komponenten, Textilabfälle aus Gemischen.

Gleiches gilt für andere Abfälle. Erfindungsgemäß können jedoch auch einheitliche bzw. sehr einheitliche Abfälle sehr gut umgesetzt werden. Der Einsatz der abfallerzeuger- oder produktionsspezifischen Abfälle kann zumindest zeitweise erfolgen, beispielsweise bis ein Vorrat an solchen Abfällen verbraucht ist.

Zwischenzeitlich können auch nichtabfallerzeuger- bzw. produktionsspezifische Abfälle umgesetzt werden, also Gemische mehrerer Abfallsorten oder z.B. Gemische synthetisch-organischer Abfälle wie sie in Mülltrennanlagen anfallen.

Das Verfahren ist auch sehr gut geeignet für die gemeinsame hydrierende Behandlung der genannten Abfälle bzw. Abfallgemische mit Kohle, Kohlebestandteilen, wie beispielsweise Kohleölrückständen, Kohleölen, Pyrolyseölen, Erdöl, Erdölrückständen, sonstigen Erdölbestandteilen, Ölschiefer, Ölschieferbestandteilen, Ölsanden, Bitumen und ähnlichen bzw. den Gemischen dieser Materialien. Es ist allgemein bekannt, daß im Falle der gleichzeitigen hydrierenden Spaltung dieser Zusätze zahlreiche Katalysatoren geeignet sind.

Gemäß vorliegender Erfindung werden die mit Wasserstoff und/oder Wasserstoff enthaltenden Gasen und/oder Wasserstoff abgebenden Verbindungen umzusetzenden Kohlenstoff enthaltenden Abfälle gegebenenfalls in Gegenwart von Biomasse oder sonstigen vegetabilischen oder Cellulose enthaltenden Materialien in einer Wirbelschicht mit diesen Gasen umgesetzt, wobei mit Hilfe der genannten Gase die Wirbelschicht zumindest teilweise erzeugt bzw. aufrechterhalten wird. Die Gase können zusätzlich andere Komponenten enthalten, wie beispielsweise, N_2 , CO , CO_2 , CH_4 oder auch Wasserdampf. In der Gesamtmenge der Gase ist jedoch ≥ 25 Vol.% Wasserstoff enthalten. Als Wirbelschichtreaktoren können sowohl dem Stand der Technik entsprechende Reaktoren als auch weiterentwickelte Wirbelschichtreaktoren verwendet werden. Die eingesetzten, festen, Kohlenstoff enthaltenden Abfälle können zu unterschiedlicher Materialgröße zerkleinert werden, bzw. auch unzerkleinert eingesetzt werden. Es kann zusätzlich ein festes Träger-Material, sowohl im geraden Durchgang eingesetzt werden als auch zumindest teilweise rückgeführt werden. Solche Materialien können beispielsweise inerte Materialien sein, wie Sand, Kies, Korund, Keramik, Ton, Koks oder ähnliche, wobei diese Materialien auch als Wärmeträger dienen können. Es können jedoch auch katalytisch wirkende feste Materialien sein wie beispielsweise Fe, Mo, Ni, Co, W und andere hydrieraktive Metalle und/oder ihre Verbindungen enthaltende Katalysatoren, wobei diese aus einzelnen oder auch wenigstens zweien dieser Komponenten bestehen können und die Metalle und/oder deren Verbindungen auf Trägern aufgebracht sein können, z.B. auf Aluminiumoxid, Siliziumdioxid, Aluminiumsilikaten, Zeolithen, den oben genannten festen Zusatzmaterialien und anderen dem Fachmann bekannten Trägern oder von Trägergemischen. Sie können jedoch auch ohne Träger eingesetzt werden. Auch bestimmte Zeolithe als solche sind geeignet.

Weitere geeignete Katalysatoren können sog. Wegwerf-Katalysatoren sein, wie beispielsweise Herdofenkoks, Winklervergasungsstäube, Stäube und Aschen, die bei der hydrierenden Vergasung von Kohle zu Methan anfallen (HKV-Stäube) aber auch Eisenoxide und sonstige Eisenverbindungen enthaltende Gemische wie beispielsweise Rotschlamm, Bayermasse, Luxmasse, Stäube aus der Eisenindustrie und andere, wobei diese Materialien auch mit hydrieraktiven Metallen und/oder Metallverbindungen dotiert sein können, insbesondere mit Schwermetallsalzen, wie z.B. Eisensalzen oder Salzen des Chroms, Zinks, Molybdäns, Wolframs,

Mangans, Nickels, Kobalts, ferner auch mit Alkali, Erdalkali, u.a. sowie mit Gemischen dieser Verbindungen.

Die Katalysatoren können zumindest z.Teil sulfidierend vorbehandelt sein. Es versteht sich, daß sämtliche genannten Trägermaterialien und Katalysatoren sowohl einzeln als auch in Gemischen eingesetzt werden können.

In die Wirbelschicht können sowohl feste als auch flüssige Abfälle und ggfs. zusätzlich Biomasse oder andere vegetabilische oder Cellulose enthaltenden Materialien eingesetzt werden, wobei die Gaszufuhr entsprechend anzupassen ist. Beispielfest sein als feste Abfälle, die sowohl einzeln als auch im Gemisch eingesetzt werden können, genannt:

Kunststoffe, Gummi, Reifen, Textilien, Farb- und Lackreste, Shredderabfälle, insbesondere aus der Autoindustrie, Kabelabfälle, Papier, feste vegetabilische Abfälle, Holz-, Pflanzen- und sonstige Cellulose enthaltende Abfälle, sonstige feste organisch-synthetische Industrieabfälle. Feste Zusätze zu diesen Abfällen können sein: Kohle, wie beispielsweise Braun- oder Steinkohle, Torf, Ölschiefer, Bitumen, oder deren Gemische. Jedoch auch andere hier nicht genannte feste, Kohlenstoff enthaltende Abfälle können unter den erfindungsgemäßen Bedingungen zu wertvollen Produkten umgesetzt werden. Als flüssige Abfälle seien beispielhaft genannt:

Altöle, Rückstandsöle aus der Mineralöl- und Kohleverarbeitung, Pyrolyseöle, Rohöle, Ölschiefer- und Ölsandöle, flüssige organisch-synthetische Industrieabfälle, Bioschlämme. Jedoch auch andere hier nicht genannte flüssige Einsatzprodukte bzw. Abfallprodukte können unter den erfindungsgemäßen Bedingungen zu wertvollen Produkten umgesetzt werden.

Der Wirbelschichtbereich kann aus flüssigem Abfall bzw. geschmolzenem festen Abfall bestehen, wobei die genannten Zusätze wie z.B. Rückstandsöle, Kohle usw. ebenfalls enthalten sein können und wobei feste fein verteilte Katalysatoren oder inerte feste Materialien oder beides durch das zugeführte Gas innerhalb der Flüssigkeit in wirbelnder Bewegung gehalten werden.

Bei im erfindungsgemäßen Temperaturbereich unschmelzbaren Abfallmaterialien kann das Wirbelschichtverfahren auch ohne Gegenwart von Flüssigkeit oder in Gegenwart von nur wenig flüssigem Produkt durchgeführt werden. Die Bedingungen der erfindungsgemäßen hydrierenden Umsetzung können in Abhängigkeit von den Einsatzprodukten in weiten Grenzen variiert werden. So liegt die Temperatur bei 250 bis 900°C, bevorzugt bei 350 bis 800°C und besonders bevorzugt bei 400 bis 600°C. Der Druck liegt bei 5 bis 280 bar und bevorzugt bei 8 bis 240 bar. Das Verhältnis Wasserstoff zu Einsatzprodukt wird insbesondere durch die erforderliche Gasmenge bei bestimmter Stück- bzw. Korngröße bzw. Menge des festen und/oder flüssigen Einsatzprodukts bestimmt, die zur Aufrechterhaltung der Wirbelschicht notwendig ist. Die Gasgeschwindigkeit kann beispielsweise bei sog. stationären Wirbelbetten bei 0,05 bis 1,5 m/s, vorzugsweise bei

0,2 bis 1 m/s liegen, kann jedoch auch im Falle sog. fast-riser Wirbelbetten bis zu 30 m/s erreichen. Es ist hierbei jedoch zu berücksichtigen, daß auch durch Zusätze anderer Gase sowie durch Zusatz von Wasserdampf, die Aufrechterhaltung der Wirbelschicht mitbestimmt wird sowie durch die Strömungsgeschwindigkeit eingesetzter Flüssigkeiten. Als Hydriergas können alle Wasserstoffqualitäten eingesetzt werden, auch mit Beimengungen wie z.B. CO, CO₂, H₂S, Methan, Ethan, Wasserdampf, u.a.

Sehr gut geeignet sind Wasserstoffqualitäten, wie sie bei Vergasungsreaktionen kohlenstoffhaltender Materialien mit Wasserdampf entstehen. Solche Materialien können Rückstände aus der Verarbeitung mineralischer Öle sein oder Kohle, Holz, Torf oder Rückstände aus der Kohleverarbeitung, beispielsweise Hydrierung. Geeignet sind auch Biomassen oder die aus Hausmüll abgetrennten vegetabilischen Anteile.

Sehr gut geeignet sind selbstverständlich auch reine H₂-Qualitäten wie beispielsweise Elektrolysewasserstoff.

So kann erfindungsgemäß beispielsweise Hausmüll zunächst in vegetabilischen und synthetischen Anteil getrennt werden und anschließend der vegetabilische Anteil zur Wasserstoffherzeugung einer Vergasung zugeführt werden, während der synthetische Anteil der hydrierenden Behandlung unterworfen wird. Der vegetabilische Anteil kann auch einer Vergärung oder einer anderen Verarbeitung zugeführt werden.

Auch eine Lösungsmittelbehandlung mit Wasserstoff übertragenden Lösungsmitteln kann der hydrierenden Behandlung vorgeschaltet werden, anschließend kann eine Trennung in Gelöstes und Ungelöstes stattfinden und das Ungelöste dem Wirbelschicht-Hydrierreaktor(en) zugeführt werden.

Auch in dieser Verfahrensvariante kann das Einsatzprodukt im Gemisch mit Kohle und/oder Kohlebestandteilen und/oder Erdölrückständen und/oder Erdöl u.a. hydriert werden. Geeignete Lösungsmittel sind z.B. Tetralin, Anthracenöl, Isopropanol, Kresol enthaltende Öle, Decalin, Naphthalin, Tetrahydrofuran, Dioxan, jedoch auch beispielsweise erdölstämmige oder aus der Anlage selbst stammende Kohlenwasserstoffe und Öle und Sauerstoff enthaltende Kohlenwasserstoffe und Öle. Schließlich kann auch Wasser oder Dampf zugefügt werden.

Nach dem genannten Verfahren können Abfallgemische auch in der Weise hydrierend verarbeitet werden, daß Gemische aus vegetabilischem und synthetischem Abfall, gegebenenfalls unter Zusatz von Biomasse in verschiedenen Stufen unter Bedingungen umgesetzt werden, bei denen einerseits im wesentlichen die hydrolytische und/oder hydrierende Umsetzung vegetabilischen- bzw. Papier- und Biomasse-Anteils und andererseits die hydrierende Umsetzung des synthetischen organischen Abfalls erfolgt.

So kann in der 1. Stufe beispielsweise eine hydrierende Behandlung ggfs. in Gegenwart von Hydrierkatalysatoren und einem Druck bis 150 bar, vorzugsweise 25 - 60 bar erfolgen, wobei vorzugswei-

se in Gegenwart von Wasser und anderen protischen Lösungsmitteln wie beispielsweise Alkoholen gearbeitet wird.

Anschließend können die überwiegend aus dem vegetabilischen Anteil erhaltenden Öle durch Lösungsmittelextraktion abgetrennt werden, wonach der nicht hydrierend gespaltene Anteil in der 2. Stufe unter bereits geschilderten Bedingungen in der Wirbelschicht hydrierend gespalten werden kann.

Die stufenweise Verarbeitung kann auch in der Weise erfolgen, daß vegetabilische Anteile bzw. Papieranteile bzw. Biomasse in der ersten Stufe hydrolytisch gespalten werden, beispielsweise in Gegenwart von Alkalien oder Säuren, wobei diese Umsetzung ggfs. in Gegenwart von CO stattfinden kann und bevorzugt in Gegenwart von Wasser und/oder anderen protischen Lösungsmitteln wie beispielsweise von Alkoholen und in der 2. Stufe der synthetische bzw. überwiegend synthetische Anteil in der Wirbelschicht hydrierend umgesetzt wird.

Alternativ kann der Abfall und/oder die Biomasse zuvor in einen vegetabilischen Anteil und einen synthetischen Anteil getrennt werden und unter den geschilderten Bedingungen getrennt verarbeitet werden.

Auch in diesen Fällen kann sowohl mit als auch ohne Katalysatoren gearbeitet werden. Ggfs. kann vor der 2. Stufe getrocknet werden.

Man kann erfindungsgemäß auch den zu hydrierenden Abfall und/oder die Biomasse in Gegenwart von Wasserstoff oder diesen enthaltenden Gasen und/oder in Gegenwart Wasserstoff übertragender Verbindungen, insbesondere sog. Wasserstoff-Donor-Lösungsmittel aber auch in Gegenwart inerte Gase, also thermisch in Mischvorrichtungen, insbesondere in Extrudern und Misch/Knet-Vorrichtungen vorbehandeln.

Auch zahlreiche andere Mischvorrichtungen wie beispielsweise Knetscheiben-Schneckenpressen, Ko-Kneter, Hohl-schnecken-Wärmetauscher, Schneckenkneter, Knet-Extruder, Rührapparaturen, Durchlaufmischer, Reaktionsmischer, Kneter, Mahlvorrichtungen bzw. Mühlen wie Perl-, Hammer- oder Schwingmühlen sind für die erfindungsgemäße Vorbehandlung geeignet.

Das erfindungsgemäße Verfahren erlaubt es, auch nur wenig oder nicht vortrennte Abfallgemische zu verarbeiten. Es ist aus apparativen Gründen jedoch wünschenswert, anorganische Materialien wie Steine, Metalle, Glas und dergl. vorher abzutrennen, zumindest grobe Materialien. Es kann auch eine Vortrennung in beispielsweise überwiegend vegetabilische oder cellulosehaltige und überwiegend synthetische Materialien erfolgen, wobei der vegetabilische Teil gesondert wie beispielsweise in einer Fermentation weiterverarbeitet werden kann.

Die bisherigen Nachteile des Standes der Technik werden insbesondere dadurch in hervorragender Weise überwunden, daß trotz des Einsatzes völlig uneinheitlicher Abfallgemische wertvolle Kohlenwasserstofföle in hohen Ausbeuten gewonnen werden können und die im Abfall vorhandenen Heteroelemente wie Sauerstoff, Schwefel, Stickstoff, Halogene zu Wasserstoffverbindungen umgesetzt

werden, die nach dem Stand der Technik in bekannter Weise weiterbehandelt werden können.

Dies gilt insbesondere für chlor-, brom- oder fluorhaltige Abfälle. Die bisher noch nicht beherrschten Probleme der Abfallgemischbeseitigung, insbesondere der toxischen und halogenierten Abfälle werden daher erfindungsgemäß risikolos gelöst.

Hier seien beispielhaft Polychlorbiphenyle, PVC, Fluorpolymere oder Halogene enthaltende Lösungsmittel genannt.

Erfindungsgemäß können mit den Abfallmaterialien auch Erdöl, Erdölbestandteile und -folgeprodukte, Kohle, Kohlebestandteile und -folgeprodukte, Asphalte, Bitumen, Öle aus Pyrolysen z.B. aus Verkokungen oder Abfallpyrolysen, Ölsandprodukte, Ölschieferprodukte, schwere Rückstandsöle und dergl. zugesetzt und gemeinsam verarbeitet werden.

Auch Öle und Rückstände, die aus der Anlage selbst stammen, sind erfindungsgemäß einsetzbar.

Erfindungsgemäß lassen sich metallhaltige Abfälle auf besonders vorteilhafte Weise aufarbeiten, da die Metalle in Form von Aschen nach der Hydrierung anfallen und anschließend einer Metallaufarbeitung zugeführt werden können.

Die Reaktionszone kann aus einem oder mehreren hintereinander oder parallel geschalteten Reaktoren bestehen. Die anfallenden flüssigen Kohlenwasserstoffe können dem Stand der Technik entsprechend weiterverarbeitet werden, wie beispielsweise durch weitere hydrierende Spaltstufen bzw. Raffinationsstufen und destillative Trennung. Die nicht kondensierten Gase werden durch Gaswäsche von H_2S , NH_3 , HCl , gegebenenfalls auch CO und CO_2 befreit.

Der Wasserstoff im anfallenden Gas kann als Hydriergas zu dem (den) Hydrierreaktor(en) rückgeführt werden. Eine Verarbeitung der in den gasförmigen Produkten enthaltenen niederen Kohlenwasserstoffe etwa durch Dampfreformieren ist ebenfalls möglich, wobei zusätzlich Wasserstoff gewonnen wird.

Die flüssigen Produkte können einer Raffinationsstufe zugeführt werden, die im allgemeinen hydrierend arbeitet. Hier- bei können noch vorhandene geringe Anteile an Heteroatome enthaltenden Verbindungen vollständig hydrierend aufgearbeitet werden, so daß anschließend die Produkte praktisch schwefel-, stickstoff- und halogenfrei sind. Höher siedende Anteile können wenigstens einer Hydrokrackanlage zugeführt werden, insbesondere einer Hydrokrackanlage. Aus der Verarbeitung können im Bedarfsfall auch bestimmte Anteile wieder in die Abfallhydrierung bzw. vor die Abfallhydrierung rückgeführt werden.

Das erfindungsgemäße Verfahren kann auch mit anderen Abfallhydrierverfahren, wie beispielsweise einer Sumpfpfasehydrierung kombiniert werden.

Beispiele

Beispiel 1:

Ein Abfallgemisch der grünen Tonne, bestehend aus Folien, Hartkunststoffen, Textil- und Papieranteilen, das nach vorheriger Abtrennung der wiederverwertbaren Bestandteile, wie Metalle, Glas und Papier, erhalten worden war, wurde bei 470°C und 60 bar in der Wirbelschicht (Quarzsand) mit Wasserstoff umgesetzt. Als Produkte wurden eine Gasphase (9 Gew.%), 75 % Flüssigprodukte im Siedebereich bis 390°C und 16 % Rückstand (Inertmaterialien, Ruß und Hochsieder) erhalten. Die Gasphase enthielt neben C₁-C₄-Kohlenwasserstoffen 2 % CO und CO₂.

Ähnliche Ergebnisse wurden erhalten mit Herdofenkoks als Trägermaterial anstelle von Quarzsand.

Beispiel 2:

Beispiel 1 wurde wiederholt, wobei dem Einsatzprodukt Calciumoxid zugesetzt wurde. Bei im Rahmen der Analysengenauigkeiten unveränderter Produktzusammensetzung wurde eine HCl-freie Gasphase erhalten. Das aus den PVC-Bestandteilen freigesetzte HCl wurde somit praktisch vollständig gebunden.

Beispiel 3:

Ein Gemisch synthetischer Abfälle, das aus Tagesproben mehrer Mülltrennanlagen bestand, wurde ohne weitere Reinigung bei 480°C und 100 bar in die Wirbelschicht (Kobalt/Molybdän-Katalysator auf Al₂O₃) mit Wasserstoff umgesetzt. Die Hydrierung verlief praktisch quantitativ, wobei jedoch im Vergleich zu Beispiel 1 ein höherer Gasanteil erhalten wurde, was auf den höheren Papier- und Biomasseanteil zurückzuführen ist. Es wurde ein Produkt erhalten, das zu 17 % aus einer Gasphase, zu 70 % aus Flüssigprodukt im Siedebereich bis 390°C und 13 % aus Rückstand (Ruß, Inertmaterialien) bestand.

Beispiel 4:

"Leichtgut" aus Shredderanlagen, das im wesentlichen Kunststoffe, Gummi und Polstermaterialien enthielt, wurde hydrierend in einer Quarzsand-Wirbelschicht umgesetzt. Die Reaktion erfolgte bei 460°C und 30 bar.

Es wurde ein Produkt erhalten, das 64 % Kohlenwasserstoffe im Siedebereich bis 390°C enthielt. Die Gasphase, die bei 12 % des Gesamtproduktes lag, enthielt 3,5 % CO/CO₂. Der Rückstand bestand im wesentlichen aus Inertmaterialien, wie Metallen, Füllstoffen usw. sowie Ruß.

Beispiel 5:

Ein kunststoffhaltiges Abfallgemisch, das zu 30 % aus Kabelummantelungen, 40 % aus Leichtgut von Shredderanlagen und 30 % Altreifen bestand,

wurde an mit Molybdänoxid dotiertem Aluminiumoxid umgesetzt. Nach Hydrierung bei 490°C und 120 bar wurden 80 Gew.% Flüssigprodukte bis 390°C Siedende erhalten, die nur geringe Anteile olefinischer Kohlenwasserstoffe enthielten. Die Gasphase, die bei 6 Gew.% lag, enthielt im wesentlichen gesättigte C₁-C₄-Kohlenwasserstoffe.

Beispiel 6:

Synthetisch-organische Müllbestandteile einschließlich PVC aus einer Tagesprobe einer Mülltrennanlage wurden gemeinsam mit Rückständen der Mineralölverarbeitung in den Wirbelschichtreaktor eingebracht. Der Kunststoffanteil im Einsatz betrug 60 Gew.%. Das Wirbelbett bestand aus mit Eisenverbindungen imprägnierten Aluminiumsilikat.

Nach Umsetzung bei 470°C und 200 bar wurden 84 Gew.% Öl im Siedebereich bis 390°C mit hohem Aromatenanteil und 11 Gew.% hochsiedender Produkte und Rückstände erhalten. Das Reaktionsgas (5 Gew.%) enthielt nur Spuren CO und CO₂ sowie dem eingesetzten PVC entsprechende Mengen an HCl.

Bei Wiederholung des Versuchs und Zusatz von Calciumoxid war im Abgas kein HCl nachzuweisen.

Beispiel 7:

Ein Gemisch von PVC-haltigen Kunststoffabfällen aus einer Müllsortieranlage wurde zusammen mit Chlor-kontaminierten Ölen und organisch-chemischen Rückständen, die 1 Gew.% Chlor enthielten, in den Wirbelbettreaktor eingebracht. Der Kunststoffanteil betrug 60 Gew.%. An Aluminiumsilikaten, die Nickel/Molybdän enthielten, wurde dieses Gemisch bei 480°C und 50 bar mit Wasserstoff umgesetzt.

Neben der Gasphase (9Gew.%) und 6 % höher-siedenden Produkten wurde als Hauptfraktion in 85 % Ausbeute ein Öl im Siedebereich bis 390°C erhalten. Der Chlorgehalt dieser Fraktion lag bei 3800 ppm.

Durch hydrierende Raffination dieser Ölfractionen bei 50 bar und 280°C in einem Festbettreaktor wurde ein Produkt erhalten, in dem Chlor nicht mehr nachweisbar war.

Ähnliche Ergebnisse wurden mit undotiertem Herdofenkoks als Katalysator erhalten.

Beispiel 8:

Ein Gemisch aus Reifenabfällen, Farblackresten und Holzabfällen wurde ohne Träger bei 490°C und 120 bar umgesetzt. Als Produkt wurden 54 Gew.% bis 390°C siedende Öle, 25 Gew.% Gase einschließlich kleiner Mengen an CO und CO₂ sowie 21 Gew.% Feststoffe (Metallreste, Ruß, Pigmentanteile) erhalten.

Beispiel 9:

Ein Gemisch aus zerkleinerten Abfallkabeln, Altreifen, Holz- und Kohleteilchen wurde in Gegenwart

eines mit FeSO_4 dotierten Herdofenkokes als Katalysator bei 460°C und 150 bar umgesetzt. Als Produkt wurden 34 Gew.% bis 390°C siedende Öle, 30 Gew.% Gase sowie 36 Gew.% Feststoffe (insbesondere Kabelmetallreste und Ruß) erhalten.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Gewinnung von Kohlenwasserstoffen aus Kohlenstoff enthaltenden Abfällen, durch hydrierende Spaltung der Kohlenstoff enthaltenden Abfälle mit Wasserstoff und/oder Wasserstoff enthaltenden Gasen und/oder Wasserstoff abgebenden Verbindungen, dadurch gekennzeichnet, daß die hydrierende Spaltung bei $250\text{--}900^\circ\text{C}$ und $5\text{--}280$ bar in der Wirbelschicht erfolgt.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man bei einer Temperatur von $350\text{--}800^\circ\text{C}$ und besonders bevorzugt bei 400 bis 600°C arbeitet.

3. Verfahren nach den Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß man zusätzlich Biomasse und/oder sonstige vegetabilische und/oder Cellulose enthaltende Materialien einsetzt.

4. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß man in Gegenwart (eines) zusätzlicher(n) Feststoffe(s) in der Wirbelschicht hydrierend umsetzt, die inert oder katalytisch hydrieraktiv sind.

5. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß man in Gegenwart sog. Wegwerfkatalysatoren arbeitet.

6. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß man in Gegenwart von Katalysatoren arbeitet, die hydrieraktive Metalle enthalten, insbesondere Fe, Mo, W, Ni, Co.

7. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die zu hydrierenden Abfälle im Gemisch mit Erdöl und/oder Erdölbestandteilen, insbesondere Erdölrückständen und/oder Kohle und/oder Kohlebestandteilen und/oder Ölschiefer und/oder Ölschieferkomponenten und/oder Ölsandextrakten und/oder Bitumen und/oder Asphalt und Asphaltenen umgesetzt werden.

8. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß der Wasserstoffanteil in den Einsatzgasen in der Wirbelschicht ≥ 25 Vol.-% ist.

Claims

1. A process for the production of hydrocarbons from carbonbearing wastes by the hydrogenating separation of the carbon-bearing wastes with hydrogen and/or hydrogen-bearing gases and/or compounds which give off hydrogen, characterised in that the hydrogenating separation operation is effected at 250 to 900°C and 5 to 280 bars in a fluidised bed.

2. A process according to claim 1 characterised in that operation is effected at a temperature of 350 to 800°C and particularly preferably at 400 to 600°C .

3. A process according to claims 1 and 2 characterised by additionally using biomass and/or other vegetable and/or cellulose-bearing materials.

4. A process according to claims 1 to 3 characterised by hydrogenating reaction in the fluidised bed in the presence of one or more additional solids which are inert or catalytically hydrogenatingly active.

5. A process according to claims 1 to 4 characterised in that operation is effected in the presence of so-called throw-away catalysts.

6. A process according to claims 1 to 4 characterised by operating in the presence of catalysts which contain hydrogenatingly active metals, in particular Fe, Mo, W, Ni and Co.

7. A process according to claims 1 to 6 characterised in that the wastes to be hydrogenated in converted in a mixture with mineral oil and/or mineral oil components, in particular mineral oil residues and/or coal and/or coal components and/or oil shale and/or oil shale components and/or oil sand extracts and/or bitumen and/or asphalt and asphaltenes.

8. A process according to claims 1 to 7 characterised in that the proportion of hydrogen in the charge gases in the fluidised bed $\geq 25\%$ by volume.

Revendications

1. Procédé pour obtenir des hydrocarbures à partir de déchets carbonés par hydrogénation de ces déchets pour les décomposer en présence d'hydrogène, et/ou de gaz contenant de l'hydrogène, et/ou de composés pouvant dégager de l'hydrogène, caractérisé en ce qu'on effectue cette décomposition par hydrogénation dans un lit fluidisé, à une température comprise entre 250 et 900°C , et à une pression comprise entre 5 et 280 bars.

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'on opère à une température de 350 à 800°C , avec une fourchette préférée de 400 à 600°C .

3. Procédé selon l'une des revendications 1 et 2, caractérisé en ce qu'on ajoute aux matières à traiter une certaine quantité de biomasse, et/ou d'autres matières d'origine végétale, et/ou des matières contenant de la cellulose.

4. Procédé selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisé en ce qu'on réalise la transformation par hydrogénation des matières à traiter dans un lit fluidisé en présence d'au moins une matière solide additionnelle, qui est inerte ou catalytiquement active pour favoriser l'hydrogénation.

5. Procédé selon l'une des revendications 1 à 4, caractérisé en ce qu'on opère en présence de catalyseurs dits consommables, qui partent avec les matières traitées.

6. Procédé selon l'une des revendications 1 à 4, caractérisé en ce qu'on opère en présence de catalyseurs contenant des métaux qui activent l'hydrogénation, tels que Fe, Mo, W, Ni, Co, en particulier.

7. Procédé selon l'une des revendications 1 à 6, caractérisé en ce qu'on ajoute en mélange aux déchets à hydrogéner du pétrole, et/ou des composants du pétrole, en particulier des résidus de pé-

troie, et/ou du charbon et/ou des composants du charbon, et/ou des schistes bitumineux et/ou des composants de ceux-ci, et/ou des extraits de sables pétrolifères, et/ou du bitume, et/ou de l'asphalte et des asphaltènes, pour effectuer la transformation de ce mélange d'ensemble.

5

8. Procédé selon l'une des revendications 1 à 7, caractérisé en ce qu'on injecte dans le lit fluidisé des gaz comportant une proportion d'hydrogène supérieure ou égale à 25% en volume.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

8