



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



Veröffentlichungsnummer: **0 257 260 B1**

12

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

45

Veröffentlichungstag der Patentschrift: **09.10.91**

51

Int. Cl.⁵: **A62D 3/00, C10G 45/02,
C10M 175/02**

21

Anmeldenummer: **87109958.6**

22

Anmeldetag: **10.07.87**

54

Verfahren zur hydrierenden Behandlung von mit Chlorbiphenylen u. dgl. kontaminierten Mineralölen.

30

Priorität: **11.07.86 DE 3623430**

43

Veröffentlichungstag der Anmeldung:
02.03.88 Patentblatt 88/09

45

Bekanntmachung des Hinweises auf die
Patenterteilung:
09.10.91 Patentblatt 91/41

84

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

56

Entgegenhaltungen:
**EP-A- 0 178 001
DE-A- 3 004 968
US-A- 2 917 456
US-A- 4 351 978**

**CHEMICAL ABSTRACTS, Band 81, Nr. 3, 22.
Juli 1974, Seite 314, Zusammenfassung Nr.
13319h, Columbus, Ohio, US; & JP-A-74 13
155 (KUREHA CHEMICAL INDUSTRY CO. LTD)
05-02-1974**

73

Patentinhaber: **VEBA OEL Technologie GmbH
Alexander-von-Humboldt-Strasse
W-4650 Gelsenkirchen 2(DE)**

72

Erfinder: **Döhler, Werner, Dr.
Im Giesenfeld 8
W-4370 Marl-Polsum(DE)
Erfinder: Holighaus, Rolf, Dr.
Im Wienäckern 68
W-4358 Haltern(DE)
Erfinder: Niemann, Klaus, Dr.
Walsumermarktstrasse 92
W-4200 Oberhausen(DE)**

74

Vertreter: **Lindner, Wolfgang, Dr.
Alexander-von-Humboldt-Strasse Postfach
20 10 45
W-4650 Gelsenkirchen(DE)**

EP 0 257 260 B1

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents 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).

CHEMICAL ABSTRACTS, Band 89, Nr. 13, 25.
September 1978, Seite 257, Zusammenfas-
sung Nr. 101844w, Columbus, Ohio, US; W.L.
KRANICH et al.: "Catalytic hydrodechlorina-
tion of polychlorinated hydrocarbons", &
ACS SYMP. SER. 1978, 73(Disposal Decon-
tam. Pestic.) 24-34

Bruno Riediger "Die Verarbeitung des Erd-
öls", Springer Verlag, Berlin, Heidelberg.
New York, 1971, Seiten 811 und 812

Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur hydrierenden Behandlung von mit Chlorbiphenylen, Brombiphenylen, chlorierten Naphthalinen und Terphenylen oder anderen Chloraromaten sowie Chlorparaffinen bzw. Chlornaphthenen kontaminierten Mineralölen, insbesondere sogenannten Altölen sowie von Destillationsrückständen solcher Mineralöle.

Bei den vorgenannten Chlorkohlenwasserstoffen sind in dem vorliegenden Zusammenhang die meist mehrfach chlorierten Biphenyle, häufig auch als PCB bezeichnet, an erster Stelle hinsichtlich der Möglichkeiten zu ihrer gefahrlosen Beseitigung zu untersuchen. Diese Verbindungen, für die inzwischen MAK-Werte je nach Chlorgehalt von 0,5 bis 1,0 mg/m³ festgesetzt wurden und für deren Herstellung und Weiterverwendung weitgehende behördliche Beschränkungen erlassen worden sind, wurden wegen ihrer thermischen und chemischen Stabilität und ihrer dielektrischen Eigenschaften als Isolier- und Kühlfüssigkeiten beim Bau von Starkstromkondensatoren, Trafos und Gleichrichtern, als Weichmacher für Lackharze und Kunststoffe, Sperrflüssigkeiten, Tränkmittel für Dichtungen, Hydrauliköle und Wärmeübertragungsmittel eingesetzt (vgl. Römpps Chemielexikon, 8. Auflage, Seite 715).

Wegen ihrer geringen Abbaubarkeit und wegen der Notwendigkeit, die Chlorbiphenyle und verwandte sonstige Chlorkohlenwasserstoffe sicher zu beseitigen, besteht ein Bedürfnis nach einem hierfür geeigneten industriell durchführbaren Verfahren.

Insbesondere sind PCB-haltige Flüssigkeiten oder nach ihrem Gebrauch mit Ölresten vermengte PCB-haltige Flüssigkeiten als Sondermüll anzusehen, der erfaßt, sachgemäß behandelt und beseitigt bzw. sicher deponiert werden muß.

Zur Beseitigung von Chlorbiphenylen sind thermische Verbrennungsverfahren, Adsorptionsverfahren oder Verfahren zur Lösungsmittelextraktion, Verfahren zur katalytischen Behandlung mit Wasserstoff in Gegenwart organischer Lösungsmittel, Chlorolyseverfahren unter Behandlung mit Chlor in der Dampfphase, Verfahren zur Dehalogenierung mittels Natrium oder natrium-organischer Substanzen, Mikrowellen-Plasma-Verfahren, Ozonisierungsverfahren, Verfahren zur Reaktion mit einem in Gegenwart von Sauerstoff aus Natriummetall und Polyethylenglykolen hergestellten Reagenz, Verfahren zur Spaltung des PCB-Moleküls in Biphenyl und Chlor sowie Verfahren der direkten Oxidation von Chlorbiphenylen mittels Luft oder Sauerstoff in wäßriger Phase in Gegenwart von Säuren bei erhöhten Temperaturen entwickelt worden (vgl. D. G. Ackerman et al "Distruction and Disposal of PCBs by Thermal and Non-Thermal Methods", Noyes Data Corporation, Park Ridge, New Jersey, U.S.A., 1983).

Keines der aufgeführten Verfahren kann als für alle Einsatzfälle geeignetes, ohne Einschränkungen anwendbares Verfahren angesehen werden. So erfordern die thermischen Verbrennungsverfahren umfangreiche Vorkehrungen zur Kontrolle und eventuellen Nachbehandlung der entstehenden Abgase und ggf. auch zur Behandlung und Deponie eventuell anfallender fester Rückstände. Trotzdem sind die Verfahren zur thermischen Verbrennung die am weitesten entwickelten und am meisten verbreiteten Verfahren. Die übrigen Verfahren sind teilweise erst im Labormaßstab oder im halbtechnischen Maßstab ausgearbeitet.

Als Beispiel seien die Untersuchungen von W. L. Kranich et al, "Process for Hydrodechlorination of Polychlorinated Hydrocarbons", 1977, Presented at the American Chemical Society Div. of Pestizide Chemistry, 194th National Meeting, Chicago, Illinois, angeführt. Für dieses Verfahren sind Wasserstoffdrücke von 30 bis 50 bar, Nickel auf Kieselgur oder Palladium auf einem Kohlenstoffträger als Katalysator und Temperaturen im Bereich von etwa 100 bis 120 °C genannt worden. Als Lösungsmittel wird NaOH in Ethanol eingesetzt. Derartige Verfahren erfordern umfangreiche Lösungsmittelrückläufe und Lösungsmittelaufarbeitungen. Aus diesem Grunde ist eine großtechnische Realisierung noch nicht bekannt geworden.

In der Druckschrift EP-0 178 001 A ist ein weiteres Verfahren zur Aufarbeitung durch Raffination und/oder Eliminierung von biologisch schwer abbaubaren halogen-, stickstoff- und/oder schwefelhaltigen Verbindungen in Kohlenwasserstoffeinsatzströmen mitgeteilt. Der Einsatzstrom wird zunächst zusammen mit Wasserstoffgas über eine mit einem Absorbens gefüllte Vorkolonnen und anschließend über einen vorzugsweise aus Nickel oder Cobalt plus Molybdän auf einem Träger aufgebracht Festbettkontakt geleitet.

Aufgabe der Erfindung ist es, ein weiteres im industriellen Maßstab anwendbares Verfahren zur Aufarbeitung chlorhaltiger Altöle anzugeben. Dieses Verfahren ermöglicht einen Abbau insbesondere von mehrfach chlorierten Biphenylen auf Werte von bis zu 1 ppm und darunter. Die als Hauptbestandteil enthaltenen mineralischen Grundöle können einer Wiederverwendung zugeführt werden ohne daß diese etwa durch Verbrennung oder andere Abbauprozesse verloren gehen würden.

Gemäß der Erfindung wird diese Aufgabe dadurch gelöst, daß die vorgenannten Einsatzstoffe einer Druckhydrierung unter den typischen Bedingungen einer Sumpfpfasenhydrierung oder einer kombinierten Sumpf-/Gasphasenhydrierung bei Wasserstoffdrücken von 20 bis 325 bar, Temperaturen von 250 bis 500

° C und Gas-Öl-Verhältnissen von 100 bis 3000 Nm³/t unterworfen werden.

Dieses Verfahren ist insbesondere geeignet, PCB enthaltende Altöle oder mit Bohrölen, Schneidölen, Transformatorenölen, Hydraulikölen u. dgl. vermischte Altöle in einer Sumpf- bzw. kombinierten Sumpf-/Gasphasenhydrierung aufzuarbeiten.

5 Die Einsatzöle werden bevorzugt als solche Oder in Mischung mit Rückstandsölen, Schwerölen oder auch feingemahlener Kohle in die Sumpfphasenhydrierung eingesetzt, wobei im Falle des Miteinsatzes von Kohle eine Stufe zur Bereitung des Gemisches aus feingemahlener Kohle und den Ölbestandteilen vorgesehen ist. Es ist vorteilhaft, der Sumpfphasenhydrierung 30 bis 95 Gew.-%, vorzugsweise 50 bis 95 Gew.-% Rückstandsöl oder Schweröl zuzusetzen.

10 Abhängig von dem gewünschten Umsatzgrad und der Tendenz der eingesetzten Öle zur Koksbildung wird eine Menge zwischen 0,5 und 5 Gew.-% eines fein verteilten kohlenstoffhaltigen oberflächenreichen suspendierten Materials (Additiv), welches wahlweise mit Schwermetallsalzen, insbesondere Eisen(II)-Sulfat getränkt sein kann, als Einwegkatalysator in der Gemischzubereitung zugesetzt. Das Einsatzgemisch durchläuft anschließend eine Kompressionsstufe und wird mit wasserstoffhaltigem Kreislaufgas und Frischwasserstoff beaufschlagt. Naoh Durchlaufen von Wärmeaustauschern, bei dem ein Wärmeaustausch mit Produktströmen zur Aufheizung des Einsatzgemisches erfolgt, durchläuft das Gemisch einen sogenannten Vorheizer und tritt von unten in den Sumpfphasereaktor ein. Es handelt sich im allgemeinen um vertikale Rohrreaktoren ohne Einbauten. Die Hydrierreaktion läuft bei erhöhtem Druck, bei Wasserstoffdrücken zwischen 20 und 325 bar, und erhöhter Temperatur, zwischen 250 und 500 ° C und bei Gas-Öl-Verhältnissen von 100 bis 3 000 Nm³/t, ab, wobei es sich bei dem Gas um das wasserstoffhaltige Hydriergas handelt. Der gewünschte Umsatzgrad und der geforderte Grenzwert für den Abbau beispielsweise der Chlorbiphenyle bestimmt die Strömungsgeschwindigkeit der Einsatzprodukte. Typische Werte sind 0,4 bis 1,0 t/m³h. Im Falle des gemeinsamen Einsatzes von Ölbestandteilen und Kohle oder auch der Anwesenheit eines Additives oder sonstiger Rückstände, z. B. von Bohrspänen, werden die Reaktionsprodukte zweckmäßig über einen bei Reaktionsdruck und bei einer um vorzugsweise 20 bis 50 ° C gegenüber der Reaktionstemperatur erniedrigten Temperatur betriebenen Heißabscheider geleitet. Hier werden die nichtkondensierten Kohlenwasserstoffe über Kopf und die rückstandshaltigen Sumpfprodukte am Boden abgezogen. Destillierbare Schwerölbestandteile können in einem nachgeschalteten Stripper abgetrennt und durch Vereinigung mit dem Kopfprodukt des Heißabscheiders der weiteren Aufarbeitung zugeführt werden. 30 Der hinter dem Stripper verbleibende Rückstand kann zur Wasserstoff- oder Energieerzeugung genutzt werden.

An die vorbeschriebene Sumpfphasenhydrierung kann eine Gasphasenhydrierung zur Weiterverarbeitung der nichtkondensierten Reaktionsprodukte, die am Kopf des Heißabscheiders abgezogen worden sind, ohne Wiederaufheizung oder Druckentspannung direkt angekoppelt werden. Die in der Gasphasenhydrierung 35 erfolgende weitere Hydrierung, Stabilisierung und Entfernung beispielsweise von Heteroatomen wie Schwefel oder Stickstoff zur Gewinnung von Einsatzprodukten mit Reformereinsatzspezifikation oder von Mitteldestillat erfolgt an Festbettkatalysatoren unter Einsatz von handelsüblichen Katalysatoren. Die produktströme werden nach Durchlaufen der Gasphasenhydrierung durch intensiven Wärmeaustausch kondensiert und abgekühlt und in einem Hochdruck-Kaltabscheider in eine flüssige Phase und eine Gasphase aufgetrennt. 40 Nach Entspannung der Flüssigphase wird diese üblicherweise einer Stabilisierkolonne zur Entfernung der C₄-Produkte und zum Erhalt eines stabilisierten Syncrudes zugeführt. Die gasförmigen Produkte durchlaufen einen Gaswäscher zur Entfernung von u. a. H₂S und NH₃. Ein Teil des gereinigten wasserstoffreichen Gases wird als Kreislaufgas in die Sumpfphasenhydrierung zurückgeführt. In einer atmosphärischen Destillation erfolgt dann die Auftrennung je nach Festlegung der Siedeschnitte in Naphtha, Mitteldestillat 45 und Vakuumgasöl. Im Falle des gemeinsamen Einsatzes von Kohle und Einsatzöl liegt das Verhältnis vorzugsweise bei 1 : 20 bis 1 : 1, insbesondere bei 1 : 5 bis 4 : 5.

An die Sumpfphasenhydrierung kann sich aber auch direkt eine Kaltabscheiderstufe mit nachfolgender Entspannung und Auftrennung der Flüssigprodukte in eine wäßrige Phase und eine mineralöhlhaltige Phase sowie eine atmosphärische Destillation der öhlhaltigen Phase anschließen.

50 Als Additive sind insbesondere die suspendierten Braunkohlenkoks aus Schacht- und Herdöfen, Braunkohlengrude, Ruße aus der Vergasung von Schweröl, Steinkohle, Braunkohle oder Hydrierrückständen und daraus erzeugte Aktivkoks, Petrolkoks sowie Stäube aus der Winklervergasung und Hochtemperatur-Winkler-Vergasung von Kohle, d. h. Materialien mit einer großen inneren Oberfläche und mit einer Porenstruktur zur Demetallisierung und Deasphaltierung sowie zur Aufnahme von Koks vorläufern bei der Durchführung der Sumpfphasenhydrierung, geeignet. Es können aber auch Rotmassen, Bayermasse, 55 Eisenoxide sowie Elektrofilterstäube und Zyklonstäube aus der Metall/Erzaufarbeitung mit Vorteil eingesetzt werden. Der Anteil dieser Additive beträgt vorzugsweise 0,5 bis 5 Gew.-% und im Falle des Einsatzes kohlenstoffhaltiger Additive können diese mit Salzen von Metallen der 1. bis 8. Nebengruppe sowie der 4.

Hauptgruppe des periodischen Systems der Elemente, vorzugsweise Eisen, Kobalt, Nickel, Vanadium, Molybdän beladen sein, beispielsweise Fe(II)-Sulfat.

Es ist bevorzugt, 0,5 bis 5, aber auch 0,01 bis 5 Gew.-% einer Verbindung, die mit Halogenwasserstoff, insbesondere Chlorwasserstoff durch Neutralisation Salze bildet oder in wäßriger Lösung Hydroxidionen abspaltet den Einsatzprodukten der Sumpffphasehydrierung zuzusetzen oder diese Verbindungen zusammen mit Wasser in den Abstrom des Sumpffphasereaktors, z. B. die Zuführungsleitungen des Kaltabscheiders, einzuspritzen. Hierfür werden vorzugsweise 0,5 bis 5, aber auch 0,01 bis 5 Gew.-% eines Alkalihydroxids, Alkalicarbonats, Alkaliacetats, Alkalialkoholats, Alkalisulfids, entsprechender Ammoniumverbindungen, soweit in Substanz oder in wäßriger Lösung existent, oder von Mischungen der vorgenannten Verbindungen zugegeben.

Bei der Zugabe von Ammoniumverbindungen oder Ammoniak-Wasser-Gemischen sind wegen der Sublimationsneigung von Ammoniumchlorid geeignete Vorsichtsmaßnahmen zur Vermeidung von Verstopfungen beispielsweise der Produktleitungen des Kaltabscheiders zu ergreifen. Auch Erdalkaliverbindungen können zur Neutralisation des Halogenwasserstoffs und Bildung wasserlöslicher Salze eingesetzt werden. Bevorzugt sind die Natriumverbindungen, beispielsweise Natriumsulfid.

Beispiel 1

Ein gebrauchtes Motorenöl mit 100 ppm Polychlorbiphenyl (PCB) wird in einer kontinuierlichen Hydrieranlage bei 430 °C und einem Druck von 280 bar mit 1500 Nm³/t Wasserstoff kontaktiert. Dem Öl wird vor der Reaktion 1 Gew.-% Fe-haltiger (Fe₂O₃) Staub aus der Eisenerzaufarbeitung und 0,2 Gew.-% Na₂S zugesetzt. Nach einer Verweilzeit von 1,5 h im Hydrierreaktor sind die PCBs bis unter die analytische Nachweisgrenze von 1 ppm abgebaut, während das Altöl eine Siedelagenverschiebung gemäß nachfolgender Tabelle erfährt.

25

		Altöl	Raffinat

IBP (Siedebeginn)	°C	256	98
< 100 °C	Gew.-%	-	-
100 - 300 °C	Gew.-%	2	24
300 - 500 °C	Gew.-%	76	70
> 500 °C	Gew.-%	22	5
FBP (Siedeende)	°C	570	529

Die Schmierölfraction im Raffinat (Frakt. 300 -500 °C) weist einen Viskositätsindex von 120 auf, sie stellt somit eine Grundölkomponekte für die Herstellung eines Qualitätsmotorenöls dar.

Beispiel 2

Einem Vakuumrückstand aus Bachaquero-Rohöl mit einem Rückstandsgehalt > 500 °C von 6 Gew.-% werden 15 Gew.-% eines gebrauchten Industrieöls mit einem Chlorgehalt von 10 000 ppm zugesetzt. Diese Mischung wird nach Zugabe von 1,8 % Aktivkoks und 0,2 % Na₂S bei 450 °C und 220 bar im Sumpffphasereaktor hydriert. Dabei wird der Vakuumrückstand zu 91 % in leichtsiedende Komponenten und gasförmige Substanzen konvertiert, wobei die erzeugten Flüssigprodukte PCB-frei, d. h. unter der gaschromatografischen Nachweisgrenze sind. Die Tabelle zeigt die Verteilung von Einsatz und Produkten.

55

Einsatz	Produkte
5 15 Gew.-% Industrieöl < 500 °C	5 Gew.-% H ₂ S, NH ₃ , H ₂ O
5,1 Gew.-% Vakuumgasöl 350 - 500 °C, atm. Druck	8 Gew.-% C ₁ -C ₄
10 79,9 Gew.-% Rückstand > 500 °C	21 Gew.-% C ₅ - 200 °C Benzin
2 Gew.-% Braunkohlekoks + Na ₂ S	15 34 Gew.-% 200 - 350 °C Mitteldestillat
3 Gew.-% Wasserstoff	28 Gew.-% 350 - 500 °C 9 Gew.-% Rückstand > 500 °C (inkl. Feststoffe)

Das vorgeschlagene Verfahren ist damit hinsichtlich des praktisch vollständigen Abbaus von PCB wesentlich ökonomischer als das ebenfalls im industriellen Maßstab ausgeübte thermische Verbrennungsverfahren für PCB-belastete Altöle und es vermeidet auch die mit einer Verbrennung einhergehende Problematik der Bildung von ebenfalls nicht unbedenklichen Folgeprodukten der Verbrennung von Chlorkohlenwasserstoffe oder Chlorbiphenyle enthaltenden Ölen.

Patentansprüche

- 30
1. Verfahren zur hydrierenden Behandlung von mit Chlorbiphenylen, Brombiphenylen, chlorierten Naphthalinen und Terphenylen oder anderen Chloraromaten sowie Chlorparaffinen bzw. Chlornaphthenen kontaminierten Mineralölen, Insbesondere sogenannten Altölen sowie von Destillationsrückständen solcher Mineralöle, dadurch gekennzeichnet, daß die vorgenannten Einsatzstoffe einer Druckhydrierung unter den typischen Bedingungen einer Sumpffphasenhydrierung oder einer kombinierten Sumpff-/Gasphasenhydrierung bei Wasserstoffdrücken von 20 bis 325 bar, Temperaturen von 250 bis 500 °C und Gas-Öl-Verhältnissen von 100 bis 3 000 Nm³/t unterworfen werden, wobei in der Sumpffphasenhydrierung 0,5 bis 5 Gew.-% eines kohlenstoffhaltigen, oberflächenreichen suspendierten Feststoffes eingesetzt werden.
- 40
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Sumpffphasenhydrierung in Mischung mit Rückstandsöl, Schweröl oder feingemahlener Kohle durchgeführt wird.
- 45
3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß 30 bis 95 Gew.-%, vorzugsweise 50 bis 95 Gew.-% Rückstandsöl oder Schweröl zugesetzt werden.
4. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß Kohle und Einsatzöl im Gewichtsverhältnis von 1 : 20 bis 1 : 1, vorzugsweise 1 : 5 bis 4 : 5 eingesetzt werden.
- 50
5. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß Braunkohlenkokse aus Schacht- und Herdöfen, Ruße aus der Vergasung von Schweröl, Steinkohle, Hydrierrückständen, Braunkohle und die daraus erzeugten Aktivkokse, Petrolkokse, Stäube aus der Winklervergasung von Kohle Verwendung finden.
- 55
6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß die eingesetzten kohlenstoffhaltigen Additive mit Metallsalz der 1. bis 8. Nebengruppe sowie der 4. Hauptgruppe des periodischen Systems der Elemente, vorzugsweise Eisen, Kobalt, Nickel, Vanadium, Molybdän getränkt sind.

7. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß 0,5 bis 5 Gew.-% Rotmassen, Eisenoxide, Elektrofilterstäube und Zyklonstäube aus der Metall-/Erzaufarbeitung eingesetzt werden.
8. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß 0,01 bis 5 Gew.-% einer Verbindung, die mit Halogenwasserstoff durch Neutralisation Salze bildet oder in wäßriger Lösung Hydroxidionen abspaltet, mit den Einsatzprodukten zugegeben werden.
9. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß 0,01 bis 5 Gew.-% eines Alkalihydroxids, Alkalicarbonats, Alkaliacetats, Al-kalialkoholats, Alkalisulfids, entsprechender Ammoniumverbindungen, soweit in Substanz oder in wäßriger Lösung existent, oder von Mischungen der vorgenannten Verbindungen zugegeben werden.
10. Verfahren nach Anspruch 8 oder 9, dadurch gekennzeichnet, daß die zuzugebende Verbindung zusammen mit Wasser in den Abstrom des Sumpffasereaktors eingespritzt wird.

Claims

1. A process for the hydrogenating treatment of mineral oils contaminated with chloro biphenyls, bromo biphenyls, chlorinated naphthalenes and terphenyls or other chloro aromatics and also chloro paraffin waxes or chloro naphthenes, more particularly waste oils and distillation residues of such mineral oils, characterized in that the aforementioned batch materials are subjected to a semi-solid phase hydrogenation or a combined semi-solid/gaseous phase hydrogenation at hydrogen pressures of 20 to 325 bar, temperatures of 250 to 500 ° C and gas/oil ratios of 100 to 3000 Nm³/t, 0.5 to 5% by weight of a carbon-containing surface-rich suspended solid are used in the semi-solid phase hydrogenation.
2. A process according to claim 1, characterized in that the semi-solid phase hydrogenation is performed in a mixture with residue oil, heavy oil or finely ground coal.
3. A process according to claim 2, characterized in that 30 to 95% by weight, preferably 50 to 95% by weight of residual oil or heavy oil are added.
4. A process according to claim 1, characterized in that coal and oil are used in the ratio by weight of 1 : 20 to 1 : 1, preferably 1 : 5 to 4 : 5.
5. A process according to claim 1, characterized in that use is made of lignite cokes from shaft and hearth furnaces, soots from the gasification of heavy oil, pit coal, hydrogenation residues, lignite and the activated cokes produced therefrom, petroleum coke, dusts from the Winkler gasification of coal.
6. A process according to claim 5, characterized in that the carbon-containing additives used are impregnated with a metal salt of subsidiary groups 1 to 8 and main group 4 of the periodic table of elements, preferably iron, cobalt, nickel, vanadium, molybdenum.
7. A process according to claim 1, characterized in that use is made of 0.5 to 5% by weight of red bodies, iron oxides, electric filter dusts and cyclone dusts from metal/ore dressing.
8. A process according to claim 1, characterized in that 0.01 to 5% by weight of a compound which with halides forms salts by neutralization or splits off hydroxide ions in aqueous solution is added with the batch products.
9. A process according to claim 8, characterized in that 0.01 to 5% by weight of an alkaline hydroxide, an alkaline carbonate an alkaline acetate, an alkaline alcoholate, an alkaline sulphide, corresponding ammonium compounds, if existent in substance or in aqueous solution, or mixtures of the aforementioned compounds are added.
10. A process according to claim 8 or 9, characterized in that the compound to be added is sprayed together with water into the discharge flow of the semi-solid phase reactor.

Revendications

1. Procédé pour le traitement par hydrogénation d'huiles minérales, en particulier d'huiles dites usagées contaminées par des chlorobiphényles, des bromobiphényles, des naphtalènes et terphényles chlorés ou d'autres composés aromatiques chlorés ainsi que des chloroparaffines ou chloronaphtènes, ainsi que de résidus de distillation de telles huiles minérales, caractérisé en ce que l'on soumet les substances de charge précitées à une hydrogénation sous pression dans les conditions caractéristiques d'une hydrogénation en phase liquide ou d'une hydrogénation en phase gazeuse/phase liquide combinées, sous des pressions d'hydrogène de 20 à 325 bars, à des températures de 250 à 500 ° c et à des rapports gaz/huile de 100 à 3000 m³ normaux/t, en utilisant dans l'hydrogénation en phase liquide de 0,5 à 5 % en poids d'une matière solide carbonée en suspension, à grande superficie.
2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'hydrogénation en phase liquide est effectuée avec de l'huile résiduelle, de l'huile lourde ou du charbon finement broyé.
3. Procédé selon la revendication 2, caractérisé en ce que l'on ajoute de 30 à 95 % en poids, de préférence de 50 à 95 % en poids, d'huile résiduelle ou d'huile lourde.
4. Procédé selon la revendication 2, caractérisé en ce que l'on utilise du charbon et de l'huile de charge dans le rapport pondéral de 1:20 à 1:1, de préférence de 1:5 à 4:5.
5. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'on utilise du coke de lignite provenant de fours verticaux et de fours à sole, des noirs de carbone provenant de la gazéification d'huile lourde, de houilles, de résidus d'hydrogénation, de lignite et les cokes actifs produits à partir de celle-ci, du coke de pétrole, des poussières provenant de la gazéification Winkler du charbon.
6. Procédé selon la revendication 5, caractérisé en ce que les additifs carbonés utilisés sont imprégnés avec un sel métallique d'éléments des sous-groupes 1 à 8, ainsi que du groupe principal (4) du système périodique des éléments, de préférence le fer, le cobalt, le nickel, le vanadium, le molybdène.
7. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'on utilise de 0,5 à 5 % en poids de matières rouges, oxydes de fer, poussières d'électrofiltres et poussières de cyclone provenant du traitement de métaux/minerais.
8. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'on ajoute aux produits de charge de 0,01 à 5 % en poids d'un composé qui forme des sels par neutralisation avec un hydrohalogène ou libère des ions hydroxyde en solution aqueuse.
9. Procédé selon la revendication 8, caractérisé en ce que l'on ajoute de 0,01 à 5 % en poids d'un hydroxyde alcalin, carbonate alcalin, acétate alcalin, alcoolate alcalin, sulfure alcalin, de composés d'ammonium correspondants, dans la mesure où ils existent tels quels ou en solution aqueuse, ou de mélanges des composés précités.
10. Procédé selon la revendication 8 ou 9, caractérisé en ce que l'on injecte dans l'effluent du réacteur à phase liquide le composé à ajouter, conjointement avec de l'eau.