

19



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

22

Veröffentlichungsnummer:

0 267 654
A2

12

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

21 Anmeldenummer: 87202165.4

51 Int. Cl. 4: C10M 175/02

22 Anmeldetag: 03.11.87

30 Priorität: 12.11.86 DE 3638606
03.02.87 DE 3703110

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:
18.05.88 Patentblatt 88/20

64 Benannte Vertragsstaaten:
AT CH DE ES FR GB IT LI

71 Anmelder: Schön, Christian O.
Römerstrasse 1
D-7590 Achern 18(DE)

72 Erfinder: Schön, Christian O.
Römerstrasse 1
D-7590 Achern 18(DE)

74 Vertreter: Bühling, F. Joachim
Obere Hardtstrasse 4
D-5920 Bad Berleburg 13(DE)

54 Verfahren und Vorrichtung zur kontinuierlichen Aufbereitung von Altöl.

57 In einer Einrichtung und einem Verfahren zum kontinuierlichen Aufbereiten von Altöl wird dieses in einen Einrohrreaktor gepumpt, in welchem nach Durchlaufen von Sektionen unterschiedlicher Temperaturen und Drücke über Abscheider und Kondensatoren die einzelnen Fraktionen, wie z.B. Schwerbenzin, Gasöl, Neutralöle, Grundöle usw. seitlich entnommen und ggf. in Steitensträngen, die ebenfalls als Einrohrreaktoren ausgebildet sein können, hydriert werden.

Die Möglichkeit, im Einrohrreaktor sehr hohe Strömungsgeschwindigkeiten und damit außerordentlich kurze und genau steuerbare Verweilzeiten zu erzielen, gestattet es darüberhinaus, die Verackungstemperatur in Zeitabhängigkeit wesentlich zu erhöhen.

Außerdem ist das erfindungsgemäße Verfahren und die Vorrichtung auch bei entsprechenden Drücken und Temperaturen auch für Pyrolyseöl anwendbar, das bei der Pyrolyse von Abfallstoffen oder anderen Stoffen anfällt, z.B. bei der Pyrolyse von Altreifen und Kunststoffabfällen.

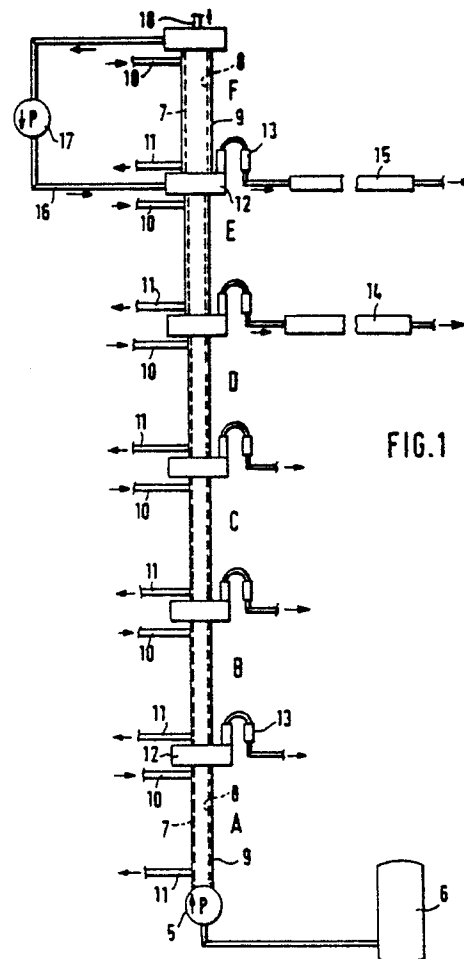


FIG.1

EP 0 267 654 A2

Verfahren und Vorrichtung zur kontinuierlichen Aufbereitung von Altöl

Die Erfindung betrifft ein Verfahren und eine Vorrichtung zur kontinuierlichen Aufbereitung von Altöl, bei dem das Altöl erwärmt und einer anschließenden Fraktionierung und Destillation in Produkte unterschiedlicher Qualitäten (Seitenfraktionen) unterzogen wird und wobei Vorkehrungen zur Freihaltung von Ablagerungen getroffen sind.

Hierfür sind ein-oder mehrstufige Destillationsverfahren bekannt, bei denen das Altöl durch Röhrenerhitzer oder andere Wärmetauscher auf die Verarbeitungstemperatur von ca. 300° C erhitzt und anschließend in großvolumigen Reaktionskolonnen verarbeitet wird, und zwar im allgemeinen in einer ersten Stufe unter atmosphärischem Druck und in einer zweiten Stufe unter Vakuum. In einer dritten Stufe können dann noch die Rückstände unter atmosphärischem Unterdruck destilliert werden. Ein bekanntes derartiges Verfahren ist z. B. das Schwefelsäure-Bleicherde-Verfahren. Bei diesen bekannten Verfahren ist die Verweilzeit des Altöls in der Anlage sehr lang. Wegen der großvolumigen Behälter sind Temperatur und Drücke schwer beherrschbar. Das in der Praxis erreichbare Vakuum liegt bei 60 bis 100 mbar. Entsprechend der Siede- und Verdampfungstemperatur der betreffenden Fraktionen müssen entsprechend hohe Temperaturen aufgebracht werden, die zum Teil knapp unter der Vercrackungstemperatur der betreffenden Öle liegen. Um die Schmierwirkung zu erhalten, muß ein Vercracken aber verhindert werden.

Auch tritt eine hohe Umweltbelastung durch Säureteer und Bleicherde auf. Die Kosten für die Entsorgung sind relativ hoch, da die Ausbeute bei ca. 60 % liegt und ca. 20 % als Säureteer entsorgt werden müssen (ca. 20 % werden als Wasserdampf entfernt).

Die neuere Entwicklung für die Altölaufbereitung läuft deswegen in Richtung des Einsatzes von Dünnschichtverdampfern. Auch ist Forschung und Entwicklung auf diesem Gebiet mit überkritischen Gasen bekannt. Der betriebstechnische Aufwand ist hier beträchtlich. Da diese Verfahren mit relativ großen Volumen bei zündfähigen Bedingungen arbeiten, ist die Explosions- und Brandgefahr sehr hoch und die sicherheitstechnischen Anforderungen entsprechend groß. In den Behältern herrschen Drücke bis 150 bar.

Der vorliegenden Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren und eine Vorrichtung zur Durchführung dieses Verfahrens zur Aufbereitung von Altöl zu schaffen, bei welchem die Ausbeute möglichst hoch sowie die Reaktions- und Verweilzeit möglichst kurz ist und welche die genannten

Nachteile der bekannten Einrichtungen und Verfahren nicht hat. Die Erfindung löst das Problem durch ein Trennverfahren, bei dem das Altöl in einem Einrohrreaktor stufenweise immer höher erwärmt wird, und zwar in jeder Stufe auf eine für die jeweilige gewünschte Qualität (Seitenfraktion) erforderliche genaue Temperatur und den entsprechend genauen Druck (Unter- oder Überdruck), und daß am Ende jeder Stufe das erwärmte Öl unmittelbar ohne Speicherung und damit ohne Verweilzeit abgeschieden und zu dem gewünschten Produkt destilliert wird.

Im Gegensatz zu den bekannten großvolumigen Reaktionskolonnen werden als bei dem erfindungsgemäßen Verfahren nur ganz kleine Volumen verarbeitet, die mit hoher Strömungsgeschwindigkeit den Einrohrreaktor durchströmen. Die Verweilzeit des Öles in dem Reaktor ist sehr gering und kann mit äußerster Präzision genau eingestellt werden.

Unter "Reaktor" sei dabei auch schon eine Einrohrdestillieranlage verstanden, da zwar in den meisten Fällen, aber nicht unbedingt immer, in dem Einrohrreaktor eine chemische Reaktion stattfindet.

Ein solcher Einrohrreaktor ist zwar für die kontinuierliche Polymerisation von Kunststoffen und neuerdings für die Druckhydrierung von Kohle bekannt und wurde hier schon mit Erfolg zur Erzeugung von Triebstoffen angewendet. Hier müssen allerdings lange Molekülketten aufgebrochen und hydriert werden, weshalb der Vorgang nur bei hohen Temperaturen und Drücken durchgeführt werden kann. Bei Altöl, das seine Schmierwirkung behalten soll, muß dagegen das Aufbrechen verhindert werden. Der Erfinder hat nun erkannt, daß im Prinzip dennoch die gleiche Einrichtung auch zur Aufbereitung von Altöl anwendbar ist, wofür es bisher völlig unbekannt und selbst für Erdölfachleute nicht naheliegend war. Im Gegensatz zur Kohlehydrierung, wo ein neues Produkt entsteht, handelt es sich hier um die Veredelung und Rückgewinnung eines Produktes (Rohstoffersparnis).

Ein Verfahren nach der Erfindung arbeitet mit einer wesentlich höheren Ausbeute, je nach Altölqualität bis zu 90 %. Es werden nur ca. 1 bis 2 % Säureteer erzeugt. Die zu entsorgenden Abfallprodukte werden als Brennstoff und chemische Hilfsstoffe in der Zementindustrie verwendet.

Zweckmäßigerweise wird das Altöl vor Einspeisung in den Einrohrreaktor vorgewärmt. Der Druck wird vorzugsweise von Stufe zu Stufe bis auf ein Vakuum bis zu 1 mbar verringert. Dies war bei den bekannten Anlagen nicht möglich. Die Vorwärmung kann auch im Einrohrreaktor erfolgen.

Die in Fließrichtung zunehmende Erwärmung des Altöls kann auf vielerlei Art erfolgen, z.B. durch elektrische Heizung, induktiv oder Widerstandsheizung. Vorteilhaft kann in der letzten Stufe, wo es zu Anbackungen an den Rohrwänden kommen kann, auch eine indirekte Hochfrequenzerwärmung des Produktes infrage kommen. Ebenso können auch, wie weiter unten beschrieben, zwangsgeführte, das Einrohr im Gegenstrom umspülende Wärmeträgermedien vorteilhaft angewendet werden.

Durch das günstige Verhältnis Wärmeübergangsfläche: (Reaktorwand) zu Reaktorinhalt ist eine sehr genaue Temperaturführung sowie eine günstige und schnelle Wärmeeinfuhr möglich. Das gleiche gilt bei Kühlvorgängen. Aufgrund der genauen Temperaturführung können scharfgeschnittene Fraktionen hergestellt werden, denn es sind Temperaturgenauigkeiten von 1° C und weniger möglich. Eine solche Temperaturgenauigkeit ist bei den bekannten Reaktionskolonnen mit den großen Volumen und der allgemein ungenauen und inhomogenen Erwärmung auf keinen Fall erreichbar. Das erreichbare niedere Vakuum von 1 mbar und weniger läßt eine Herabsetzung der Siedetemperatur zu, so daß die Fraktionen mit tieferer Temperatur, d.h. schonender abdestilliert werden können. Dadurch steigt die Qualität des Endproduktes.

Weiterhin ergeben sich sicherheitstechnische Vorteile aufgrund der kleinen Volumen, welche exakt in Druck und Temperatur geführt, überwacht und beherrschbar sind. Einzuführende gefährliche Chemikalien wie z.B. Natrium werden nur in kleinen und damit ungefährlichen Menge gehandhabt und dosiert. Auch gegenüber den Entwicklungstendenzen bei der Aufbereitung von Altöl kann man bei der vorliegenden Erfindung wesentlich niedere Drücke erreichen. Da der Verbrauch an Schwefelsäure und Bleicherde stark reduziert werden kann, tritt eine wesentliche Verminderung der Umweltbelastung auf. Die Einsparung liegt zwischen 70 und 95 %.

Durch die Möglichkeit, Sektionen des Reaktors unter unterschiedlichen Drücken (Atmosphärendruck, Vakuum, Überdruck) zu fahren, können chemische Reaktionen kontinuierlich durchgeführt werden. Z. B. durch Einspeisung von Natrium kann schädliches Chlor zu Kochsalz gebunden werden, das dann z.B. mit Koks am Ende des Reaktors ausgeschieden werden kann. Es können hierzu aber auch andere bekannte Verfahren angewendet werden. Erfindungsgemäß wird das Verfahren in der Endstufe des Reaktors auf eine Temperatur im Bereich von ca. 300 bis 900°C gefahren und der Druck beträgt zwischen 1 mbar und 10 bar, vorzugsweise Atmosphärendruck. Dabei tritt Bitumen oder Koks als letztes Produkt

aus dem Reaktor. Dieses Endprodukt enthält zum größten Teile gebunden die Schmutz- und Schadstoffe und wird z.B. von der Zementindustrie als Brenn- und chemischer Zuschlagstoff eingesetzt. Es entfällt somit die Schwierige und kostspielige Entsorgung des Säureteers, der bei den bekannten Verfahren als umweltbelastendes Produkt austritt und dessen Beseitigung einen beträchtlichen finanziellen Aufwand erfordert. Die geringe, z.B. aus den Seitenfraktionen anfallenden 1 bis 2 % Säureteer können im Koks gebunden werden. Der Verkokungsvorgang kann mit oder ohne Gasbeimischung stattfinden. Bei Wegfall der Verkokung wird Schweröl mit den Schmutz- und Schadstoffen zu Verbrennung in die Zementindustrie geliefert.

Eine Verbesserung der Qualität der Seitenfraktionen kann in bekannter Weise durch Rücklaufbeimischungen erfolgen. Die Anreicherung kann an Stelle der Rücklaufbeimischung des aus den Abschneidern abgetrennten Dampfes bzw. Gemisches erfolgen. In diesem Falle werden z.B. durch mechanisch angetriebene Rotorkörper die im Dampf enthaltenen Flüssigstoffe ausgeschieden und dem zur nächsten Stufe abgehenden Produkt bzw. dem Sumpf wieder zugeführt.

Ebenso kann an Stelle der Rücklaufbeimischungen das rückgeführte Produkt bzw. der rückgeführte Sumpf in einem Einrohrteil mit dem Produktdampf bzw. Gas verwirbelt werden.

Die über den Kopf der jeweiligen Rücklaufbeimischungen abgehenden Gase bzw. Dämpfe werden wie üblich kondensiert und weiter verarbeitet. Die Seitenfraktionen können in einem abgehenden Einrohrreaktor für weitere Destillationen verarbeitet werden. Es können auch hier Chemikalien zur Verbesserung des Produkts bei genauen Drücken und Temperaturen wie im Hauptstrang exakt dosiert bzw. eingespeist werden.

Eine Hydrierung kann sowohl im Hauptstrang als auch für eine bestimmte Seitenfraktion in einem Seitenstrang stattfinden. Wenn die Hydrierung in einem Seitenstrang stattfindet, wird dieser in vorteilhafter Weise ebenso als Einrohrreaktor ausgebildet.

Für die Hydrierung kann in vorteilhafter Weise längs des Einrohrreaktors entweder im Hauptstrang oder in einem Seitenstrang an verschiedenen Stellen Wasserstoff in einer solchen Menge eingespeist werden, daß unter Hydrierbedingungen mindestens 20 Gew.%, vorzugsweise mindestens 30 Gew.% und besonders bevorzugt mindestens 35 Gew.% in der Suspension gelöst sind. Grundsätzlich sollte Wasserstoff bis zur Sättigung in der Suspension gelöst werden. Es wird also bei Beginn der Hydrierreaktion möglichst viel Wasserstoff eingespeist, jedoch unter den vorstehenden Bedingungen. Da während der Hydrierreaktion Wasserstoff verbraucht wird, wird längs des Reaktors an meh-

reren Stellen entsprechend dem Verbrauch welcher
 nachgespeist - ebenfalls wieder unter den obigen
 Bedingungen. Je höher der Hydrierdruck, desto
 mehr Wasserstoff kann am Beginn und auch längs
 des Reaktors eingespeist werden. Bei hohen Hy-
 drierdrücken sind als weniger Nachspeisstellen er-
 forderlich, als bei niedrigen Drücken. Wie schon
 erwähnt, ist der Einrohrreaktor im Gegensatz zu
 den bekannten Autoklav-Reaktoren besonders
 günstig für die Kühlung, d.h., die Wärmeabfuhr des
 exothermen Hydriervorganges. Schädliche
 Überhitzungen beim Hydrieren, wie z.B. in Autokla-
 ven treten somit nicht auf. Es ist möglich, die
 gesamte Reaktionswärme über die Reaktorwan-
 dung an ein äußeres Kühlmedium abzuführen und
 gegebenenfalls zurückzugewinnen. Eine
 Rückgewinnung bewirkt eine Senkung der Produk-
 tionskosten. Auch kann man an einer oder mehr-
 ren Stellen längs des Reaktors unter der Hydrier-
 temperatur liegendes Öl einspeisen. Damit kann in
 einfacher Weise über den gesamten Rohrreaktor
 eine einheitliche Reaktionstemperatur eingesteuert
 werden. Diese einheitliche Reaktionstemperatur
 trägt zu einer höheren Selektivität bei. Ein bei
 gleicher Maximaltemperatur beim Autoklavreaktor
 hat eine höhere Hydriergeschwindigkeit und damit
 eine größere Ölgewinnleistung zur Folge. Das aus
 dem Reaktor austretende Gemisch wird in dem Ab-
 scheider in eine Flüssigkeitsfraktion und eine Gas-
 fraktion getrennt, die beide in an sich bekannter Art
 aufgearbeitet werden.

Die Rohre können zur Steigerung des
 Wärmeüberganges mit nichtglatter Oberfläche (z.B.
 gedrahtete oder kreuzgedrahtete Rohre) oder mit Ver-
 rippung (längs oder quer) an der Oberfläche bei
 Heißgasbeheizung versehen werden.

Für eine bessere Verwirbelung des Altöls im
 Reaktor ist es ferner vorteilhaft, das Altöl in den
 Reaktor einzudüsen und dabei zu zerstäuben.

Die Qualität der aus dem Altöl gewonnenen
 Produkte kann in einem derartigen Einrohrreaktor
 noch weiter verbessert und die Ausbeute gesteigert
 werden, wenn gemäß einer sehr vorteilhaften Wei-
 terbildung der Erfindung in einer der letzten zu
 einer abzudestillierenden Seitenfraktion führenden
 Stufen des Einrohrreaktors eine gegenüber der
 Anfangsgeschwindigkeit des Altöls erhöhte
 Strömungsgeschwindigkeit herbeigeführt und das
 Temperaturniveau über die allgemeine Vercrac-
 kungstemperatur von 300° bis 320° C auf ca. 325°
 bis 800° C kurzzeitig angehoben wird.

Der Erfinder hat erkannt, daß es der Einrohr-
 reaktor ermöglicht, die Verweilzeit des Altöls im
 Reaktor außerordentlich kurz zu halten und diese
 exakt auf Sekunden-oder sogar Millisekunden ge-
 nauigkeit zu steuern, je nachdem, wie weit die
 Vercrackungstemperatur überschritten worden ist,
 so daß bei der damit erzielbaren kurzen Verweilzeit

die Temperatur weit über die normale Vercrac-
 kungstemperatur angehoben werden kann, ohne
 daß ein Vercracken - d.h. Wasserstoffabscheidung
 und Aufspalten der Moleküle - stattfindet. Die Ge-
 schwindigkeiten können bis Schallgeschwindigkeit
 oder sogar darüber steigen und damit die Verweil-
 zeit ganz beträchtlich verringert werden, d.h., je
 höher die Temperatur gewählt wird, desto größer
 muß die Geschwindigkeit und damit die entspre-
 chende Verkürzung der Verweilzeit werden.
 Außerdem findet in einem solchen Einrohrreaktor
 eine starke Verwirbelung statt, wodurch eine große
 Temperatur-Homogenität erreicht wird, so daß mit
 Sicherheit alle Kohlenstoffmoleküle die gleiche
 hohe Temperatur annehmen, aber nicht die für eine
 Vercrackung notwendige Energie auf Grund der
 kurzen Verweilzeit.

Der Vorteil dieser Weiterbildung des erfindun-
 gsgemäßen Verfahrens liegt darin, daß sämtliche
 wertvollen langkettigen Moleküle erhalten bleiben
 und aufgrund der sehr hohen Temperaturen abde-
 stilliert werden können, was bisher nicht möglich
 war. Im Gegenteil, diese langkettigen wertvollsten
 Bestandteile wurden bisher bei der Entsorgung der
 Bleicherde auf kostspielige Art vernichtet. Sie be-
 halten jetzt ihre Struktur und es bleiben im Recyc-
 ling äußerst wertvolle Rohstoffe erhalten, bzw. sie
 werden zurückgewonnen, d.h. aus dem Altöl
 können hochwertige Schmieröle hergestellt wer-
 den. Damit wird die Ausbeute nochmals wesentlich
 gesteigert. Eine Umweltverschmutzung wird damit
 praktisch ausgeschaltet.

Gemäß einer Alternativausbildung der Erfin-
 dung wird das Altöl nach der Entwässerungsstufe
 in einer einzigen Stufe steigend bis zu etwa 800° C
 am Ende dieser Stufe erwärmt und bis zu einer
 sehr hohen Endgeschwindigkeit, die im Bereich der
 Schallgeschwindigkeit liegen kann, durch den Re-
 aktor gefördert und am Ende schlagartig auf eine
 Temperatur unterhalb der normalen kritischen Ver-
 crackungstemperatur abgekühlt und anschließend
 die verschiedenen Fraktionen stufenweise bei ent-
 sprechenden Dampfdrücken und Siedepunkten ab-
 destilliert.

In einer derartigen Anlage wird das
 entwässerte Altöl durch den Reaktor praktisch hin-
 durchgejagt. Durch ein hohes Vakuum und die sehr
 hohen Temperaturen bis zu 800° C im Reaktor
 wird das Altöl zu Dampf, der mit einer Ge-
 schwindigkeit bis in den Bereich der Schallge-
 schwindigkeit am Ende dieser einzigen Stufe
 strömt. Am Ende des Einrohrreaktors, der eine
 Länge von z.B. 0,2 bis ca. 2 km oder sogar mehr
 haben kann, wird dann das gesamte Dampfge-
 misch schlagartig soweit abgekühlt, daß die Vercrac-
 kungstemperatur unterschritten wird, so daß keine
 Vercrackung stattfinden kann.

In vorteilhafter Weise kann die Erhöhung der

Strömungsgeschwindigkeit durch eine oder mehrere der folgenden Maßnahmen herbeigeführt werden:

a) es wird der Pumpendruck am Anfang des Einrohrreaktors erhöht,

b) die bei der durch Verdampfung bei der Destillation eintretende Volumenzunahme wird nicht durch Zwischenabscheider abgezogen,

c) es wird in der End-bzw. einzigen Stufe am Ende des Einrohrreaktors ein Vakuum angelegt,

d) es werden flüssige oder gasförmige Teile oder ein Gemisch von beiden zugeführt.

Das Vakuum gemäß Maßnahme c) kann z.B. durch eine Wasserringpumpe, eine Ölringpumpe, einen Gasstrahler o. dgl. erzeugt werden. Diese Vorrichtungen saugen am Ende des Reaktors heraus. Es kann jede Maßnahme einzeln oder jeweils zwei derselben oder auch alle drei miteinander kombiniert werden.

Im Hinblick auf die hohen Strömungsgeschwindigkeiten, insbesondere die im Bereich der Schallgeschwindigkeit auftretenden außerordentlich hohen Rohrreibungsverluste kann es zusätzlich vorteilhaft sein, wenn im mittleren Bereich zwischen Anfang und Ende des Einrohrreaktors die Förderung durch wenigstens eine zusätzliche mechanische Fördervorrichtung unterstützt wird. Als zusätzliche Fördervorrichtung kann hier beispielsweise ein Rootgebläse, ein Kapselgebläse oder dgl. dienen. Dies resultiert in einer Geschwindigkeitserhöhung des Förderstromes.

In weiterer vorteilhafter Ausbildung der Erfindung kann die Abkühlung jeweils im Reaktor selbst erfolgen. Eine besonders gute und schlagartig wirkende Kühlung wird erfindungsgemäß dadurch erzielt, daß sie durch Aufprallen des Förderstromes am Ende der Stufe auf eine gekühlte Fläche mit einem sogenannten Klatsch-Effekt herbeigeführt wird. Dieser Effekt wird bisher nur in der Metallurgie bei der Erzeugung hochwertiger Metalle und Metallverbindungen angewendet.

Die Schmutzstoffe werden in entsprechenden Reinigungsstufen im Gesamtstrom oder in den Seitenfraktionen entfernt.

In beiden Alternativverfahren kann von einer "Blitzdestillation" gesprochen werden.

Zur Reinigung des Rohrreaktors können in vorteilhafterweise Metallkugeln verwendet werden, die entweder von Zeit zu Zeit oder auch kontinuierlich mit dem Öl durch den Reaktor durchlaufen oder wieder ausgeschieden werden.

Eine weitere Möglichkeit zur Reinigung besteht insbesondere für die letzte Stufe, bei welcher besonders die Gefahr besteht, daß das Produkt zum Vercracken kommt - also Koks bildet, welcher an der Rohrwandung anbackt - darin, ein Trägermedium, wie z. B. flüssiges Zinn, Salze oder Sand mit dem Öl zu vermischen. Aufgrund der

hohen Strömungsgeschwindigkeit verwirbelt das Trägermedium und scheuert die an der Wandung anbackenden Ablagerungen ab. Findet keine Verwirbelung statt, so kann diese durch eingebaute Turbulatoren oder durch Produktrecycling erzeugt werden.

In weiterer erfindungsgemäßer Ausbildung kann zur Kontrolle einer ausreichenden Strömungsgeschwindigkeit, um Ablagerungen an der Rohrwand zu vermeiden, der von der Strömungsgeschwindigkeit abhängige Abrieb an der Rohrwand durch Zählung mittels eines Geigerzählers der an einer radioaktiv bestrahlten Stelle des Rohres abgetragenen Partikel gemessen werden. Eine hierfür ausreichende Strömungsgeschwindigkeit ist dann erreicht, wenn die Werte des Geigerzählers den ohnehin vorhandenen Grundwert übersteigen.

Zur Vermeidung von Koksanbackungen können erfindungsgemäß auch in das Öl und/oder in das Rohr bis zur Resonanz steigerbare Schwingungen eingeleitet werden. Diese Schwingungen können als Interferenz-Schwingungen überlagert oder als Ultra-oder Infraschall im Reaktor erzeugt werden. Sie können als Längs-oder Querschwingungen ausgebildet sein.

Gegenstand der Erfindung ist weiterhin eine Vorrichtung zur Durchführung des erfindungsgemäßen Aufbereitungsverfahrens. Danach ist eine aus einem Vorratsbehälter für das Altöl fördernde Pumpe an einen Einrohrreaktor angeschlossen, der in Sektionen unterschiedlich beheizbarer Temperaturen und einstellbarer Drücke unterteilt ist und bei dem an Ende der Sektionen Abscheider und Kondensatoren angeordnet sind. Die Abscheider haben gerade eine solche Größe, daß in ihnen keinerlei Speicherung stattfindet, so daß ohne jegliche Verweildauer darin abgeschieden werden kann. In vorteilhafterweise können die Abscheider auch als Rotationsabscheider ausgebildet sein, wie z.B. durch Eigenimpulse des strömenden Gemisches oder fremdkraftbetätigte Zentrifugalabscheider, Desintegratoren o. dgl.

Die unterschiedlichen Drücke (Über-oder Unterdruck) im Einrohrreaktor werden durch separate Einspeisepumpen aufrechterhalten. Am Austritt jeder Sektion sind einstellbare Überströmventile bei Überdruck vorgesehen oder es wird gegen manometrische Säulen gefördert. Bei Überdruck erfolgt Absaugung durch Pumpen oder es findet in vorteilhafterweise barometrische Aufstellung statt.

Es ist zweckmäßig, die Röhre eines solchen Einrohrreaktors liegend anzuordnen, jedoch ist eine vertikale Anordnung ebenfalls möglich. Er kann in Schleifen und Kaskaden oder auch ringförmig neben-und übereinander angeordnet sein, um die baulichen Abmessungen gering zu halten.

Es können für jede Seitenfraktion mehrere

Abgänge bei gering, unterschiedlicher Temperatur vorgesehen werden. Dabei können die Abgänge ebenfalls als Einrohrreaktoren ausgebildet sein, welche die gleichen Merkmale wie der Hauptstrang aufweisen können.

Vorzugsweise ist das Einrohr in einem rohrförmigen runden oder eckigen Außenmantel eingelegt und es sind Mittel zum Einbringen von Wärmeträgermedien zwischen beide Rohre vorgesehen. Hierdurch erfolgt eine Zwangsführung des Wärmeträgermediums, wie z.B. Heißdruckwasser, Wärmeträgeröle oder dgl. Ganz besonders vorteilhaft sind hierfür nicht aggressive Heißgase. Durch die in dem Zwischenraum zwischen dem Mantelrohr und dem eigentlichen Rohrreaktor auftretende Totalreflexion der Wärmestrahlung können bisher nicht erreichte hohe Wärmeübergangszahlen erhalten werden.

Z.B. ist bei einem gasförmigen Wärmeträger von 800° C und einer Produkttemperatur von 400° C eine Wärmeübergangszahl von $K = 256 \text{ Kcal/m}^2 \text{ h}^\circ \text{ C}$ ($1072 \text{ KJ/m}^2 \text{ h}^\circ \text{ C}$) bei Glattrohren möglich. Dies resultiert in einer Verkleinerung der Heizfläche und einer wesentlichen Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit, d.h., der Durchlauf ist schneller. Dies wiederum führt zu einer sensibleren Anlage mit einer besseren Regelung für Temperatur und chemische Zusätze.

Bei chemischen Zusätzen wie z.B. Wasserstoff beim Hydrieren oder Natrium bei Chlorbindung können diese eng toleriert zugegeben werden, so daß insgesamt gesehen eine Einsparung von Chemikalien möglich ist. Diese kann beim Hydrieren z.B. 20 bis 25 % betragen. Es können aber auch mehrere Rohre der Kaskade in einem Außenmantel größeren Durchmessers geführt werden, z.B. wenn die Anforderungen an eine exakte Temperaturführung nicht so hoch sind. Bei liegender Anordnung des Einrohrreaktors können gerade Teile desselben auch drehend oder schwenkbar ausgebildet sein.

Da bei den meisten Altölen mit zunehmenden Temperaturen und entsprechend größer werden dem Vakuum (1 mbar möglich), die abgesonderten gasförmigen Teile immer weiter zunehmen können, nimmt dann auch die Strömungsgeschwindigkeit im Rohr immer mehr zu. Diese liegt im allgemeinen zwischen 0,1 bis 150 m/s, vorzugsweise bei 0,5 bis 60 m/s. Um den Geschwindigkeitsanstieg im gewünschten Bereich zu halten, kann der Rohrdurchmesser gemäß einer weiteren Ausbildung der Erfindung längs des Reaktors von unterschiedlicher Größe sein und nimmt vorzugsweise in Fließrichtung des Altöls zu. Damit kann die Fließgeschwindigkeit bei zunehmendem Volumen gleich oder zumindest annähernd gleich unterhalb einem für das Rohr kritischen Wert gehalten werden. Es kann aber auch bei bestimmten Altölen, bei denen

schon anfänglich viele gasförmige Teile weggehen, zweckmäßig sein, daß die Rohre im späteren Verlauf wieder dünner werden. Die hängt von der Zusammensetzung des betreffenden Altöls ab.

Für die Geschwindigkeitsanpassung kann es auch zweckmäßig sein, wegen des hohen Gasanteiles - bedingt durch Vakuum bis 1 mbar - vorzugsweise in der letzten Stufe zwei oder drei Rohre parallel zu betreiben. In diesem Fall wird jedes Rohr temperatur-oder geschwindigkeitsgeregelt.

Eine weitere Möglichkeit, die Sensibilität, d.h. das Verhältnis Volumen im Rohr zur Wärmeübergangsfläche insbesondere am Anfang zu beeinflussen, besteht darin, dem Rohr eine vom Kreis querschnitt abweichende Querschnittsform zu geben. Insbesondere kann das Rohr am Anfang flach (oval) gedrückt sein und erst später, wenn hohes Dampfvolumen kommt, über Übergangsstücke auf einen runden Querschnitt übergehen.

Die Erfindung ist in Ausführungsbeispielen anhand der Zeichnung näher erläutert. Darin zeigt

Fig. 1 - einen schematischen Überblick über einen Einrohrreaktor nach der Erfindung.

Fig. 2 - im Schema vier Stufen eines modifizierten Reaktors nach der Erfindung in ausführlicher Darstellung.

Fig. 3 - im Schema perspektivisch den tatsächlichen Rohrverlauf einer Stufe eines Einrohrreaktors nach Fig. 1 und

Fig. 4 - im Schema einen Ausschnitt eines Einrohrreaktors mit veränderlichem Rohrquerschnitt.

Ein solcher Einrohrreaktor, wie er beispielsweise in Fig. 1 gezeigt ist, kann eine Länge von etwa 1.000 bis 2.000 m haben und ist vorzugsweise in einer größeren Anzahl von sich kaskadenförmig in die Höhe erstreckenden Schleifen angeordnet, wie es beispielsweise in Fig. 3 dargestellt ist. Das Verhältnis Rohrdurchmesser zu Länge kann zwischen 700 : 1 bis 20.000 : 1 liegen, während der Rohrdurchmesser zwischen 10 bis 500 mm lichte Weite, vorzugsweise 80 bis 150 mm lichte Weite betragen kann. Der in Fig. 1 gezeigte Reaktor hat sechs Stufen A bis F. Das über eine Pumpe 5 aus dem Tank 6 in den Reaktor geförderte Altöl wird in der Stufe A vorgewärmt. Hierzu dient ein in den Ringraum 7 zwischen dem eigentlichen Einrohr 8 und einem Mantelrohr 9 über Zu- und Ableitungen 10 bzw. 11 eingebrachtes Heizmedium. Nach Stufe A werden nach Erwärmung auf etwa 90° C über einen Abscheider 12 und Kondensator 13 leichtsiedende Benzine abgeschieden, nach Stufe B nach Erwärmung auf etwa 100 bis 115° C Wasser und azotrope Öle, nach Stufe C nach Erwärmung auf etwa 120 bis 150° C Schwerbenzin, nach Stufe D nach

Erwärmung auf etwa 220 bis 250° C Gasöle (Neutralöle in einer nicht gezeichneten anschließenden Stufe) und nach Stufe E nach einer Erwärmung auf etwa 300° C Grundöle. Nach den Stufen D und E wird in diesem Beispiel das jeweilige Produkt in Seitenstrang-Einrohrreaktoren 14 bzw. 15 noch hydriert. Abscheider 12 und Kondensatoren 13 sind nach jeder der Stufen B bis E vorgesehen, ebenso Zu- und Ableitungen 10 bzw. 11 für ein jeweils entsprechend temperiertes Heizmedium. Nach Stufe F tritt bei 18 Koks aus dem Reaktor. In dieser letzten Stufe F ist außerdem ein Kreislauf 16 mit Pumpe 17 oder eine Fördereinrichtung für gasförmige Medien oder fluidisierbare Feststoffe für ein Trägermedium zum Reinigen der Rohinnenwand dieser Stufe, z.B. ein Flüssigmetall oder dergleichen, vorgesehen. Es versteht sich, daß zwischen Abscheider 12 und Kondensator 13 jeweils eine Rücklaufkolonne eingeschaltet sein kann, wie es ausführlicher im Zusammenhang mit dem Beispiel nach Fig. 2 beschrieben ist.

In Fig. 2 sind vier Stufen A, C, D und E eines weiteren Beispiels dargestellt. Der eigentliche Einrohrreaktor 8 ist wiederum von einem Mantelrohr 9 umgeben, wie es in dieser Fig. nur teilweise gezeigt ist. Das in einem Tank 6 befindliche Altöl wird durch eine Pumpe 5 in das Einrohr 8 gedrückt, wo es durch zwischen das Mantelrohr 9 und das Einrohr 8 im Gegenstrom eingebrachtes in dem Warmwasserbereiter 20 erwärmtes Warmwasser auf ca. 90° C erwärmt wird. In drei Zwischenabscheidern 12 a, 12b und 12c kann Gas abgeschieden werden. Von den Zwischenabscheidern geht das abgeschiedene Gas zu dem Hauptabscheider 12 über eine Rücklaufkolonne 21, wo sich der Kondensator 22 anschließt. Entsprechend der hier erreichten Temperatur werden hier bei 23 je nach Temperatur leichtsiedende Öle und Wasser abgeschieden.

Das Altöl wird mit der Pumpe 24 in die zweite Stufe C weitergefordert (eine der Stufe B in Fig. 1 entsprechende Stufe ist in diesem Beispiel nicht vorgesehen), wo es mittels in dem Ofen 25 erwärmten Wärmeträgeröls auf 120 bis 150° C erwärmt wird. Auch in dieser Stufe sind wieder Zwischenabscheider 12a, 12b, 12c und am Ende der Stufe ein Hauptabscheider 12 mit Rücklaufkolonne 21 vorgesehen. Über den Kondensator 22 wird hier Schwerbenzin bei 26 abgeschieden. In der dritten Stufe D wird über die Pumpe 27 das Altöl mittels in dem Brenner 28 erwärmter Heißgase auf 220 bis 250° C erwärmt und mittels der Vakuumpumpe 29 auf einen Unterdruck von ca. 50 bis 200 mbar gebracht. Im Anschluß an diese Vakuumpumpe kann für nicht kondensierbare Gase eine thermische Nachverbrennung stattfinden. Über den Kondensator 22 wird

hier bei 30 Gasöl (Neutralöl in einer nicht gezeichneten anschließenden Stufe) abgeschieden. Die Pumpe 31 fördert das Sumpfprodukt von Stufe C nach Stufe E. In dieser vierten Stufe des vorliegenden Beispiels kann das Öl durch Heißgase weiter auf ca. 300° C erhitzt werden. Eine Vakuumpumpe 29 bringt auch hier das Altöl auf einen Unterdruck von ca. 1 bis 100 mbar. Gasabscheidung findet in dem Hauptabscheider 12 statt. Das Gas wird über die Rücklaufkolonne 21 zum Kondensator 22 geführt. In diesem werden bei 32 Grundöle abgeschieden. In einer weiteren hier nicht dargestellten Stufe kann das Verkoken stattfinden bei 1 mbar bis 10 bar Überdruck, vorzugsweise Atmosphärendruck. In dieser Stufe kann auch dem Altöl ein s.g. Trägermedium, z.B. flüssiges Zinn, Sand o. dgl. zugeführt werden, um evtl. Anbackungen von Koks an der Rohinnenwand zu beseitigen.

Wie in Fig. 4 dargestellt, welche Hauptabscheider 12 der dritten und vierten Stufe des Beispiels nach Fig. 3 zeigt, können für die hier abgezweigten Öle in den Seitensträngen noch zusätzliche Einrohrreaktoren 14 und 15 zum Hydrieren der Derivate eingesetzt werden. Die Rohre des Einrohrreaktores 8 und des Mantelrohres 9 erweitern sich hier in Fließrichtung. Die Zu- bzw. Ableitungsrohre 10 und 11 führen zu den entsprechenden Öfen zum Erwärmen des Altöles. Bei horizontaler Anordnung der Rohre kann es zur Vermeidung eines Festsetzens von Altöl und Schmutzteilen am Boden des Rohres sehr vorteilhaft sein, Mittel vorzusehen, um das Altöl zu verwirbeln. Hierzu können z.B. Turbulatoren oder eine oder mehrere in Abständen angebrachte Rohrverengungen dienen. Letztere können z.B. durch Eindellungen im Rohr erzeugt werden. Auch Richtungsänderungen des Rohres in Wellen oder dgl. können hierfür brauchbar sein.

Es kann auch besonders in der letzten Stufe mit dem größten Vakuum ein Rücklauf von bereits verarbeitetem Altöl am Anfang oder an mehreren Stellen längs des Reaktors wieder eingeführt werden. (Produktrecycling)

Auch Trägermedien können am Anfang oder an beliebigen Stellen längs des Reaktors eingeführt werden.

Das geschilderte erfindungsgemäße Verfahren und die dazugehörige Vorrichtung zum Trennen und Hydrieren von Altöl sind analog bei entsprechenden Drücken und Temperaturen auch anwendbar für Pyrolyseöl, das bei der Pyrolyse von Abfallstoffen oder anderen Stoffen anfällt, insbesondere bei der Pyrolyse von Altreifen und Kunststoffabfällen. Dabei bringt der Einrohrreaktor wegen seiner großen Aufbereitungs- und Produktselektivität große Vorteile.

Ansprüche

1) Verfahren zur kontinuierlichen Aufbereitung von Altöl, wobei das Altöl erwärmt und einer anschließenden Fraktionierung und Destillation in Produkte unterschiedlicher Qualitäten (Seitenfraktionen) unterzogen wird, und wobei Vorkehrungen zur Freihaltung von Ablagerungen getroffen sind, dadurch gekennzeichnet, daß das Altöl in einem Einrohrreaktor stufenweise immer höher erwärmt wird, und zwar in jeder Stufe auf eine F =für die jeweilige gewünschte Qualität (Seitenfraktion) erforderliche genaue Temperatur und den entsprechenden genauen Druck (Unter- oder Überdruck) sowie bei exakt einstellbarer Verweilzeit in dem Reaktor, und daß am Ende jeder Stufe das erwärmte Öl unmittelbar ohne Speicherung und damit ohne Verweilzeit abgeschieden und zu dem gewünschten Produkt destilliert wird.

2) Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Druck von Stufe zu Stufe auf ein Vakuum bis auf 1 mbar verkleinert wird.

3) Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß eine Hydrierung in einem Seitenstrang des Einrohrreaktors bei einer Temperatur im Bereich von 200 bis 450 ° C, vorzugsweise 250 bis 350 ° C, und bei einem Druck zwischen 100 bis ca. 300 bar durchgeführt wird.

4) Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß in der Endstufe des Reaktors die Temperatur im Bereich von ca. 300 bis 900 ° C liegt und der Druck zwischen 1 mbar und 10 bar, vorzugsweise Atmosphärendruck.

5) Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß das Altöl in den Einrohrreaktor eingedüst und dabei zerstäubt wird.

6) Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß in einer der letzten zu einer Seitenfraktion führenden Stufen des Einrohrreaktors eine gegenüber der Anfangsgeschwindigkeit des Altöls erhöhte Strömungsgeschwindigkeit herbeigeführt und das Temperaturniveau über die allgemeine Vercrackungstemperatur von 300 bis 320 ° C auf ca. 325 bis 800 ° C angehoben wird.

7) Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß nach einer Entwässerungsstufe das Altöl in einer einzigen Stufe steigend bis zu etwa 800 ° C am Ende dieser Stufe erwärmt und bis zu einer sehr hohen Endgeschwindigkeit, die im Bereich der Schallgeschwindigkeit liegen kann, durch den Reaktor gefördert und am Ende schlagartig auf eine Temperatur unterhalb der normalen kritischen Vercrackungstemperatur abgekühlt wird und anschließend die verschiedenen Fraktionen stufenweise bei entsprechenden Dampfdrücken und Siedepunkten abdestilliert werden.

8) Verfahren nach Anspruch 6 oder 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Erhöhung der Strömungsgeschwindigkeit durch eine oder mehrere der folgenden Maßnahmen herbeigeführt wird:

a) es wird der Pumpendruck am Anfang des Reaktors erhöht,

b) die bei der durch Verdampfung bei der Destillation eintretende Volumenzunahme wird nicht durch Zwischenabscheider abgezogen,

c) es wird in der End-bzw. einzigen Stufe am Ende des Reaktors ein Vakuum angelegt,

d) es werden flüssige oder gasförmige Teile oder ein Gemisch von beiden zurückgeführt.

9) Verfahren nach einem der Ansprüche 6 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß im mittleren Bereich zwischen Anfang und Ende des Einrohrreaktors die Förderung durch wenigstens eine zusätzliche mechanische Fördervorrichtung unterstützt wird.

10) Verfahren nach einem der Ansprüche 6 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß die Abkühlung durch Aufprallen des Förderstromes auf eine gekühlte Fläche am Ende der Stufe mit einem s.g. Klatsch-Effekt herbeigeführt wird..

11) Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß zum Freihalten der Innenwand des Rohres in durch Anbackungen, Ablagerungen oder Koksablagerungen gefährdeten Stufen des Reaktors dem Öl abrasiv wirkend nicht verkokende Bestandteile zugegeben werden.

12) Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß zur Kontrolle einer ausreichenden Strömungsgeschwindigkeit, um Ablagerungen an der Rohrrinnenwand zu vermeiden, der von der Strömungsgeschwindigkeit abhängige Abrieb an der Rohrrinnenwand durch Zählung mittels eines Geigerzählers der an einer radioaktiv bestrahlten Stelle des Rohres abgetragene Partikel gemessen wird.

13) Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß in das Öl und/oder das Rohr bis zur Resonanz steigerbare Schwingungen eingeleitet werden.

14) Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, daß die für die Altölaufbereitung benötigten Chemikalien, z.B. Wasserstoff beim Hydrieren oder Natrium für die Chlorbindung, an einer oder mehreren Stellen längs des Reaktors eingespeist werden.

15) Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 14, dadurch gekennzeichnet, daß zum Erwärmen des Altöls nicht aggressives Heißgas in einem Ringraum um das Einrohr eingeleitet wird.

16) Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens nach einem der Ansprüche 1 bis 15 mit einer das Altöl aus einem Vorratsbehälter kontinuierlich fördernden Pumpe, gekennzeichnet durch einen an die Pumpe (5) angeschlossenen Einrohrreaktor (8),

der in Sektionen (A bis F) unterschiedlich beheizbarer Temperaturen und einstellbarer Drücke unterteilt ist und bei dem am Ende jeder Sektion Abscheider (12) und Kondensatoren (13,22) angeordnet sind.

5

17) Vorrichtung nach Anspruch 16, dadurch gekennzeichnet, daß von wenigstens einem Abscheider (12) ein als Einrohrreaktor ausgebildeter Seitenstrang (14,15) abgeht.

18) Vorrichtung nach Anspruch 16 oder 17, dadurch gekennzeichnet, daß das Einrohr (8) von einem rohrförmigen Außenmantel (9) mit Abstand umgeben ist und daß Mittel zum Einbringen eines Wärmeträgermediums zwischen beide Rohre (8 und 9) vorgesehen sind.

10

15

19) Vorrichtung nach einem der Ansprüche 16 bis 18, dadurch gekennzeichnet, daß der Rohrdurchmesser längs des Reaktors unterschiedlich ist.

20) Vorrichtung nach Anspruch 19, dadurch gekennzeichnet, daß der Rohrdurchmesser in Fließrichtung des Altöls zunimmt.

20

25

30

35

40

45

50

55

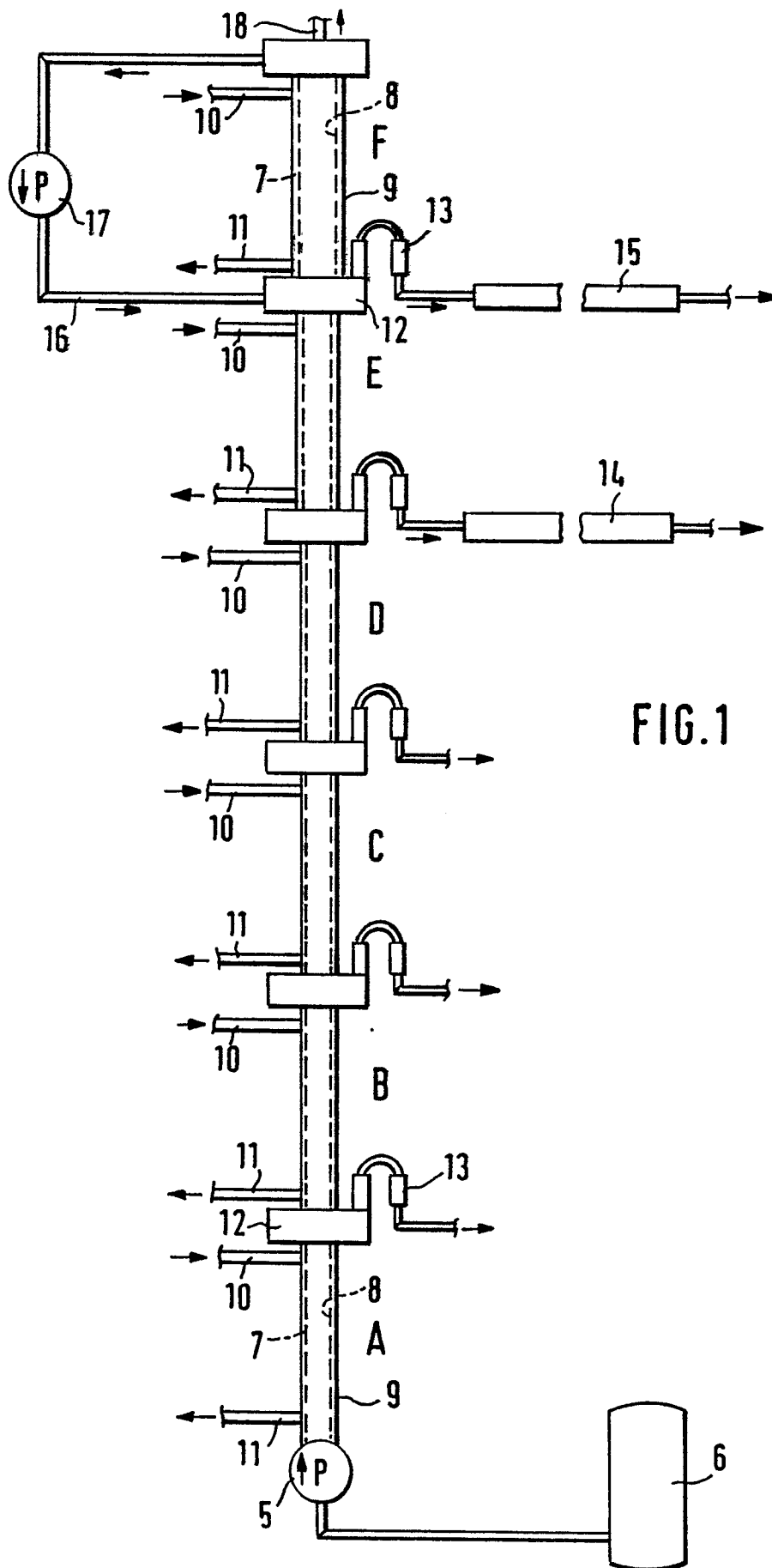


FIG.1

