

19



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

11

Veröffentlichungsnummer:

**0 270 813
A1**

12

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

21

Anmeldenummer: 87115860.6

51

Int. Cl.⁴: **C10M 175/00**

22

Anmeldetag: 29.10.87

30

Priorität: 03.11.86 DE 3637255

43

Veröffentlichungstag der Anmeldung:
15.06.88 Patentblatt 88/24

84

Benannte Vertragsstaaten:
DE FR GB IT SE

71

Anmelder: **METALLGESELLSCHAFT AG**
Reuterweg 14 Postfach 3724
D-6000 Frankfurt/M.1(DE)

72

Erfinder: **Albrecht, Johannes, Dr.**
Kudlich Siedlung 1
D-6362 Wöllstadt(DE)
Erfinder: **Reimert, Rainer, Dr.**
Unter der Hambach 15
D-6270 Idstein/Ts.(DE)
Erfinder: **Wilhelm, Joachim, Dr.**
Rosenstrasse 47
D-6636 Hülzweiler(DE)

54

Verfahren zum Aufarbeiten von Altöl.

(57) Das Altöl in Leitung (1) wird bei einem Druck von 50 bis 250 bar mit wasserstoffreichem Gas (7) versetzt und auf eine Temperatur von 350 bis 500°C erhitzt. In einer Abscheidezone (12) trennt man Feststoffe (13) ab und entfernt sie als Schlamm und zieht eine verdampfte, ölleiche Phase (14) aus der Abscheidezone ab. Die ölleiche Phase wird bei Temperaturen von 300 bis 400°C katalytisch hydriert in Zone (16). Das hydrierte Produkt wird mit Ammoniak (8) versetzt und entgast und aus dem entgasten Produkt wird eine Ammoniumchlorid enthaltende wäßrige Phase (37) abgetrennt.

EP 0 270 813 A1

METALLGESELLSCHAFT AG
Reuterweg 14

31. Oktober 1986
WGN/MHT (3046P)

6000 Frankfurt/Main 1

Prov.Nr. 9467 L

Verfahren zum Aufarbeiten von Altöl

BESCHREIBUNG

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Aufarbeiten von Altöl. Bei diesem Altöl kann es sich z.B. um gebrauchtes Motorenöl, Getriebeöl, Schmieröl, Hydrauliköl, Transformatorenöl oder ähnliche Öle oder Mischungen dieser Öle handeln.

Altöl enthält verschiedenartige Verunreinigungen, die aus der vorausgegangenen Nutzung stammen, so enthält gebrauchtes Schmieröl diverse Additive und polychlorierte Diphenyle (PCB), die hochgiftig sind. Wenn man das Altöl zur Wiederverwendung aufarbeiten will, muß man die Verunreinigungen und insbesondere die Halogenide, darunter PCB, weitgehend entfernen.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, bei der Aufarbeitung von Altöl einerseits nicht destillierbare Verunreinigungen und andererseits auch halogen- und heteroatomhaltige Komponenten zu entfernen. Bei den nicht destillierbaren Verunreinigungen handelt es sich vor allem um hochsiedende Alterungsprodukte, Additive und Feststoffe im Altöl und bei den halogenhaltigen Komponenten insbesondere um PCB. Ziel des Verfahrens ist es auch, die zu entsorgenden Abfallmengen zu minimieren.

Erfindungsgemäß wird dies dadurch erreicht, daß man das Altöl bei einem Druck von 50 bis 250 bar mit wasserstoffreichem Gas versetzt, auf eine Temperatur von 350 bis 500°C erhitzt, in einer Abscheidezone Feststoffe abtrennt und als Schlamm entfernt, eine verdampfte, ölreiche Phase aus der Abscheidezone abzieht und bei Temperaturen von 300 bis 400°C katalytisch hydriert, das hydrierte Produkt mit Ammoniak versetzt und entgast und

aus dem entgasten Produkt eine Ammoniumchlorid enthaltende wäßrige Phase abtrennt.

Bei diesem Verfahren werden die unerwünschten hochsiedenden Komponenten in der Abscheidezone destillativ aus dem Altöl abgetrennt. Die Abscheidung erfolgt unter hohem Druck von 50 bis 250 bar bei Temperaturen von 350 bis 500°C unter hydrierenden Bedingungen. Die Handhabbarkeit des Rückstandes wird dadurch erheblich verbessert.

Die in der Abscheidezone entstehende ölreiche Dampfphase wird in der anschließenden katalytischen Hydrierung z.B. an einem Standard-Raffineriekatalysator auf der Basis Kobalt-Molybdän oder Nickel-Molybdän hydriert. Dabei werden Chlorverbindungen, auch PCB, zu HCl, Sauerstoff-Verbindungen zu H₂O, Stickstoff-Verbindungen zu NH₃ und Schwefel-Verbindungen zu H₂S weitgehend umgewandelt. Die Hydrierung erfolgt in der Gas- oder Rieselfase. Aus dem hydrierten Produkt werden die unerwünschten Komponenten durch Zusatz von Ammoniak als Ammoniumverbindungen ausgewaschen. Da dabei aus HCl Ammoniumchlorid entsteht, vermindert diese Neutralisierung die Korrosionsprobleme. Die bei der Hydrierung zwangsläufig anfallenden Hydriergase, z.B. CH₄, Äthan und Propan, können zur Unterfeuerung im Erhitzer, der der Abscheidezone vorgeschaltet ist, benutzt werden.

Eine Weiterbildung der Erfindung besteht darin, daß man das hydrierte Produkt nach Zugabe von Ammoniakwasser in einer ersten Entgasungsstufe bei einem Druck von 50 bis 250 bar und Temperaturen von 20 bis 60°C entgast, ein wasserstoffhaltiges Gas abzieht und mindestens teilweise dem Altöl zugibt, die ölhaltige Phase auf 1 bis 5 bar

entspannt und einer zweiten Entgasungsstufe aufgibt und aus der zweiten Entgasungsstufe bei Temperaturen von 20 bis 60°C ein C₁- bis C₄-Kohlenwasserstoffe enthaltendes Gas, ein ölreiches Produkt und eine Ammoniumchlorid enthaltende wäßrige Phase getrennt ableitet..

Beim Verfahren fällt in der Abscheidezone ein feststoffhaltiger Schlamm an, der zu entsorgen ist, aber auch noch weiter aufgearbeitet werden kann, z.B. durch Filtrieren oder Zentrifugieren, um Wertstoffe, etwa Nickel und Molybdän, wiederzugewinnen. Ferner entsteht ein mit Ammoniumsalzen und wasserlöslichen organischen Verbindungen verunreinigtes Prozeßwasser, das sich biologisch leicht reinigen läßt, weil toxische Chlor-Verbindungen fehlen.

Ausgestaltungen des Verfahrens werden mit Hilfe der Zeichnung erläutert.

Das aufzuarbeitende Altöl kommt aus der Leitung (1) und wird zunächst in einem mechanischen Filter (2) von groben Feststoffen befreit. Durch eine Pumpe (3) wird das Altöl auf 50 bis 250 bar komprimiert und gelangt in der Leitung (4) zunächst zu einem Wärmeaustauscher (5), in welchem eine erste Erhitzung des Altöls erfolgt. Dem Altöl in der Leitung (6) wird wasserstoffreiches Gas aus der Leitung (7) zugemischt, worauf die Temperatur des Gemisches im gefeuerten Erhitzer (10) auf 350 bis 500°C erhöht wird. Mit diesen Temperaturen gelangt das Altöl in der Leitung (11) zu einem Abscheider (12) an sich bekannter Bauart. Im Sumpf des Abscheiders sammelt sich der unverdampfte Anteil des Altöls in Form eines Schlammes, der Feststoffe, hochmolekulare

Verunreinigungen, Alterungsprodukte und Additive enthält. Dieser Schlamm wird in der Leitung (13) aus dem Verfahren entfernt und kann, falls gewünscht, einer weiteren Aufarbeitung zugeführt werden.

Eine ölreiche Dampfphase verläßt den Abscheider (12) durch die Leitung (14), wobei man ihr aus der Leitung (15) wasserstoffreiches Gas zumischt. Es bietet sich an, mit diesem Gas die Temperatur des Gemisches einzustellen, das man in der Leitung (14) in den Hydrierreaktor (16) leitet. Die Eintrittstemperaturen des Gemisches in den Reaktor (16) liegen im Bereich von 300 bis 400°C. Im Reaktor (16) erfolgt an einem an sich bekannten Hydrierkatalysator, der im Festbett angeordnet ist, die Hydrierung des Gemisches bevorzugt in der Gasphase oder auch in der Rieselphase. Als Hydrierkatalysator verwendet man üblicherweise einen Kobalt-Molybdän- oder Nickel-Molybdän-Katalysator.

Das hydrierte Produkt verläßt den Reaktor (16) in der Leitung (20), es enthält anstelle der Verunreinigungen des Gemisches in der Leitung (14) nunmehr HCl, NH_3 , H_2S , H_2O und weitere Hydrierprodukte. Das Produkt in der Leitung (20) gibt einen Teil seiner fühlbaren Wärme im Wärmeaustauscher (5) ab. In der Leitung (21) gibt man dem hydrierten Produkt Ammoniakwasser aus der Leitung (8) zu, und zwar in einer solchen Menge, daß das entstandene HCl neutralisiert wird. Das Gemisch strömt durch einen Kühler (22), den es mit Temperaturen von 20 bis 60°C in der Leitung (23) verläßt. Im Abscheider (25) erfolgt bei einem Druck, der nur wenig unter dem im Hydrierreaktor (16) herrschenden Druck liegt, eine erste Trennung von Kondensat und Gasphase. Das Gas, das in der Leitung (26) abzieht, enthält vor allem Wasserstoff. Der

größere Teil des Gases strömt in der Leitung (7) unter der Wirkung des Kompressors (28) zurück zur Altölaufarbeitung, wobei frischer Wasserstoff aus der Leitung (29) zugegeben wird. Ein Teil des von der Pumpe (28) geförderten wasserstoffhaltigen Gases wird in der Leitung (15) abgezweigt. Man kann einen Teil des Gases der Leitung (26) über das Entspannungsventil (30) leiten und in der Leitung (31) zum gefeuerten Erhitzer (10) führen, wo es als Brennstoff dient.

Das sich im Abscheider (25) sammelnde ölreiche Kondensat strömt in der Leitung (32) zu einem Entspannungsventil (33) und wird dort auf einen Druck von 1 bis 5 bar entspannt. Im anschließenden Abscheider (34) wird erneut Gas und Flüssigkeit getrennt. Dabei entsteht ein C_1 - bis C_4 -Kohlenwasserstoffe enthaltendes, brennbares Gas, das man in der Leitung (35) abführt und über die Leitung (31) ebenfalls als Brennstoff im Erhitzer (10) benutzt. Das Produkt des Verfahrens, die ölreiche Phase, zieht man durch die Leitung (36) aus dem Abscheider (34) ab, Abwasser entfernt man durch die Leitung (37). Das Abwasser enthält Ammoniumverbindungen und kann, da es nicht toxisch ist, einer biologischen Reinigung unterzogen werden.

Wo Wasserstoff nicht zur Verfügung steht, gibt man dem Altöl durch die gestrichelt eingezeichnete Leitung (9) Methanol zu, das im Verfahren zu H_2 und CO gespalten wird. Dadurch erzeugt man sich das wasserstoffreiche Hydriergas und verzichtet auf die Wasserstoffzufuhr durch die Leitung (29). Die Spaltung des Methanols erfolgt im Erhitzer (10) durch thermische Zersetzung und auch unter den Bedingungen, die im Abscheider (12) und im Hydrierreaktor (16) herrschen.

BEISPIEL 1

In einer Versuchsanlage im Labormaßstab wird gebrauchtes Motorenöl mit einem Gesamtchlorgehalt von 0,5 Gew. % aufgearbeitet. Pro Stunde werden 1,5 kg des Altöls auf 140 bar komprimiert und mit 3,5 Nm³/h an wasserstoffreichem Gas mit einem H₂-Gehalt von 98 % vermischt. Die Mischung wird auf 445°C erhitzt und dem Heißabscheider (12) zugeleitet, in welchem bei einer Temperatur von etwa 440°C eine Auftrennung in eine Flüssigphase und eine Gasphase erfolgt. Die im Sumpf des Abscheiders anfallende Flüssigphase, im Mittel 180 bis 200 g/h, ist ein schwarzer, pastöser, teerähnlicher Rückstand, der die im Altöl enthaltenen Feststoffe enthält.

Die Gasphase wird am Kopf des Heißabscheiders (12) abgezogen und auf 380°C gekühlt. Mit dieser Temperatur wird sie dem Hydrierreaktor (16) aufgegeben, der 1,2 kg eines Kobalt-Molybdän-Raffineriekatalysators als Festbett enthält. Der handelsübliche Katalysator besteht aus Strangpreßlingen mit 3 mm Durchmesser. Das Produkt durchströmt das Katalysatorbett von oben nach unten, wobei die Temperatur von 380°C auf 384°C ansteigt. Dem hydrierten Produkt wird durch eine Dosierpumpe pro Stunde 300 g eines 2-%igen Ammoniakwassers zugegeben. In einem Kühler wird das Gemisch auf Raumtemperatur abgekühlt und auf Normaldruck entspannt. Dabei fällt ein wasserstoffreiches Gas an, das noch C₁- bis C₄-Kohlenwasserstoffe in einer Menge von 8,5 l/h enthält. Das Flüssigprodukt besteht aus einer praktisch chlorfreien, gelblich-klaaren Ölphase, welche im Mittel in einer Menge von 1,3 kg/h erhalten wird, daneben entsteht eine wäßrige Phase, deren Menge etwa der zugegebenen Menge an Ammoniakwasser entspricht und die etwa 5 Gew. % Ammoniumchlorid enthält.

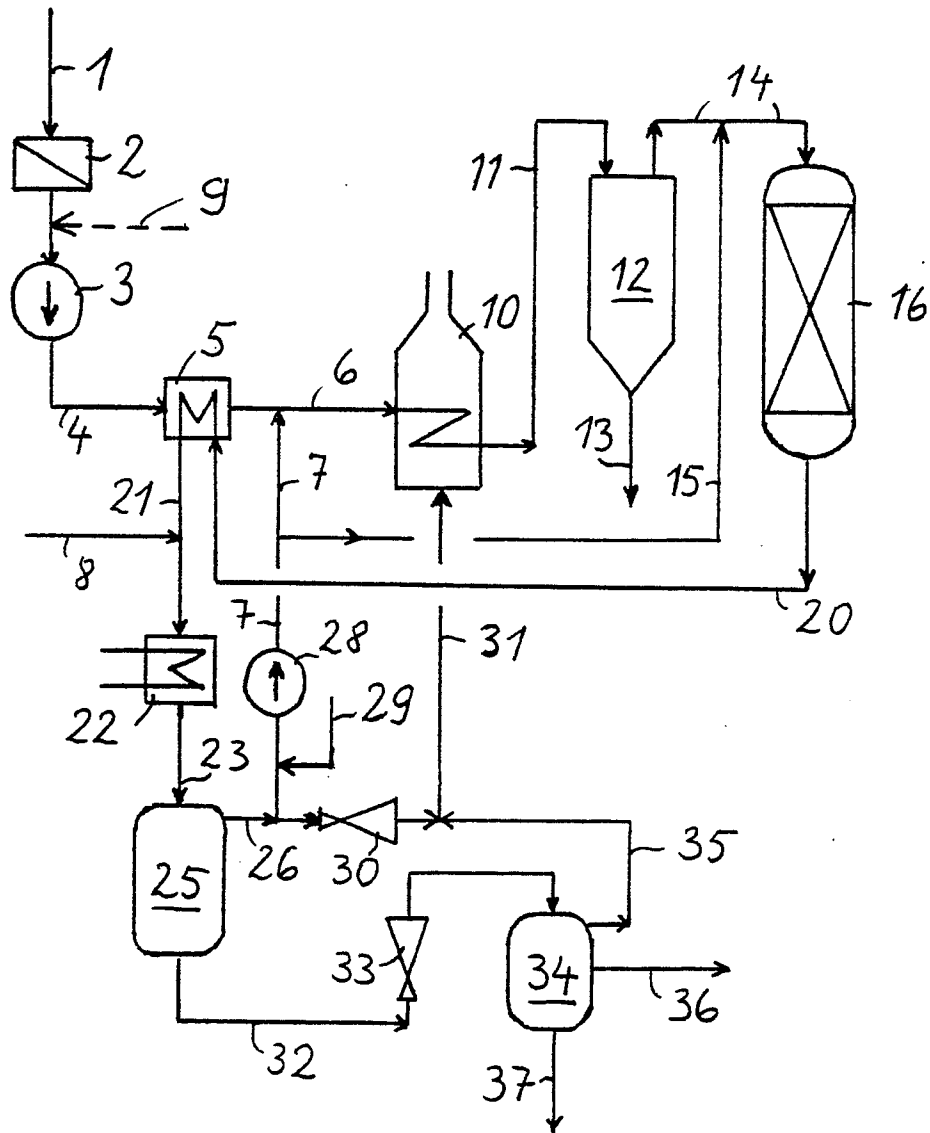
BEISPIEL 2

Der Anlage des Beispiels 1 wird eine Mischung aus gebrauchtem Motorenöl und Methanol mit einem Methanolgehalt von 5 Gew.% in einer Menge von 1,5 kg/h zugeführt. Der Gesamtchlorgehalt der Mischung beträgt 0,5 Gew.%. Die Mischung wird auf 240 bar komprimiert und pro Stunde mit 800 Nl wasserstoffhaltigem Gas, das im Verfahren erzeugt wird, vermischt. Das Gas ist eine Mischung aus H_2 und CO mit 33 Vol.% CO. Die weitere Behandlung der Mischung erfolgt wie im Beispiel 1. Als Produkte fallen im Mittel pro Stunde 1,2 kg eines weitgehend chlorfreien Öles und 980 Nl Gas an, das im wesentlichen aus H_2 und CO im Verhältnis 2:1 besteht und einen Anteil von C_1 - bis C_4 -Kohlenwasserstoffen von etwa 1 bis 2 Vol.% enthält. Der größte Teil des Gases wird der komprimierten Motorenöl-Methanol-Mischung zugegeben. Im Heißabscheider (12) fallen pro Stunde 200 g eines pastösen Rückstandes an, der bei Temperaturen von mindestens 250°C fließfähig ist. Methanol wird in den Produkten nicht nachgewiesen, was bedeutet, daß es im Prozeß vollständig zu CO und H_2 gespalten wird.

PATENTANSPRÜCHE

1. Verfahren zum Aufarbeiten von Altöl, dadurch gekennzeichnet, daß man das Altöl bei einem Druck von 50 bis 250 bar mit wasserstoffreichem Gas versetzt, auf eine Temperatur von 350 bis 500°C erhitzt, in einer Abscheidezone Feststoffe abtrennt und als Schlamm entfernt, eine verdampfte, ölreiche Phase aus der Abscheidezone abzieht und bei Temperaturen von 300 bis 400°C katalytisch hydriert, das hydrierte Produkt mit Ammoniak versetzt und entgast und aus dem entgasten Produkt eine Ammoniumchlorid enthaltende wäßrige Phase abtrennt.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man das hydrierte Produkt nach Zugabe von Ammoniak in einer ersten Entgasungsstufe bei einem Druck von 50 bis 250 bar und Temperaturen von 20 bis 60°C entgast, ein wasserstoffhaltiges Gas abzieht und mindestens teilweise dem Altöl zugibt, die ölhaltige Phase auf 1 bis 5 bar entspannt und einer zweiten Entgasungsstufe aufgibt und aus der zweiten Entgasungsstufe bei Temperaturen von 20 bis 60°C ein C_1 - bis C_4 -Kohlenwasserstoffe enthaltendes Gas, ein ölreiches Produkt und eine Ammoniumchlorid enthaltende wäßrige Phase getrennt ableitet.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß man dem Altöl Methanol zugibt.

4. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß man das wasserstoffhaltige Gas aus der ersten Entgasungsstufe teilweise dem Altöl vor der Erhitzung und teilweise der verdampften ölreichen Phase vor der katalytischen Hydrierung zugibt.
5. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß man das C_1 - bis C_4 -Kohlenwasserstoffe enthaltende Gas aus der zweiten Entspannungsstufe als Brennstoff zum Erhitzen des Altöls verwendet.





Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 87 11 5860

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.4)
A	EP-A-0 077 564 (PILLIPS PETROLEUM) * Ansprüche 1,2,4 * ----	1	C 10 M 175/00
A	GB-A- 856 764 (BP) * Ansprüche 1,2 * ----	1	
A	US-A-4 387 018 (COOK et al.) * Ansprüche 1,2,5 * -----	1,3	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.4)
			C 10 M
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 09-02-1988	Prüfer DE HERDT O.C.E.
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE			
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	