

19



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

11

Veröffentlichungsnummer:

**0 295 454
A2**

12

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

21

Anmeldenummer: 88108074.1

51

Int. Cl.⁴: C10B 53/00 , A62D 3/00

22

Anmeldetag: 20.05.88

30

Priorität: 13.06.87 DE 3719824

43

Veröffentlichungstag der Anmeldung:
21.12.88 Patentblatt 88/51

34

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

71

Anmelder: Felten & Guillaume
Energietechnik AG
Schanzenstrasse 24-30 Postfach 80 50 01
D-5000 Köln 80(DE)

72

Erfinder: Otromke, Henner, Dipl.-Ing.
Langestrasse 86
D-2890 Nordenham(DE)
Erfinder: Theerkorn, Uwe, Dipl.-Ing.
Mecklenburgstrasse 33
D-2890 Nordenham(DE)
Erfinder: Hedemann, Gerd
Marschenweg 10
D-2890 Nordenham(DE)
Erfinder: Meiners, Wolfgang, Dr. rer.nat.
Iffens-Butjadingen(DE)
Erfinder: Hartung, Lothar, Dipl.-Ing.
Heidestrasse 47
D-5202 Hennef-Stossdorf(DE)

54

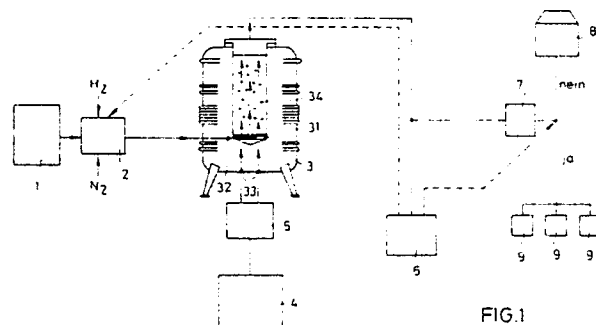
Verfahren und Vorrichtung zur gezielten Zerlegung (Cracken) organisch-chemischer Stoffe in der Produktion und zur umweltfreundlichen Aufbereitung der gecrackten Stoffe.

57

2.1 Bei der Verbrennung chlorierter organischer Verbindungen können neben den vergleichsweise hoch konzentrierten gas- und partikelförmigen Verbrennungsprodukten, wie z.B. Kohlenmonoxyd, Stickstoffmonoxyd, Schwefeldioxyd, Schwefeltrioxyd, Salzsäure, Fluorwasserstoff, Ruß- und Feststoffe, auch geringe Mengen polychlorierter Dibenzo-p-dioxine (PCDD) und Dibenzofurane (PCDF) entstehen. PCDD und PCDF stellen für die Umwelt eine erhebliche Belastung dar.

2.2 Die Erfindung zeigt Verfahren und Vorrichtungen auf, die organisch-chemische Stoffe unter definierten Bedingungen zerlegen können. Damit ist z.B. eine umweltfreundliche Aufbereitung giftiger Stoffe möglich. Dies geschieht in einer anaeroben Atmosphäre mit Hilfe eines Fluidbettes 3 bzw. eines Kolbenverdichters 11, in welchen z.B. PCDD und PCDF gecrackt werden.

2.3 Ein derartiges Verfahren mit der zugehörigen Vorrichtung kann überall vor Ort eingesetzt werden, wo für die Umwelt schädliche Stoffe der angegebenen Stoffgruppe entstehen



EP 0 295 454 A2

Verfahren und Vorrichtung zur gezielten Zerlegung (Cracken) organisch-chemischer Stoffe in der Produktion und zur umweltfreundlichen Aufbereitung der gecrackten Stoffe

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur gezielten Zerlegung (Cracken) organisch-chemischer Stoffe in der Produktion und zur umweltfreundlichen Aufbereitung der gecrackten Stoffe gemäß dem Oberbegriff des Anspruchs 1. Eine weitere Ausführungsart des Verfahrens ist in Anspruch 2 angegeben. Vorrichtungen zur Durchführung des Verfahrens sind in den Unteransprüchen gekennzeichnet.

Polychlordibenzodioxine (PCDD) und polychlorierte Dibenzofurane (PCDF) spielen hierbei eine besondere Rolle, und am Beispiel dieser Stoffgruppe soll die anstehende Problematik erläutert werden, wozu mehrere aktuelle Vorfälle Anlaß gegeben haben. PCDD und PCDF haben sich als äußerst ungeliebte Substanzen erwiesen. Es gibt eine weitgehende Übereinstimmung in Wissenschaft, Wirtschaft und Politik, diese Stoffe selbst nicht mehr zu handeln und auch ihre Entstehung zu verhindern. Solcher Vorsatz wird natürlich nur dann wirksam, wenn das Problem der "Altlasten" bewältigt werden kann. Das bedeutet, daß die bereits vorhandenen "Altlasten" oder deren Erzeuger, wie z. B. polychlorierte Biphenyle (PCB), vernichtet werden müssen. Dabei ist es finanziell sinnvoll, die Altlasten PCDD und PCDF zu beseitigen, als sie zu verwalten und zu betreuen.

PCDD und PCDF entstehen als Spurenprodukte bei der chemischen Synthese von Chlorkohlenwasserstoffen, vor allem bei der Synthese von höher chlorierten aromatischen Kohlenwasserstoffen, und sie können auch entstehen, wenn aromatische Chlorkohlenwasserstoffe bei chemischen Synthesen als Zwischenprodukte eingesetzt werden.

Bevorzugte Reaktionsbedingungen zur Bildung von PCDD und PCDF sind hohe Temperaturen und alkalisches Medium.

Weiter können PCDD und PCDF auch bei Verbrennungsprozessen aller Art entstehen, wenn organische Chlorverbindungen gegenwärtig sind. Ein bekanntes Beispiel sind die Müllverbrennungsanlagen. Aber auch beim Verbrennen von Holz und von Treibstoffen muß mit der Bildung von PCDD und PCDF in geringen Mengen gerechnet werden.

Die Bildung von größeren Mengen von PCDF wurde in mehreren Fällen bei Schmelzbränden von Transformatoren, welche mit PCB gefüllt waren, berichtet.

Durch eine Reihe von Unfällen in den vergangenen 40 Jahren gelangten PCDD und PCDF in die Umwelt. Der bekannteste dieser Unfälle war 1976 in Seveso, Italien, als bei der Herstellung von 2,4,5-Trichlorphenol ca. 2,5 kg 2,3,7,8-TCDD in die Um-

welt gelangten.

Die Gruppe der PCDD und PCDF ist heute als vorwiegend anthropogene Umweltkontamination praktisch ubiquitär in der Natur nachweisbar. Die Identifizierung und besonders die Quantifizierung dieser durch eine große Anzahl von Isomeren gekennzeichneten Substanzklasse - in der Öffentlichkeit häufig vereinfachend als "Dioxine" bezeichnet - wurde erst durch die moderne instrumentelle Analytik möglich.

Die Hauptforderung bei der Beseitigung von PCDD- und PCDF-haltigen Abfällen ist die Entfernung dieses Materials aus dem Kreislauf der Natur. Dabei sind jedoch besonders die Gegebenheiten der jeweiligen geltenden Gesetze zu beachten. Der Beurteilungsmaßstab, welcher Beseitigungspfad eingeschlagen werden muß, ist zum einen der Gehalt an den Schadstoffen PCDD und PCDF in den Abfällen, zum anderen das Niveau der Beseitigungsanlagen.

Die bisherigen Methoden einer umweltgerechten Beseitigung von PCDF-haltigen Abfällen, wie Deponierung, Verbrennung, oder chemisch-physikalische Behandlung erwiesen sich als sehr problematisch.

Der Erfindung liegt daher die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zu finden, das es ermöglicht, eine umweltfreundliche Beseitigung von PCDD- und PCDF-haltigen Abfällen durchzuführen und eine Vorrichtung zur Anwendung dieses Verfahrens zu schaffen.

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß durch das mit den kennzeichnenden Merkmalen des Anspruchs 1 umrissene Verfahren bzw. eine in den Unteransprüchen angegebene Vorrichtung gelöst.

Eine weitere Ausführungsform des Verfahrens ist in Anspruch 2 angegeben, wozu eine Vorrichtung in Unteransprüchen angegeben ist.

Der wesentliche Vorteil der in den Ansprüchen 1 und 2 beschriebenen Verfahren liegt in der Behandlung organisch-chemischer Stoffe unter definierten reduktiven Bedingungen bei gleichzeitiger sehr konstanter Temperatur über das gesamte Reaktionsschema. Dadurch ist z.B. die Möglichkeit geschaffen, PCDD und PCDF-haltige Abfälle in einer anaeroben Atmosphäre zu beseitigen. Durch einen hohen Wasserstoffanteil wird ein starkes Reduktionspotential aufgebaut. Die Reaktionstemperatur kann auch für längere Zeitdauer sehr exakt auf besser als $\pm 2^\circ\text{C}$ konstant gehalten werden. Anlagentechnische und chemische Parameter sind dabei so gewählt, daß z.B. die Bildung bzw. die Zerstörung von PCDD und PCDF nicht nur kinetisch, sondern auch über die vorhandenen Reaktions-

spartner beeinflusst wird.

Vorteilhafte Bestandteile einer Vorrichtung, die nach dem Verfahren nach Anspruch 1 arbeitet, sind in den Ansprüchen 12 und 13 gekennzeichnet, während vorteilhafte Bestandteile einer Vorrichtung, die nach Anspruch 2 arbeitet, in den Ansprüchen 18 und 19 beschrieben ist.

Die Besonderheit liegt darin, daß bei den Vorrichtungen die Temperatur über das gesamte Reaktionsvolumen homogen und konstant eingestellt werden kann. Darüber hinaus kann die Gasatmosphäre für den Reaktionsraum gezielt ausgewählt werden. Speziell im Fluidbett haben die Feststoffkügelchen mehrere Funktionen:

1. Nach der Benetzung der aufgeheizten Kügelchen wird die Wärmeenergie schlagartig auf die behandelnden Stoffe übertragen.

2. Kügelchen transportieren die zu behandelnden Stoffe durch das Fluidbett hindurch und erhalten den Kontakt mit frischem Reaktionsgas.

3. Durch das Niederdruckfluidisieren ist die Verweilzeit besonders lang.

4. Der dünne Film der zu behandelnden Stoffe zeigt an der Oberfläche der Feststoffkügelchen eine besondere Reaktionsbereitschaft.

Ausführungsbeispiele der Erfindung sind in Zeichnungen dargestellt und werden im folgenden näher erläutert. Es zeigen

Fig. 1 eine Vorrichtung mit einem Fluidbett

Fig. 2 eine weitere Vorrichtung mit einem Kolbenverdichter

Nach Fig. 1 und 2 dient der erste Teil der Vorrichtung zur Erzeugung einer anaeroben Atmosphäre. Hierzu wird ein Fluidgemisch aus Stickstoff, Wasserstoff und Restgasen in einer Gasspaltanlage 1 aufbereitet. Das so aufbereitete Fluidgemisch wird in einer der Gasspaltanlage 1 nachgeschalteten Feinregelungsstufe 2 mit Hilfe von Wasserstoff und/oder Stickstoff weiter veredelt, wobei eine Stellgröße aus einer rechnergesteuerten Gasanalyseanlage 6 die Feinregelung beeinflusst.

Nach Fig. 1 wird das Fluidgemisch vorgewärmt und tritt durch Gaseinlaßdüsen 32 unterhalb einer Düsenplatte 31 in ein Fluidbett 3 ein. In dem Fluidbett befinden sich feste Stoffe in definierter Kugelgröße, hier Aluminiumoxydkügelchen 34. Unterhalb des Fluidbetts befindet sich ein Behälter 4 für die zu behandelnden organisch-chemischen Stoffe, die über eine Einspritzpumpe 5 durch Einspritzdüsen 33 in das Fluidbett 3 eingespritzt werden. Durch ständiges Wirbeln der Fluidmasse wird ein stets aufbereitetes Fluidgemisch an den Oberflächen der Aluminiumoxydkügelchen 34 vorbeigeführt. Hierbei werden andere Elemente wie Chlor und eventuell vorhandener Sauerstoff vom Wasserstoff des Fluidgemisches gebunden. Die gecrackten niedermolekularen Stoffe werden entsprechend der Strömungsgeschwindigkeit des Fluidgemisches

aus dem Fluidbett 3 herausgetragen und abgesaugt, bzw. ausgeblasen.

Nach Fig. 2 kann das Fluidgemisch auch über einen Lader 10 einem Kolbenverdichter 11 zugeführt werden. Der Lader hat die Aufgabe, das Fluidgemisch von einem niederen Anfangsdruck auf einen höheren Enddruck zu verdichten und zu fördern. Der Kolbenverdichter besteht aus einer zylindrischen Verdichtungskammer 12 als Arbeitsraum mit einem geradlinig hin- und herbewegten Kolben. Die zu behandelnden organisch-chemischen Stoffe in flüssiger Form befinden sich zunächst in einem Behälter 4, aus dem sie mittels einer Einspritzpumpe 5 in den Kolbenverdichter eingespritzt werden. Das Fluidgemisch gelangt vom Lader 10 über Einlaßventile 14 in den Kolbenverdichter 11. Über Auslaßventile 15 verläßt das aus dem Fluidgemisch und den Crackprodukten bestehende Gemisch den Kolbenverdichter 11, wobei es zuvor einen Katalysator 16 passiert.

Nach Fig. 1 und 2 wird das aus dem Fluidgemisch und den Crackprodukten bestehende Gemisch anschließend im Gasanalyseanlage 6 analysiert. Dieses System besteht aus einem Gaschromatographen und anderen Analysensystemen, von denen aus Stellgrößen an die Feinregelungsstufe 2 übermittelt werden. Eine anschließende Filterung des aus Fluidgemisch und Crackprodukten bestehenden Gemisches in einer Waschanlage 7 hat zur Folge, daß die in dem Gemisch enthaltene Salzsäure herausgewaschen wird. Danach wird entschieden, ob der Rest durch Recyclingsmaßnahmen zu neuen Stoffen 9 zurückgewaschen oder einer thermischen Nachverbrennung 8 zugeführt wird. Auch in diesem Fall können Stellgrößen des Gasanalyseanlage 6 den Prozeßablauf im Endstadium beeinflussen. Nach Fig. 2 wird der Lader durch Stellgrößen des Gasanalyseanlage 6 beeinflusst.

Ansprüche

1. Verfahren zur gezielten Zerlegung (Cracken) organisch-chemischer Stoffe in der Produktion und zur umweltfreundlichen Aufbereitung der gecrackten Stoffe, die in einer Crackanlage nach dem Fluidbettverfahren in neue Verbindungen überführt werden, dadurch gekennzeichnet, daß

1.1 ein anaerobes, vorgewärmtes Fluidgemisch aus Stickstoff, Wasserstoff und Restgasen erzeugt wird,

1.2 vorgewärmte Stoffe in definierter Kugelgröße (Feststoffe 34) in dem Fluidbett (3) fluidisiert werden,

1.3 das Fluidgemisch in das Fluidbett (3) eingeblasen wird,

1.4 die aufzubereitenden Stoffe, wie Halogenkohlenwasserstoffe in das Fluidbett (3) eingespritzt werden, wo sie die Oberflächen der Feststoffe (34) benetzen und gleichzeitig

1.5 durch immerwährendes Wirbeln der Fluidmasse ein ständig aufbereitetes Fluidgemisch an den Oberflächen der Feststoffe (34) vorbeigeführt wird, wobei andere Elemente, wie z.B. Chlor und eventuell vorhandener Sauerstoff vom Wasserstoff des Fluidgemisches gebunden werden

1.6 die gecrackten niedermolekularen Stoffe entsprechend der Strömungsgeschwindigkeit des Fluidgemisches aus dem Fluidbett (3) herausgetragen und abgesaugt werden,

1.7 das aus dem Fluidgemisch und den Crackprodukten bestehende Gemisch analysiert wird,

1.8 dieses Gemisch derart gefiltert wird, daß Reaktionsprodukte, wie z.B. Salzsäure absorbiert zurückgewonnen werden oder einer thermischen Nachverbrennung (8) zugeführt werden.

2. Verfahren zur gezielten Zerlegung (Cracken) organisch-chemischer Stoffe in der Produktion und zur umweltfreundlichen Aufbereitung der gecrackten Stoffe, die in einer Crackanlage in neue Verbindungen überführt werden, dadurch gekennzeichnet, daß

2.1 ein anaerobes, vorgewärmtes Fluidgemisch erzeugt wird,

2.2 das Fluidgemisch durch Einlaßventile (14) eines Kolbenverdichters (11) angesaugt wird,

2.3 in das verdichtete Fluidgemisch mit einer Temperatur von 350 °C bis 550 °C die zu behandelnden organisch-chemischen Stoffe, gegebenenfalls in Lösung, eingespritzt werden,

2.4 durch Regulierung des Ansaugdrucks, der Ansaugtemperatur, der Kolbengeschwindigkeit und der Vorwärmung der zu behandelnden organisch-chemischen Stoffe die Temperatur über den gesamten Volumenbereich auf einen definierten konstanten Wert gehalten wird,

2.5 die Reaktion durch anwesende Hilfsstoffe in der Verdichtungskammer (12) des Kolbenverdichters (11) gesteuert wird,

2.6 das Gemisch aus den Crackprodukten und dem Fluidgemisch nach Austritt aus der Verdichtungskammer (12) durch einen Katalysator (16) geführt wird und

2.7 durch öffnen der Auslaßventile (15) durch ein Rohr abgesaugt wird, wobei

2.8 dieses Gemisch anschließend analysiert wird und

2.9 derart gefiltert wird, daß Reaktionsprodukte, wie z.B. Salzsäure, absorbiert werden, wobei der Rest durch Recyclingsmaßnahmen zurückgewonnen oder einer thermischen Nachverbrennung (8) zugeführt wird.

3. Verfahren nach den Ansprüchen 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß das anaerobe Fluidgemisch durch Teilverbrennung von Erdgas oder Propan mit atmosphärischer Luft und anschließender Entfernung von unerwünschten Verbrennungsgasen erzeugt wird.

4. Verfahren nach den Ansprüchen 1-3, dadurch gekennzeichnet, daß das anaerobe Fluidgemisch aus Stickstoff mit 4 bis 12%igem Wasserstoff und 0,1%igem Restgas besteht.

5. Verfahren nach den Ansprüchen 1,3 und 4, dadurch gekennzeichnet, daß das anaerobe Fluidgemisch durch eine am Boden des Fluidbetts (3) befindliche Düsenplatte (31) eingeblasen wird, wobei je nach Einblasdruck die Abstände der Bestandteile der Feststoffe (34) vergrößert oder verkleinert werden.

6. Verfahren nach den Ansprüchen 1,2, dadurch gekennzeichnet, daß die Zuführung der zu behandelnden organisch-chemischen Stoffe kontinuierlich oder diskontinuierlich erfolgt

7. Verfahren nach den Ansprüchen 1-6, dadurch gekennzeichnet, daß kontinuierlich Proben des Gemisches aus den Crackprodukten und des Fluidgemisches oberhalb des Fluidbades entnommen werden, die mit Hilfe vorher geeicher Substanzen in einem Gaschromatographen analysiert werden.

8. Verfahren nach den Ansprüchen 1-7, dadurch gekennzeichnet, daß mit Hilfe eines Gasanalysesystems (6) und eines Rechenprogramms Stellgrößen, wie Zusammensetzung des Fluidgemisches, Temperatur, Strömungsgeschwindigkeit gemessen und ermittelt werden, und daß die Stellgrößen in Form von Signalen an Stellglieder weitergegeben werden.

9. Verfahren nach den Ansprüchen 1-8, dadurch gekennzeichnet, daß die Stellgrößen zur Feinregelung aller Anlagenkomponenten verwendet werden.

10. Verfahren nach den Ansprüchen 1-9, dadurch gekennzeichnet, daß die Proben bei Vorhandensein von kritischen Stoffen (z.B. Dioxin) der thermischen Nachverbrennung (8) zugeführt werden, wobei die Temperatur der Nachverbrennung kurzzeitig auf 1000 °C erhöht wird.

11. Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens nach den Ansprüchen 1-10, dadurch gekennzeichnet, daß die Gasaufbereitung zur Erzeugung des anaeroben Fluidgemisches in einer Gasspaltanlage (1) durchgeführt wird, der eine Feinregelungsstufe (2) für die Zufuhr von Wasser- und / oder Stickstoff sowie von Stellgrößen aus dem Gasanalysesystem (6) nachgeschaltet ist.

12. Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Crackanlage aus einem Fluidbett (3) besteht, unter dessen Düsenplatte (31) sich neben

Gaseinlaßdüsen (32) für das Fluidgemisch Einspritzdüsen (33) für die zu behandelnden organisch-chemischen Stoffe befinden.

13. Vorrichtung nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, daß eine Einspritzpumpe (5) für die zubehandelnden organisch-chemischen Stoffe eingesetzt ist.

14. Vorrichtung nach den Ansprüchen 11-13, dadurch gekennzeichnet, daß das Gasanalyssystem(6) mit einer Regelung für die Stellgrößen versehen ist.

15. Vorrichtung nach den Ansprüchen 11-14, dadurch gekennzeichnet, daß die gesamte Anlage stationär ausgebildet ist.

16. Vorrichtung nach den Ansprüchen 11-14, dadurch gekennzeichnet, daß die gesamte Anlage in mobilen Einheiten untergebracht ist.

17. Vorrichtung nach Anspruch 16, dadurch gekennzeichnet, daß die Anlage in Containern angeordnet ist, wobei jeweils ein Container für die Gasaufbereitung, den Crackvorgang, und für ein Labor einschließlich der Regelung und Fernüberwachung vorgesehen ist.

18. Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens nach den Ansprüchen 2 bis 4 und 6 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß der Kolbenverdichter (11) eine Verdichtungskammer (12) besitzt, in welcher sich ein Kolben geradlinig hin - und herbewegt und daß die Verdichtungskammer Gaseinlaßdüsen (13) für das Fluidgemisch, Einlaßventile (14) für die zu behandelnden organisch-chemischen Stoffe und Auslaßventile (15) hierfür aufweist.

19. Vorrichtung nach Anspruch 18, dadurch gekennzeichnet, daß in dem Kolbenverdichter (11) ein Katalysator (16) eingesetzt ist

40

45

50

55

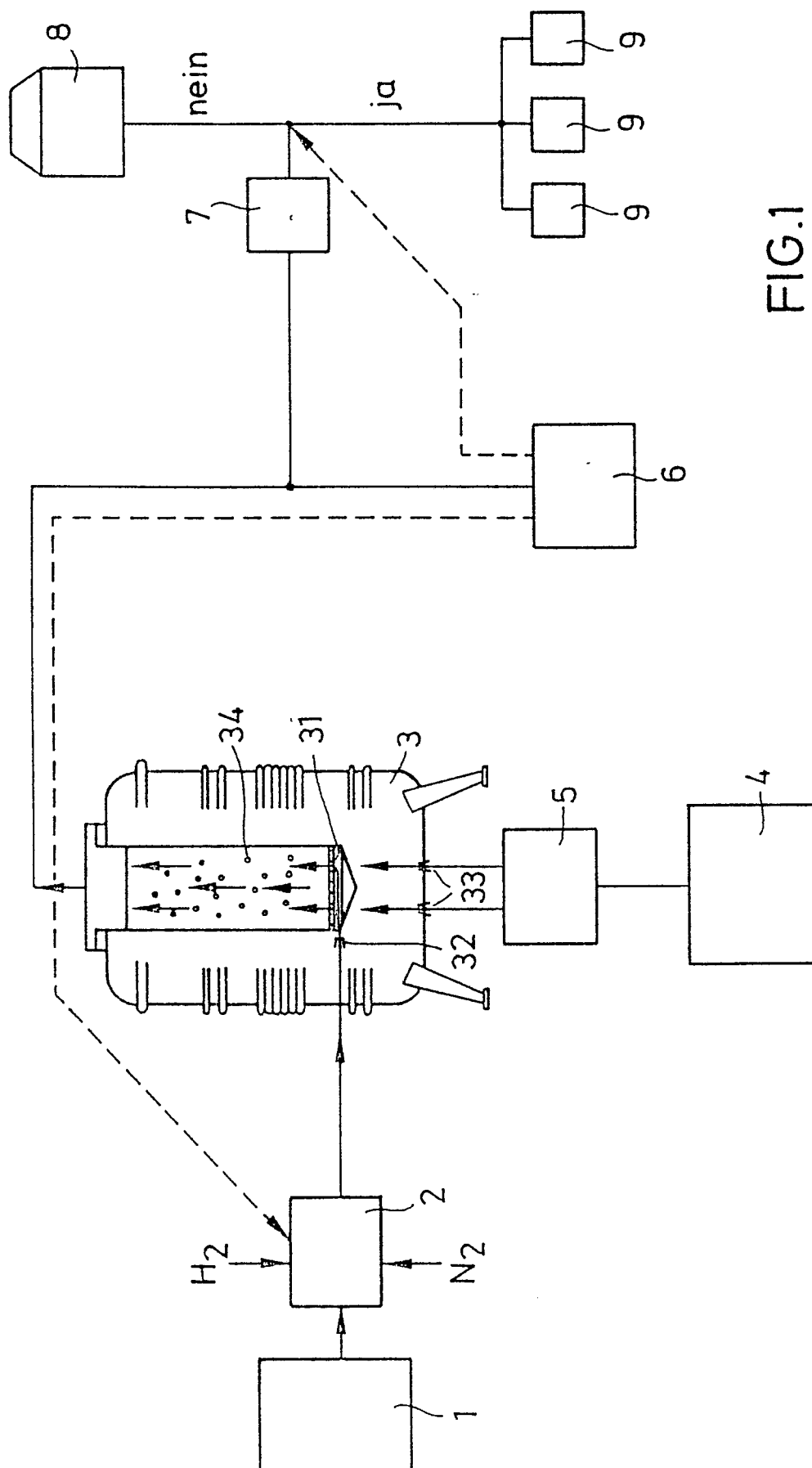


FIG.1

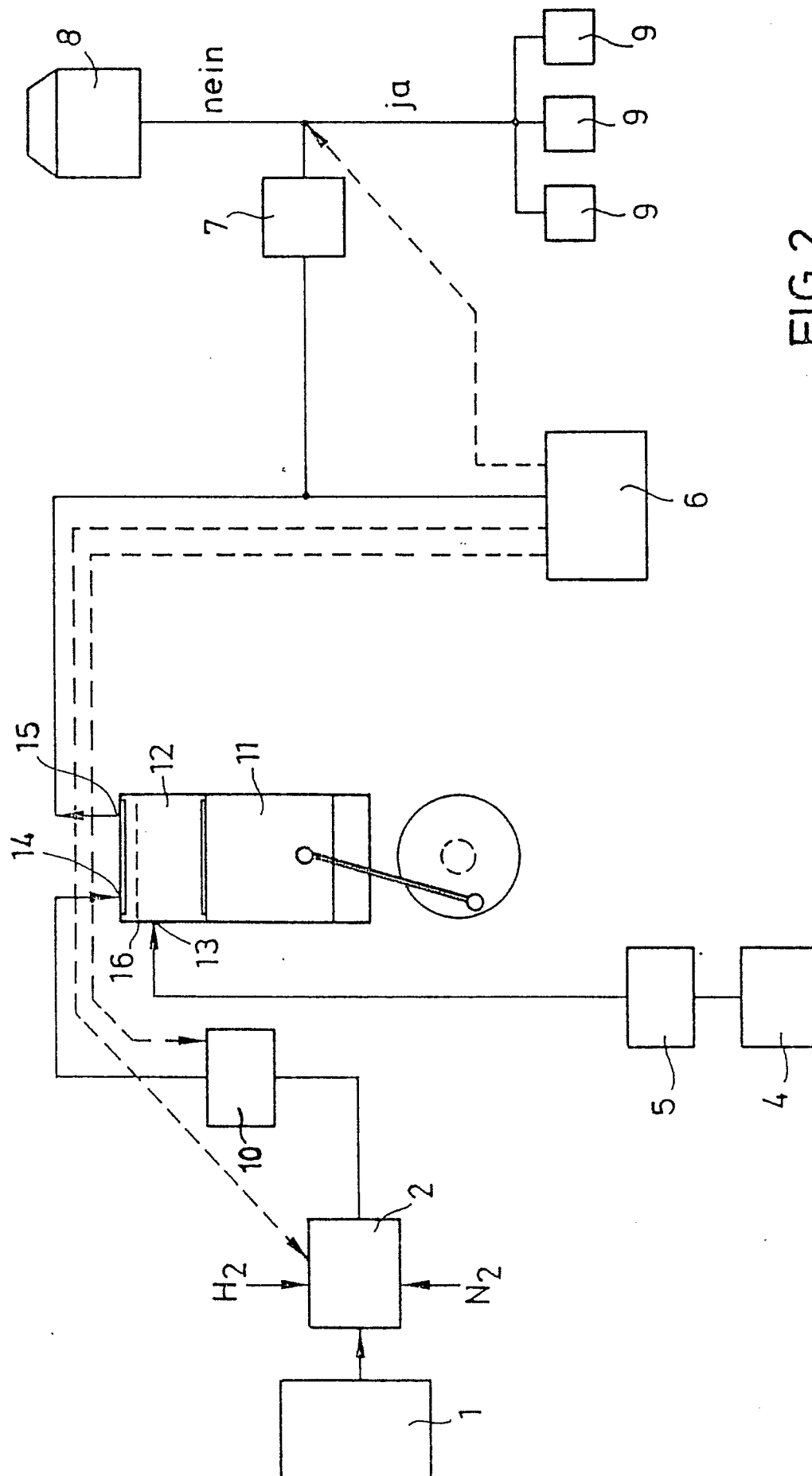


FIG. 2