



⑫

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

④⑤ Veröffentlichungstag der Patentschrift :
12.06.91 Patentblatt 91/24

⑤① Int. Cl.⁵ : **C10G 9/32**

②① Anmeldenummer : **88113623.8**

②② Anmeldetag : **20.08.88**

⑤④ Verfahren zum pyrolytischen Verwerten von Destillations-rückstand.

③⑩ Priorität : **29.08.87 DE 3728871**

④③ Veröffentlichungstag der Anmeldung :
08.03.89 Patentblatt 89/10

④⑤ Bekanntmachung des Hinweises auf die
Patenterteilung :
12.06.91 Patentblatt 91/24

⑥④ Benannte Vertragsstaaten :
AT BE CH DE GB IT LI NL SE

⑤⑥ Entgegenhaltungen :
**CHEMISCHE RUNDSCHAU, Nr. 21, 39. Jahr-
gang, 23.05.86, Solothurn, " Aufbereitung von
Altöl; Reinigen mit metallischem Natrium."
Seite 184**

⑦③ Patentinhaber : **Asea Brown Boveri
Aktiengesellschaft
Kallstadter Strasse 1
W-6800 Mannheim-Käfertal (DE)**

⑦② Erfinder : **Kaminsky, Walter, Prof. Dr.
Buschweg 52
W-2080 Pinnberg-Waldenau (DE)**
Erfinder : **Steffensen, Uwe
Anita-Ree-Strasse 6
W-2050 Hamburg 80 (DE)**

⑦④ Vertreter : **Rupprecht, Klaus, Dipl.-Ing. et al
c/o Asea Brown Boveri Aktiengesellschaft
Zentralbereich Patente Postfach 100351
W-6800 Mannheim 1 (DE)**

EP 0 305 847 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).

Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum pyrolytischen Verwerten von Destillationsrückstand, der bei der thermischen Aufarbeitung von Altöl und/oder Abfallöl anfällt.

5 Aus dem internen Stand der Technik ist es bekannt, zur Verwertung von Altölen oder Abfallölen diese einer chemischen Vorbehandlung zu unterwerfen und dann einer fraktionierten Destillation zuzuführen. Durch die chemische Vorbehandlung werden die im Altöl vorhandenen Schadstoffe gebunden, durch die fraktionierte Destillation werden wertvolle, verwertbare Öle gewonnen. Die bei der Destillation anfallenden Rückstände, die bei Umgebungstemperatur zähflüssig oder halbfest bis fest sind, werden pyrolytisch zersetzt. Das hierbei
10 gewonnene Pyrolysegas wird vorzugsweise als Heizgas für die fraktionierte Destillation eingesetzt, die entstandenen Pyrolyseöle werden weiterverarbeitet oder zusammen mit dem Altöl der fraktionierten Destillation zugeführt.

Ausgehend von diesem Stand der Technik liegt der Erfindung die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren der eingangs genannten Art anzugeben, mit dem die anfallenden Destillationsrückstände auf einfache und kostengünstige Weise verarbeitet werden können. Darüberhinaus soll das Verfahren störungsfrei und an die Konsistenz der Destillationsrückstände leicht anpaßbar sein.

Die Lösung dieser Aufgabe besteht nun darin, daß der Destillationsrückstand in fließfähigem Zustand, jedoch höchstens mit einer Grenztemperatur, die unterhalb der Verkokungstemperatur des Destillationsrückstandes liegt und einen Sicherheitsabstand zur Verkokungstemperatur aufweist und unter Abschirmung gegen eine die Grenztemperatur übersteigende, weitere Erhitzung in einen Pyrolyse-Reaktor eingebracht und in einem auf 400 bis 900°C indirekt aufgeheizten Wirbelbett einer Pyrolyse unterworfen wird.

Es wird also der Destillationsrückstand zweckmäßig durch Erhitzen in gut fließfähigen und pumpfähigen Zustand versetzt, wobei insbesondere je nach Konsistenz und Zusammensetzung des Destillationsrückstands der Grad der Erhitzung gewählt wird. Der fließfähige Destillationsrückstand darf jedoch eine Temperatur nicht überschreiten, oberhalb welcher der Destillationsrückstand zur Verkokung neigt. Denn durch eine Verkokung wäre das Einbringen des Destillationsrückstands in den Pyrolyse-Reaktor sehr erschwert oder unmöglich. Um eine ungewollte Aufheizung des Destillationsrückstands auf die Verkokungstemperatur während des Transports von der Erwärmungsstelle zum Pyrolyse-Reaktor zu vermeiden, darf der Destillationsrückstand nur bis zu einer Grenztemperatur erhitzt werden, die einen Sicherheitsabstand zur Verkokungstemperatur aufweist.
25 Desweiteren wird der fließfähige Destillationsrückstand gegen ungewollte weitere Erhitzung abgeschirmt. Durch diese Maßnahmen ist eine störungsfreie Förderung des Destillationsrückstands in den Pyrolyse-Reaktor gewährleistet. Hier wird der fließfähige Destillationsrückstand in überraschender Weise schnell thermisch zersetzt, ohne daß das Wirbelbett durch Koksbildung verklebt.

Eine Verklebung wird dadurch verhindert, daß durch das Wirbelgas, das für die Bildung des Wirbelbettes erforderlich ist, der schlagartig verdampfte Destillationsrückstand mitgerissen wird, bevor es zu einer Verkokung und Verklebung des Wirbelbettes kommt. Das Wirbelbett wird zweckmäßig durch die Verwirbelung von feinkörnigem Wirbelmaterial, insbesondere Sand, Aluminiumoxid oder Koks gebildet.

Die Verkokungstemperatur des Destillationsrückstandes ist je nach seiner Zusammensetzung unterschiedlich, sie wird am besten durch Versuche ermittelt. Als Grenztemperatur des Destillationsrückstandes wird als Sicherheitsabstand eine Temperatur gewählt, die mindestens ungefähr 50°C kleiner ist als die Verkokungstemperatur des Destillationsrückstandes.
40

Dies gilt insbesondere für Verkokungstemperaturen über ungefähr 200°C. Liegt die Verkokungstemperatur unter ungefähr 200°C, so ist es oft zweckmäßig, den Sicherheitsabstand geringer zu wählen, vorzugsweise 10°C, um eine ausreichende Fließ- und Pumpfähigkeit des Destillationsrückstands zu erreichen.

45 Die Verkokungstemperatur des Destillationsrückstandes ist im allgemeinen abhängig vom Gehalt an vielkernigen aromatischen Kohlenwasserstoffverbindungen derart, daß bei Destillationsrückstand mit geringem Gehalt an diesen Kohlenwasserstoffverbindungen die Verkokungstemperatur höher ist als bei hohem Gehalt an polyaromatischen Kohlenwasserstoffverbindungen.

Der Destillationsrückstand von hocharomatischen Ölen, die z.B. aus Kohle gewonnen werden, kann in Gegenwart von Metallteilen eine Verkokungstemperatur von ungefähr 350°C aufweisen. Der Destillationsrückstand von paraffinreichen Ölen, die z.B. aus Erdölen gewonnen werden, besitzt eine Verkokungstemperatur von ungefähr 400°C oder darüber.
50

Als Verkokungstemperatur wird jene Temperatur verstanden, bei der ein Aufcracken von hochmolekularen Kohlenwasserstoffverbindungen zu einem Gerüst aus Kohlenstoff beginnt. Dieses Kohlenstoffgerüst (Koks) fällt in fester oder halbfester Form an und führt zu Verengungen und Verstopfungen von Rohren und Pumpen.
55

Zweckmäßig wird der Destillationsrückstand auf Grenztemperatur erhitzt und mit dieser Temperatur in den Pyrolyse-Reaktor eingebracht. Denn durch die Vorwärmung wird die weitere Erhitzung des Destillationsrückstandes auf Pyrolysetemperatur im Pyrolyse-Reaktor sehr erleichtert und sehr beschleunigt, so daß seine Verdamp-

fung und Zersetzung im Wirbelbett schlagartig erfolgt.

Insgesamt gesehen wird durch das erfindungsgemäße Verfahren eine störungsfreie Pyrolyse mit hohem Massendurchsatz erreicht.

5 Gemäß einer bevorzugten Weiterbildung wird das Wirbelbett durch mindestens ein gasbefeuertes Strahlheizrohr, insbesondere Mantelstrahlrohr, beheizt. Da diese an sich bekannten Mantelstrahlheizrohre Temperaturen von rund 1000 bis 1100°C erreichen, wird eine rasche Erhitzung des zugeführten Destillationsrückstandes selbst bei hohem Durchsatz an Destillationsrückstand erreicht. Für die Beheizung der Mantelstrahlheizrohre wird vorteilhaft bei der Pyrolyse gewonnenes Pyrolysegas benutzt.

10 Für eine schnelle Aufheizung und thermische Zersetzung des Destillationsrückstandes im Pyrolyseaktor ist es am besten, wenn der Destillationsrückstand in fein verteilter Form in das Wirbelbett eingebracht wird. Hierzu ist es empfehlenswert, daß der Destillationsrückstand mit Hilfe mindestens einer durch eine thermische Isolierung gegen Erhitzung abgeschirmte Sprühdüse in das Wirbelbett eingesprüht wird. Die Isolierung besteht hierbei vorteilhaft aus einer auf der Sprühdüse angebrachten Porzellschicht.

15 Für die Abschirmung gegen eine ungewollte weitere Erhitzung des fließfähigen Destillationsrückstandes über die Grenztemperatur während der Förderung von der Erhitzungsstelle in das Wirbelbett sind verschiedene Möglichkeiten gegeben. Ist der Destillationsrückstand bereits bei einer Temperatur fließfähig, die weit unterhalb der Grenztemperatur liegt, so genügt es in vielen Fällen, daß der Destillationsrückstand in den unteren, kältesten Bereich des Wirbelbettes eingebracht wird. Eine zusätzliche Aufheizung des Destillationsrückstandes ist wegen der dort vorhandenen, relativ kalten Bauteile des Pyrolyseaktors kaum zu befürchten.

20 Das gleiche trifft auch dann zu, wenn der Destillationsrückstand in jenen Bereich des Wirbelbettes eingeführt wird, in dem das für die Bildung des Wirbelbettes erforderliche Wirbelgas in den Pyrolyse-Reaktor eingeführt wird.

25 Ist es jedoch erforderlich oder gewünscht, den Destillationsrückstand bis an die Grenztemperatur zu erhitzen, um ihn in fließfähigen und pumpfähigen Zustand zu versetzen und oder ihn möglichst weitgehend vorzuwärmen, so empfiehlt es sich, den fließfähigen Destillationsrückstand durch einen mit einer Kühlung versehenen Zufuhrkanal in den Pyrolyseaktor einzuführen. Hierdurch wird selbst bei hoher Temperatur der benachbarten Bauteile des Pyrolyseaktors eine zusätzliche und unerwünschte weitere Erhitzung des fließfähigen Destillationsrückstands mit Sicherheit vermieden.

30 In ganz bevorzugter Weise wird das erfindungsgemäße Verfahren angewendet zum Verwerten von Destillationsrückstand, der bei der Aufarbeitung von Chlorverbindungen enthaltendem Altöl oder Abfallöl anfällt, wobei die Chlorverbindungen vor der fraktionierten Destillation des Altöls oder Abfallöls durch metallisches Natrium in Natriumchlorid umgewandelt wurden.

35 Aus dem Stand der Technik ist es bekannt, Altöle oder Abfallöle, die chlorhaltige, organische Verunreinigungen aufweisen, mit fein verteiltem metallischem Natrium zu behandeln, wodurch die Verunreinigungen zu Natriumchlorid umgewandelt werden (Aufsatz : "Reinigen mit metallischem Natrium" aus "Chemische Rundschau", Jahrgang 1986, Ausgabe 21, Seite 18, VCH-Verlagsgesellschaft, D 6940 Weinheim). Die bei der anschließenden fraktionierten Destillation anfallenden Destillationsrückstände werden dann gemäß dem erfindungsgemäßen Verfahren weiterbehandelt. Durch die Verknüpfung des bekannten Verfahrens zur Chlorbindung mit dem Verfahren gemäß der Erfindung ist ein überraschend einfacher Weg gezeigt, mit dem sich besonders kritische Altöle entsorgen und verwerten lassen. Als bezüglich der Entsorgung besonders kritische Altöle gelten

- Öle mit hohem Anteil an polychlorierten Biphenylen (PCB), die in der Vergangenheit als Transformatorenöle dienten,
- Öle mit chlorierten Dioxinen und Furanen,
- 45 – Sickeröle aus Mülldeponien, die erfahrungsgemäß einen hohen chlorierten Schadstoffanteil aufweisen,
- Kohlenwasserstoffe, die in chemischen Reinigungsanlagen anfallen und
- Abfallöle, die mit Transformatorenölen vermischt sind.

50 Durch die vorgenannte Anwendung des erfindungsgemäßen Verfahrens ist es möglich, diese kritischen Altöle bis auf einen Pyrolyserückstand von ungefähr 2 bis 4 Gew.% zu verwerten. Da der Pyrolyserückstand nur umweltverträgliche anorganische Salze enthält, kann dieser unbedenklich deponiert werden.

55 Da das im Destillationsrückstand enthaltene Natriumchlorid verunreinigt ist und daher zum Schmelzen neigt, bestanden Bedenken, ob dies nicht zu einer Verklebung und somit einer Inaktivierung des Wirbelbetts führen könnte. In überraschender Weise traf dies jedoch nicht zu, da, wie sich gezeigt hat, die aufzuschmelzenden Salzanteile von den Poren des körnigen Pyrolyserückstands, der sich im Wirbelbett aus anorganischen, nicht schmelzenden Beimengungen und wenig Ruß bildet, aufgesogen werden.

Um Schwefelverbindungen, die im Destillationsrückstand enthalten sind, im Wirbelbett zu binden, empfiehlt es sich, zusätzlich pulverförmigen Kalk, Calciumoxid oder Dolomit in das Wirbelbett einzubringen. Die Korngröße dieser Stoffe beträgt maximal 1 mm.

Weitere Merkmale und Vorteile des erfindungsgemäßen Verfahrens gehen aus der folgenden Beschreibung von Pyrolyse-Anlagen hervor, die für die Durchführung des Verfahrens geeignet sind und in den Zeichnungen schematisch dargestellt sind.

Hierbei zeigt :

- 5 · Figur 1 Das vereinfachte Schaltschema einer Pyrolyse-Anlage, deren Pyrolyse-Reaktor einen Wirbelboden aufweist,
- Figur 2 den Bereich der Einführungsstelle des Destillationsrückstands in den Pyrolyse-Reaktor als Einzelheit II der Figur 1 und in größerer Darstellung,
- Figur 3 eine Ausführungsvariante des Gegenstands der Figur 2,
- 10 Figur 4 eine Ausführungsvariante des Pyrolyse-Reaktors der Figur 1 als Einzelheit,
- Figur 5 die Einführung des Destillationsrückstands in den Pyrolyse-Reaktor der Figur 4 als Einzelheit V der Figur 4 in größerem Maßstabe,
- Figur 6 ein zur Beheizung des Wirbelbettes eingesetztes Mantelstrahlheizrohr als Einzelheit in zentralen Längsschnitt und in gegenüber den Figuren 1 und 4 größerer Darstellung und
- 15 Figur 7 den Endbereich der Sprühdüse als Einzelheit und in größerem Maßstab im axialen Vertikalschnitt.

Gemäß Figur 1 weist die Pyrolyse-Anlage einen stehenden, kreiszylindrischen Pyrolyse-Reaktor 10 auf. Im Innenraum des Pyrolyse-Reaktors ist ein horizontal verlaufender Düsenboden 12 angeordnet, der eine Vielzahl gleichmäßig verteilter Öffnungen 14 aufweist. Der Abstand des Düsenbodens 12 vom unteren Ende des Pyrolyse-Reaktors beträgt ungefähr 10 bis 20% seiner lichten Höhe. Oberhalb des Düsenbodens 12 bildet sich während des Betriebs das Wirbelbett 16 aus, wobei oberhalb des Wirbelbettes ein freier Raum 18 verbleibt, in dem sich das Pyrolysegas sammelt. Die lichte Höhe des freien Raumes 18 beträgt ungefähr 15 bis 25% der lichten Höhe des Pyrolyse-Reaktors 10.

In das Wirbelbett 16 mündet das Zufuhrrohr 20 für den fließfähigen Destillationsrückstand. Das Zufuhrrohr verläuft hierbei ungefähr in der vertikalen Längsachse 22 des Pyrolyse-Reaktors 10 und ist vom Außenraum durch den unterhalb des Düsenbodens 12 angeordneten Wirbelgasraum 24 sowie durch den Düsenboden 12 bis in das Wirbelbett 16 geführt. Das Zufuhrrohr 20 ragt ungefähr auf einer Länge, die dem zwei- bis fünffachen seines Durchmesser entspricht, in das Wirbelbett 16. Nähere Erläuterungen zu dem Zufuhrrohr 20 werden bei der Erläuterung der Figur 2 gegeben. Zweckmäßig sind mehrere, gleichmäßig über den Düsenboden verteilte Zufuhrrohre vorgesehen.

30 An das in der Zeichnung untere Ende des Zufuhrrohres 20 ist eine Rohrleitung 26 angeschlossen, die unter Einfügung eines Drossel- und Absperrorgans 28 sowie einer Pumpe 30 an einen stehenden, geschlossenen Behälter 32 angeschlossen ist. Der Behälter 32 ist mit einer thermischen Isolierung 33 versehen und dient zur Aufnahme des Destillationsrückstandes. Außerdem ist der Behälter 32 mit einer Heizung 34 versehen, die zweckmäßig als Rohrschlange ausgebildet ist. Durch die Rohrschlange wird mit Hilfe der Leitungen 36 und 38 ein heißer Wärmeträger, insbesondere Dampf, geführt. Ebenso zweckmäßig ist eine elektrische- oder gasbeheizte Rohrschlange, wobei als Heizgas Pyrolysegas benutzt wird.

40 Wird die in Figur 1 dargestellte Pyrolyse-Anlage in Verbindung mit einer Aufbereitungsanlage betrieben, so wird der Destillationsrückstand aus der Aufbereitungsanlage in den Behälter 32 transportiert. Dies ist durch die gestrichelte und mit einem Pfeil versehene Linie 40 angedeutet, welche die schematisch dargestellte Aufbereitungsanlage 42 mit dem Behälter 32 verbindet. Die Aufbereitungsanlage arbeitet nach einem Verfahren, das in dem Aufsatz "Reinigen mit metallischem Natrium" in der Ausgabe 21, Seite 184 der "Chemischen Rundschau" Jahrgang 1986 beschrieben ist. Auf die Offenbarung dieses Aufsatzes wird hier ausdrücklich Bezug genommen. Die im Schaltschema des Aufsatzes angedeutete Pyrolyse wird mit dem vorliegenden, erfindungsgemäßen Verfahren durchgeführt. Bei diesem bekannten Verfahren wird das Altöl oder Abfallöl mit feinverteiltem metallischem Natrium verarbeitet. Hierdurch ist es möglich, organische Chlorverbindungen und andere Verunreinigungen von dem Altöl oder Abfallöl abzutrennen. Hiermit werden auch PCB-Anteile des Altöls oder Abfallöls zuverlässig zerstört. Diese Zerstörung geschieht dadurch, daß sich das chemisch gebundene Chlor mit dem Natrium zu Natriumchlorid (Kochsalz) verbindet. Durch eine fraktionierte Destillation werden anschließend bis zu 80% des entgifteten und von Verunreinigungen befreiten Altöls oder Abfallöls zu hochwertigen Ölen weiterverarbeitet. Die bei der fraktionierten Destillation entstehenden Destillationsrückstände werden, wie weiter oben beschrieben, in den Behälter 32 eingebracht. Selbstverständlich ist das Verfahren gemäß vorliegender Erfindung nicht beschränkt auf eine Verarbeitung von solchen Destillationsrückständen, das erfindungsgemäße Verfahren ist vielmehr geeignet für die Verwertung von Altöl- oder Abfallöl-Destillationsrückständen jeder Art.

55 Für die Beheizung des Wirbelbettes 16 auf Betriebstemperatur ist im Wirbelbett ein Mantelstrahlheizrohr 44 vorgesehen. Dieses gerade Mantelstrahlheizrohr ist vom Außenraum horizontal in das Wirbelbett 16 eingeführt und verläuft ungefähr in halber Höhe des Wirbelbettes 16. Zweckmäßig sind mehrere Mantelstrahlheizrohre 44 vorgesehen. Da das Mantelstrahlheizrohr mit Heizgas befeuert wird, ist eine Heizgasleitung 46 mit

eingefügtem Drossel- und Absperrorgan 48 vorgesehen. Die für die Verbrennung erforderliche Luft wird durch die Luftleitung 50 zugeführt. Nähere Angaben über das Mantelstrahlrohr werden im Zusammenhang mit der Erläuterung der Figur 6 gegeben.

Im Bereich der Oberfläche 52 des Wirbelbettes ist ein mit Gefälle verlaufender Überlaufkanal 54 angeschlossen, der in den oberen Bereich eines Rückstandsbehälters 56 mündet. Der untere Bereich dieses Rückstandsbehälters ist mit einer in Figur 1 angedeuteten Austragvorrichtung 58 versehen, die zweckmäßig die Form einer Austragsschleuse aufweist.

An den freien Raum 18 des Pyrolyse-Reaktors ist eine Leitung 60 angeschlossen, die unter Zwischenschaltung eines Drossel- und Absperrorgans 62 mit einem Behälter 64 verbunden ist, der zur Aufnahme von pulverförmigen Zuschlagstoffen dient.

Desweiteren ist der freie Raum 18 durch eine Gasleitung 66 mit dem Eingang eines Kühlers 68 verbunden. In die Gasleitung 66 ist ein Zyklonabscheider 70 eingefügt, der unten mit einer Leitung 72 samt Absperrorgan 74 für die Abfuhr der abgeschiedenen Feststoffe versehen ist. Vom Ausgang des Kühlers 68 führt eine Leitung zu einem Abscheidebehälter 76, der für die Trennung von gasförmigen und flüssigen Stoffen vorgesehen ist. Während die flüssigen Stoffen durch die Leitung 78 mit eingefügtem Absperrorgan 80 abgezogen werden, wird das abgetrennte Gas durch die Leitung 82 einem zweiten Kühler 84 zugeführt, der ähnlich aufgebaut ist wie der Kühler 68. Der Ausgang des zweiten Kühlers 84 ist durch die Leitung 86 mit einem zweiten Abscheidebehälter 88 verbunden, dessen Aufbau und Funktion identisch ist mit dem Abscheidebehälter 76.

Das im zweiten Abscheidebehälter 88 abgetrennte Gas wird in die Pyrolysegas-Leitung 90 abgegeben, in die ein Verdichter 92 eingefügt ist. Stromab des Verdichters 92 ist die Heizgasleitung 46 an die Pyrolysegas-Leitung 90 angeschlossen. Ebenso ist der Wirbelgasraum 24 durch die Wirbelgasleitung 94 mit eingefügtem Drossel- und Absperrorgan 96 an die Pyrolysegas-Leitung 90 stromab des Verdichters 92 angeschlossen.

Schließlich ist noch ein Gasspeicher 104 durch eine Rohrleitung 106 mit eingefügtem zweiten Verdichter 108 an die Pyrolysegas-Leitung 90 stromauf des Verdichters 92 angeschlossen.

Figur 2 zeigt den Bereich II, d.h. den Bereich des Zufuhrrohres 20 der Figur 1 als Einzelheit und in größerer Darstellung. Demnach ist das Zufuhrrohr 20 vom Außenraum 110 her durch den Wirbelgasraum 24 und durch eine Öffnung 112 des Düsenbodens 12 in das Wirbelbett 16 geführt und mündet dort. Das Zufuhrrohr 20 ist von einem Schutzrohr 114 konzentrisch umgeben. Das Schutzrohr weist eine lichte Weite auf, die ungefähr das Fünf- bis Zehnfache des Außendurchmessers des Zufuhrrohres 20 beträgt. Das Schutzrohr 114 ist an seinem oberen Ende mit einer Kreisscheibe 116 verschlossen, die an den Düsenboden 12 stößt. Das Zufuhrrohr 20 durchdringt hierbei die Kreisscheibe 116. Das andere Ende des geraden Schutzrohres 114 ist mit einem Flansch 118 versehen, der außen am Boden 120 des Wirbelgasraumes befestigt ist und das Schutzrohr 114 trägt. Das Schutzrohr ist im Bereich des Flansches 118 nicht verschlossen, so daß sein Innenraum mit vollem Querschnitt mit dem Außenraum 110 in Verbindung steht.

Das obere Ende des Zufuhrrohres 20 ist mit einer Sprühdüse 122 versehen, die von einer Isolierschicht 124 umgeben ist. Die Sprühdüse ist am Zufuhrrohr angeschweißt oder angeschraubt. Die Isolierschicht verringert die Wärmeübertragung vom Wirbelbett 16 an die Sprühdüse und sie besteht vorzugsweise aus Porzellan. Ebenso sind Teile des Zufuhrrohres 20, die in das Wirbelbett ragen, mit der Isolierschicht versehen. Zweckmäßig ist das gesamte Zufuhrrohr 20 im Bereich des Wirbelgasraumes 24 mit einer weiteren Isolierschicht 123 gegen äußere Hitzeeinwirkung isoliert. Die Dicke der Porzellan-Isolierschichten beträgt ungefähr 2 bis 4 cm. Als Porzellan wird zweckmäßig ein Hartporzellan verwendet, das einen hohen Anteil an Feldspat oder Quarz enthält und das bis zu einer Temperatur von ungefähr 800°C beständig ist. Vorteilhaft wird ein Porzellan verwendet, wie es in Zündkerzen von Ottomotoren eingesetzt ist.

Figur 6 zeigt das Mantelstrahlrohr 44 der Figur 1 im zentralen Vertikalschnitt als Einzelheit und in größerer Darstellung. Man erkennt das gerade, äußere Mantelrohr 126, das durch die Wand 128 des Pyrolyse-Reaktors in die Wirbelschicht 16 eingeführt ist und dort endet. Der in das Wirbelbett 16 ragende Bereich des Mantelrohres 126 hat eine Länge, die ungefähr gleich ist, dem Fünf- bis Zwanzigfachen seines Außendurchmessers. Zur Festlegung des Mantelrohres 126 ist dieses mit einem Flansch 130 versehen, der außen an der Wand 128 befestigt ist. Die Wand 128 selbst ist zweischalig ausgebildet und mit einem Isolierstoff 132, zweckmäßig in Form von Glas- oder Steinwolle ausgefüllt. Auf der Innenseite ist die Wand 128 noch mit einer Keramikschiicht 129 isoliert.

Im Mantelrohr 126 ist konzentrisch ein Leitrohr 134 angeordnet, das mit Abstand zum Mantelrohr verläuft, so daß ein erster Ringkanal 136 gebildet ist. Innerhalb des Leitrohres 134 verläuft das Gaszufuhrrohr 138 konzentrisch und mit Abstand zum Leitrohr 134, so daß ein zweiter Ringkanal 140 entstanden ist. Die Ringkanäle und die Gaszufuhrleitung enden in Außenraum 110.

Das Gaszufuhrrohr 138 ist zur Heizgasversorgung an die Heizgasleitung 46 angeschlossen (vgl. Figur 1), der zweite Ringkanal 140 ist mit der Luftleitung 50 verbunden und der erste Ringkanal 136 ist an die Abgasleitung 142 angeschlossen. Sämtliche Anschlüsse liegen hierbei in Außenraum 110. Das Leitrohr 134 endet

vor dem verschlossenen Ende 144 des Mantelrohres 126 mit einem Abstand, der dem Zwei- bis Vierfachen der lichten Weite des Mantelrohres 126 gleich ist. Das Gaszufuhrrohr 138 endet vor dem offenen Ende 146 des Leitrohres mit einem Abstand, der ungefähr das Zwei- bis Vierfache der lichten Weite des Leitrohres 134 beträgt. Das Ende des Gaszufuhrrohres 138 ist mit einer Gasdüse 148 versehen.

5 Der Betrieb des Mantelstrahlheizrohres 44 verläuft folgendermaßen. Heizgas wird durch die Heizgasleitung 46 und das Gaszufuhrrohr 138 zur Gasdüse 148 geleitet und tritt dort in das Leitrohr 134 ein. Gleichzeitig wird Luft durch die Luftleitung 50 in den zweiten Ringkanal 140 eingeführt, wo sie zum offenen Ende 146 strömt.

Hierbei vermischt sich das aus der Gasdüse 148 austretende Heizgas mit der zugeführten Luft, so daß nach einer Zündung des Gas-Luft-Gemisches eine Verbrennung im Endbereich des Leitrohres 134 erfolgt. Die heißen Rauchgase treten vom Leitrohr 134 in den Endbereich des Mantelrohres 126 über, werden dort in die Gegenrichtung umgelenkt und strömen durch den ersten Ringkanal 136 zur Abgasleitung 142, welche die Abgase in den Außenraum ableitet.

10 Durch die Verbrennung des Heizgases wird das Mantelrohr 126 auf eine Temperatur von ungefähr 900 bis 1100°C erhitzt. Durch diese hohe Temperatur ist die Wärmeübertragung ans Wirbelbett 16 erheblich. Die Wärmeübertragung beträgt ungefähr das Zehn- bis Zwanzigfache gegenüber Heizrohren, die von einem Wärmeträger, z.B. heißen Gasen, beheizt sind.

Während des Betriebs der Pyrolyse-Anlage wird der Destillationsrückstand, der vorzugsweise in der Altöl-Aufbereitungsanlage 42 anfällt, in den Behälter 32 eingegeben. Der Destillationsrückstand ist bei Umgebungstemperatur meist halbfest oder zähflüssig. Um diesen nun pyrolytisch verarbeiten zu können, wird der Destillationsrückstand durch die Heizung 34 erhitzt. Hierzu wird ein heißer Wärmeträger, zweckmäßig Dampf, mit Hilfe der Leitungen 36 und 38 durch die Rohrschlange der Heizung 34 geführt. Die Erhitzung wird hierbei soweit geführt, daß der Destillationsrückstand pumpfähig und fließfähig wird. Hierbei ist jedoch zu beachten, daß die Verkokungstemperatur nicht überschritten wird. Denn bei höheren Temperaturen neigt der Destillationsrückstand zur Vercrackung und Ausscheidung von teerkoksartigen Stoffen, welche zu Verstopfungen der Leitungen und zu Betriebsstörungen der Anlage führen würden. Vorzugsweise wird der Destillationsrückstand auf höchstens eine Grenztemperatur erhitzt, die ungefähr 50°C unterhalb der Verkokungstemperatur liegt. Durch diesen Sicherheitsabstand ist gewährleistet, daß an keiner Stelle des Systems die Verkokungstemperatur erreicht wird. Zweckmäßig wird der fließfähige Destillationsrückstand möglichst bis auf die Grenztemperatur erhitzt. Durch diese Vorwärmung wird die weitere Erhitzung auf Pyrolysetemperatur im Wirbelbett erleichtert und beschleunigt. Der fließfähige und pumpfähige Destillationsrückstand wird dann mit Hilfe der Pumpe 30 dem Zufuhrrohr 20 zugeführt und durch die Sprühdüse 122 in das Wirbelbett 16 eingesprüht. Der Massenstrom des fließfähigen Destillationsrückstands wird hierbei durch das Drossel- und Absperrorgan 28 auf das erforderliche Maß eingestellt.

Da der fließfähige Destillationsrückstand die Grenztemperatur auf seinem Weg in die Wirbelschicht 16 an keiner Stelle überschreiten soll, sind besondere Maßnahmen erforderlich, um ein Überschreiten der Grenztemperatur durch äußere Wärmeeinwirkung auszuschließen. Auch ist auszuschließen, daß der Destillationsrückstand mit Rohren oder Sprühdüsen in Berührung kommt, deren Temperaturen höher als die Grenztemperatur sind. Hierzu ist zunächst einmal die Rohrleitung 26 sowie das Drossel- und Absperrorgan 28 mit einer wärmedämmenden Isolierung 150 versehen, die in Figur 1 angedeutet ist. Hierdurch wird eine Erhitzung der Rohrleitung 26 durch äußere Wärmequellen, z.B. den Pyrolyse-Reaktor, vermieden. Besondere Aufmerksamkeit erfordert jedoch die Einführung des fließfähigen Destillationsrückstands in den Pyrolyse-Reaktor. Um hierbei eine unerwünschte weitere Erhitzung des fließfähigen Destillationsrückstands zu vermeiden, ist das Zufuhrrohr 20 im Bereich des Pyrolysereaktors von dem Schutzrohr 114 umgeben, wie es in Fig. 2 gezeigt ist. Hierdurch wird eine Abschirmung gegen Wärmeeinwirkung von seiten des heißen Pyrolyse-Reaktors vermieden.

45 Da zudem der Zwischenraum 113 zwischen dem Schutzrohr 114 und dem Zufuhrrohr 20 nur an seinem unteren Ende mit dem Außenraum 110 in Verbindung steht bildet sich im Zwischenraum 113 eine ruhende, warme Luftschicht aus, die wärmedämmend wirkt. Zweckmäßig ist es noch, das Zufuhrrohr 20 im Bereich des Schutzrohres 114 mit einer wärmedämmenden Porzellanschicht zu versehen.

Da die Sprühdüse 122 der heißen Pyrolyseschicht, deren Temperatur vorzugsweise 400 bis 800°C, beträgt, direkt ausgesetzt ist, muß auch die Sprühdüse 122 gegen eine Erhitzung über die Grenztemperatur geschützt werden. Hierzu ist die Sprühdüse mit der Isolierschicht 124 aus Keramik, vorzugsweise Porzellan, versehen (vgl. Figur 2). Auch sind Teile des Zufuhrrohres 20, die zur Sprühdüse 122 führen und im Wirbelbett verlaufen, mit einer gleichen Isolierschicht zu versehen.

55 Der fließfähige Destillationsrückstand wird also unter Abschirmung gegen äußere Wärmeeinwirkung in den Pyrolyse-Reaktor eingebracht und dort in das Wirbelbett 16 versprüht. Das Wirbelbett 16 besteht aus verwirbeltem, feinkörnigem Wirbelmaterial, insbesondere Sand. Zur Ausbildung des Wirbelbettes wird ein Wirbelgas durch die Wirbelgasleitung 94 dem Wirbelgasraum 24 zugeführt. Von diesem Wirbelgasraum 24 strömt das Wirbelgas durch die Öffnungen 14 des Düsenbodens 12 in den Pyrolyse-Reaktor und verwirbelt das dort vor-

handene Wirbelmaterial, so daß das Wirbelbett 16 entsteht. Als Wirbelgas wird zweckmäßig Pyrolysegas benutzt, das durch die Pyrolysegasleitung 90 und den Verdichter 92 der Wirbelgasleitung 94 zugeführt wird. Das Pyrolysegas wird hierbei unmittelbar dem zweiten Abscheidebehälter 88 oder, insbesondere zum Anfahren der Anlage, dem Gasspeicher 104 entnommen. Hierzu ist das Drossel- und Absperrorgan 154 zu öffnen, das in der Leitung 152 angeordnet ist.

Das Wirbelbett 16 wird vorzugsweise durch mehrere Mantelstrahlheizrohre aufgeheizt, von denen ein Mantelstrahlheizrohr 44 in Figur 1 dargestellt ist. Das für die Befeuerung des Mantelstrahlheizrohres erforderliche Heizgas wird durch die Heizgasleitung 46 der Pyrolysegas-Leitung 90 entnommen. Der für den Fluß den Pyrolysegases und für die Ausbildung des Wirbelbettes erforderliche Gasdruck wird durch den Verdichter 92 bewirkt. Da das Mantelstrahlheizrohr direkt mit Heizgas befeuert wird, erreicht es eine Oberflächentemperatur zwischen 1000 und 1100°C. Die Heizleistung des Mantelstrahlheizrohres ist daher entsprechend groß. Die Wärmeübertragung erfolgt hier einmal durch Wärmestrahlung an den als Wirbelmedium dienenden Sand und zum andern durch Konvektion. Das Wirbelbett wird daher intensiv beheizt, so daß der in das Wirbelbett eingesprühete, fließfähige Destillationsrückstand sehr rasch auf die erforderliche Pyrolyse-Temperatur aufgeheizt wird. Hierzu trägt auch die Vorwärmung des Destillationsrückstandes auf die Grenztemperatur wesentlich bei.

Das Pyrolysegas, das im Wirbelbett 16 in reduzierender Atmosphäre unter Luftabschluß gewonnen wird, sammelt sich im freien Raum 18. Der Pyrolyse-Rückstand wird durch den Überlaufkanal 54 abgezogen und in den Rückstandsbehälter 56 geleitet. An diesen ist eine Austragvorrichtung 58 angeschlossen für die Abfuhr des Pyrolyse-Rückstandes, der vorzugsweise einer Deponie zugeführt wird.

Um Schwefelverbindungen, die im fließfähigen Destillationsrückstand vorhanden sind, bei der Pyrolyse zu binden, wird aus dem Behälter 64 Zuschlagmaterial in den Pyrolyse-Reaktor eingebracht. Als Zuschlagmaterial dient zweckmäßig feinkörniger Kalk, Calciumoxid oder Dolomit.

Als Richtwert für die Dosierung gilt folgendes. Für die Bindung von 1 kg Schwefel, der im Destillationsrückstand enthalten ist, sind ungefähr erforderlich : 1,75 kg Calciumoxid oder 3,12 kg Kalk oder 5,75 kg Dolomit. Auch sind Gemische dieser Stoffe zweckmäßig.

Das Pyrolysegas wird aus dem freien Raum 18 durch die Gasleitung 66 dem Kühler 68 zugeführt. Hierbei durchströmt das Pyrolysegas den Zyklonabscheider 70, in dem staubförmige Bestandteile abgeschieden werden. Diese Bestandteile werden dann durch die Leitung 72 aus dem Zyklonabscheider entfernt. Im Kühler 68 wird das Pyrolysegas auf eine Temperatur zwischen 100°C und 250°C abgekühlt. Hierbei kondensiert ein Teil des Pyrolysegases und es entsteht ein Pyrolyseöl, das im Abscheidebehälter 76 vom Pyrolysegas getrennt wird. Das Pyrolyseöl sammelt sich im Bodenbereich des Abscheidebehälters und wird durch die Leitung 78 entfernt und weiterverarbeitet. Für die indirekte Abkühlung des Pyrolysegases im Kühler 68 wird zweckmäßig Kühlwasser verwendet.

Das gekühlte Pyrolysegas, das sich im oberen Bereich des Abscheidebehälters 76 sammelt, strömt durch die Leitung 82 dem zweiten Kühler 84 zu, in dem es auf eine Temperatur von ungefähr 20 bis 40°C abgekühlt wird. Das hierbei durch teilweise Kondensation des Pyrolysegases entstehende Pyrolyseöl wird im zweiten Abscheidebehälter 88 vom Pyrolysegas getrennt. Das Pyrolyseöl wird durch eine Rohrleitung abgezogen und weiterverwertet. Für die indirekte Abkühlung des Pyrolysegases im zweiten Kühler 84 wird zweckmäßig Kühlwasser eingesetzt.

Das im zweiten Abscheidebehälter 88 vom Pyrolyseöl getrennte Pyrolysegas wird der Pyrolysegas-Leitung 90 zugeführt. Es ist jedoch in vielen Fällen zweckmäßig, das Pyrolysegas vor dem Einleiten in die Pyrolysegas-Leitung 90 einer weiteren Kühlung zu unterwerfen und/oder durch einen Gaswäscher zu führen.

Wie bereits weiter oben dargelegt, wird aus der Pyrolysegas-Leitung 90 Pyrolysegas entnommen und dem Wirbelgasraum 24 sowie dem Mantelstrahlheizrohr 44 zugeführt. Das restliche Pyrolysegas wird durch den zweiten Verdichter 108 und die Leitung 106 in den Gasspeicher 104 gefördert. Von hier wird es entnommen und weiterverwertet, z.B. für die Beheizung von Räumen. Der Gasspeicher 104 ist noch durch eine Leitung 152 mit der Pyrolysegas-Leitung 90 verbunden, wobei in die Verbindung das Drossel- und Regelorgan 154 eingefügt ist. Dieses ist nur während des Anfahrens der Anlage solange geöffnet, wie kein Pyrolysegas erzeugt wird. In diesem Falle wird zuvor gespeichertes Pyrolysegas dem Gasspeicher 104 entnommen und der Pyrolysegas-Leitung 90 für die Versorgung des Wirbelbettes 16 sowie des Mantelstrahlheizrohres 44 zugeführt.

Der Pyrolyserückstand, der im Rückstandsbehälter 56 anfällt, beträgt ungefähr 10 bis 15 Gew.% des zugeführten Destillationsrückstandes, demnach werden rund 90% des Destillationsrückstandes in wertvolle Rohstoffe umgewandelt. Eine charakteristische Massenbilanz ist in Tabelle 1 angegeben (siehe Anhang).

Die in den Abscheidebehältern 76 und 88 anfallenden Pyrolyseöle bestehen überwiegend aus wertvollen aromatischen Kohlenwasserstoffverbindungen. Ungefähr 70 Gew.% dieser Verbindungen bestehen hierbei aus Benzol, Toluol, Ethylbenzol, Xylol, Styrol, Indan und Inden. Die Zusammensetzung des Pyrolysegases, das an die Pyrolysegas-Leitung 90 abgegeben wird, ist beispielsweise in Tabelle 2 angegeben (siehe Anhang).

In der hohen Qualität der Pyrolyse-Produkte und dem geringen Anteil an Pyrolyserückstand liegt der große

Vorteil des vorliegenden Verfahrens. Der Vorteil wird dadurch verstärkt, daß der von den Altölen oder Abfallölen herrührende Schwefel, der sich im Destillationsrückstand sammelt, während der Pyrolyse durch basische Zuschlagsstoffe wie Kalk, Calciumoxid oder Dolomit gebunden wird. Die Pyrolyseprodukte sind dann nahezu frei von Schwefelwasserstoff.

5 Die Abschirmung des Zufuhrrohres 20 gegen Wärmeeinstrahlung von außen gemäß Figur 2 wird man dann wählen, wenn der Destillationsrückstand lediglich auf eine Temperatur aufgeheizt wird, die weit unterhalb der Grenztemperatur, vorzugsweise um mindestens 50°C, liegt. Ist es jedoch erforderlich, zur Erzeugung der Fließfähigkeit und zur weitgehenden Vorwärmung den Destillationsrückstand auf eine Temperatur nahe der Grenztemperatur oder auf die Grenztemperatur aufzuheizen, so müssen zusätzlich Maßnahmen getroffen werden,
10 um eine weitere Erhitzung des fließfähigen Destillationsrückstands insbesondere im Bereich seiner Einführung in den Pyrolyse-Reaktor zu verhindern, mit dem Ziel, Verkokungen zu vermeiden. In diesem Fall wird eine Einführung gemäß Figur 3 gewählt. Danach wird das Zufuhrrohr 320 im Bereich des Pyrolysereaktors zusätzlich durch Kühlwasser gekühlt, das durch die Leitung 322 zugeführt und durch die Leitung 324 abgeführt wird.

Gemäß Figur 3 ist das Zufuhrrohr 320 von einem ersten Ringraum 326 umgeben. Im Bereich des oberen
15 Endes des Schutzrohres 314 ist der erste Ringraum 326 mit einem zweiten Ringraum 328 verbunden, der den ersten Ringraum 326 koaxial umgibt. Der zweite Ringraum 328 verläuft hierbei mit Abstand zum Schutzrohr 314, so daß ein dritter Ringraum 330 entsteht, der mit dem Außenraum 110 in Verbindung ist, so daß Außenluft zur Kühlung in diesem Ringraum eintreten kann. Am unteren, außerhalb des Pyrolyse-Reaktors verlaufenden Bereich ist an den zweiten Ringraum 328 die Leitung 322 angeschlossen, welche Kühlwasser zuführt. Das
20 Kühlwasser strömt dann in zweiten Ringraum 328 in Richtung zur Sprühdüse 122 und tritt am oberen Endbereich des zweiten Ringraums in den ersten Ringraum 326 über. Hier strömt das Kühlwasser zum unteren Ende des Zufuhrrohres 320 und wird durch die Leitung 324 abgeführt. Durch die Kombination von Schutzrohr 314 und Flüssigkeitskühlung wird mit Sicherheit eine zusätzliche Erhitzung des fließfähigen Destillationsrückstands durch Wärmeeinwirkung von außen vermieden. Der Destillationsrückstand kann daher im Behälter 32 bis zur
25 Grenztemperatur erhitzt werden, ohne daß die Gefahr besteht, daß die Verkokungstemperatur durch äußere Wärmeeinwirkung erreicht wird. Die Düse 122 ist im Ausführungsbeispiel gemäß Figur 3 auf die gleiche Weise gegen Erhitzung geschützt, wie es im Zusammenhang mit Figur 2 beschrieben wurde. Wie aus Figur 3 ersichtlich ist, wird die Kühlung des Zufuhrrohres 320 im Bereich des Wirbelgasraumes 24 durchgeführt.

In Figur 4 ist eine Ausführungsvariante des Pyrolyse-Reaktors 10 der Figur 1 gezeigt, die mit dem Pyrolyse-Reaktor verbundenen weiteren Anlagenteile gemäß Figur 1 sind hierbei unverändert und daher nicht dargestellt. Gemäß Figur 4 weist der stehende Pyrolyse-Reaktor 410 einen kreiszylindrischen Bereich 412 auf,
30 an den sich unten ein kreiskegelförmiger Bereich 414 anschließt. An das untere Ende des kreiskegelförmigen Bereiches 414 ist ein vertikaler Abfuhrkanal 415 angeschlossen, der in eine Austragsvorrichtung 417 mündet. Diese Austragsvorrichtung weist eine Förderschnecke 421 auf, die von einem Motor 423 angetrieben wird.

Im kreiskegelförmigen Bereich 414 sind mehrere, vorzugsweise acht bis sechzehn Stück, gleichmäßig am Umfang verteilte Rohre 424 vorgesehen, die vom Außenraum 110 ungefähr rechtwinklig durch die Wand des Pyrolyse-Reaktors in den Pyrolyse-Reaktor 410 eingeführt sind und dort in der Nähe der Innenwand enden. Diese Rohre 424 weisen im Pyrolyse-Reaktor nach unten zur Anschlußstelle des Abfuhrkanals 415 zeigende
35 Öffnungen 426 auf. Das andere Ende der Rohre 424 ist im Außenraum an eine Ringleitung 428 angeschlossen, die den Pyrolyse-Reaktor umgibt. Die Ringleitung 428 ist ihrerseits mit der Wirbelgasleitung 94 verbunden (vgl. auch Figur 1).

Im kreiszylindrischen Bereich des Pyrolyse-Reaktors 410 sind die horizontal verlaufenden Mantelstrahlheizrohre 44 vorgesehen, von denen in Figur 4 lediglich ein Stück eingezeichnet ist. Zur Versorgung und Entsorgung der Mantelstrahlheizrohre sind, genau wie in Figur 1, die Heizgasleitung 46, die Luftleitung 50 sowie
45 die Abgasleitung 142 vorgesehen.

Das für die Zufuhr des fließfähigen Destillationsrückstands vorgesehene Zufuhrrohr 420 ist unterhalb der Rohre 424 am kreiskegelförmigen Bereich 414 des Pyrolyse-Reaktors angeordnet. Erforderlichenfalls sind mehrere Zufuhrrohre 420 vorgesehen und gleichmäßig am Umfang verteilt angeordnet. Das Zufuhrrohr 420 durchdringt ungefähr rechtwinklig die Wand des Pyrolyse-Reaktors und es weist an seinem oberen Ende eine
50 Sprühdüse 422 auf, die vertikal nach oben gerichtet ist und demnach nach oben in das Wirbelbett 416 sprüht. Ist nur eine einzige Sprühdüse vorhanden, dann ist diese zentrisch angeordnet. Sind mehrere Sprühdüsen vorgesehen, so sind sie über dem Querschnitt des Pyrolysereaktors gleichmäßig verteilt angeordnet.

Da das Zufuhrrohr 420 innerhalb des Pyrolysereaktors unmittelbar dem heißen Wirbelbett 416 ausgesetzt ist, muß das Zufuhrrohr 420 dort mit einer Wasserkühlung versehen sein. In Figur 5 ist der Bereich des Zufuhrrohres 420 als Einzelheit und in größerem Maßstabe dargestellt. Das Zufuhrrohr 420 ist hier auf die gleiche Weise wie das Zufuhrrohr 320 gemäß Figur 3 gekühlt, so daß bezüglich des Aufbaus auf die Beschreibung der Figur 3 verwiesen wird. Der einzige Unterschied besteht darin, daß am Ende des Zufuhrrohres 420 ein Bogen
55 430 vorgesehen ist, der die vertikal angeordnete Sprühdüse 422 mit dem geneigt verlaufenden Zufuhrrohr 420

verbindet. Auch hier ist die Sprühdüse 422 mit einer Isolierschicht 124 versehen, die sich im vorliegenden Fall zusätzlich noch über den Bogen 430 erstreckt, der das geneigt verlaufende Zufuhrrohr mit der Sprühdüse 422 verbindet. Wie weiter aus Figur 5 ersichtlich, ist die Wand 432 des Pyrolyse-Reaktors genauso ausgebildet, wie es im Zusammenhang mit Fig. 6 erläutert wurde. Die Isolierung besteht aus dem gleichen Material und hat die gleichen Dimensionen wie im Beispiel gemäß Fig. 1 oder 3.

Während des Betriebs der Anlage wird durch die Wirbelgasleitung 94 der Ringleitung 428 Pyrolysegas als Wirbelgas zugeführt. Von der Ringleitung 428 strömt das Wirbelgas durch die Rohre 424 in den Pyrolyse-Reaktor 410 und tritt dort aus den Öffnungen 426 schräg nach unten aus. Hierdurch wird das im Pyrolyse-Reaktor vorhandene Wirbelmaterial, vorzugsweise Sand, aufgewirbelt und es entsteht das Wirbelbett 416. Die Beheizung des Wirbelbettes erfolgt hierbei durch das Mantelstrahlheizrohr 44, das auf die gleiche Weise wie weiter oben beschrieben, betrieben wird. Gleichzeitig wird der fließfähige Destillationsrückstand durch die isolierte Rohrleitung 26 vom Behälter 32 dem Zufuhrrohr 420 zugeführt und durch die Sprühdüse 422 in das Wirbelbett 416 eingesprüht (vgl. auch Figur 1). Hierbei wird das Zufuhrrohr 420 durch Kühlwasser gekühlt. Im Wirbelbett wird der eingesprühte Destillationsrückstand, wie im Zusammenhang mit Figur 1 beschrieben, unter Luftabschluß thermisch zersetzt und das Pyrolysegas durch die Gasleitung 66 den Kühlern zugeführt. Zur Schadstoffbindung werden auch hier, genauso wie im Ausführungsbeispiel gemäß Figur 1, Zuschlagstoffe zugeführt, die dem Behälter 64 entnommen wurden.

Der Pyrolyse-Rückstand wird durch den Abfuhrkanal 415 aus dem Pyrolyse-Reaktor abgeführt und mit Hilfe der Förderschnecke 421 in den Außenraum 110 gefördert. Der Pyrolyse-Rückstand wird dann, genau wie im Ausführungsbeispiel nach Figur 1, einer Abfalldeponie zugeführt. Durch Änderung der Drehzahl des Motors 423 wird die Förderleistung der Förderschnecke 421 derart einreguliert, daß das Wirbelbett 416 die gewünschte Höhe oder Dicke aufweist.

Die Begriffe "Altöl" und "Abfallöl" im Sinne vorliegender Erfindung umfassen außer den eigentlichen Ölen dieser Art insbesondere auch jene Öle, die in vorliegender Beschreibung auf der Seite 6, unten, und auf Seite 7, oben, genannt sind.

In Fig. 7 ist der obere Endbereich der Sprühdüse 122, 422 als Einzelheit und in einer Darstellung gezeigt, die gegenüber den Darstellungen der Figuren 2, 4 und 5 vergrößert ist. Man erkennt die metallische Sprühdüse 122 bzw. 422, die sich verjüngt und eine Austrittsöffnung 156 aufweist. Die Sprühdüse ist von einer Isolierschicht 124 umgeben, die Austrittsöffnung 156 bleibt jedoch frei. Die Isolierschicht 124 besteht vorzugsweise aus den weiter oben genannten Stoffen. Vorzugsweise ist die Austrittsöffnung 156 mit einem Drallkörper versehen, der die Zerstäubung der Sprühdüse verbessert. Solche Drallkörper für Sprühdüsen sind bekannt, im vorliegenden Fall ist der Drallkörper daher in der Zeichnung nicht dargestellt. Der Durchmesser der Austrittsöffnung 156 ist klein gegenüber dem Durchmesser der Zufuhrrohre 20, 320, 420.

Anhang

Tabelle 1 Prozeßtemperatur und Produktmengen bei der Pyrolyse von Altöldestillationsrückständen

Pyrolysetemperatur:	650°C	750°C
Produktgas (Gewichts-%)	26,8	47,8
Produktöl	60,7	40,4
Rückstand	12,5	11,8

Tabelle 2 Zusammensetzung der Pyrolysegase aus der
Pyrolyse von Altöldestillationsrückständen

5

	Pyrolysetemperatur:	650°C	750°C
10	Methan (Gewichts-%)	29,5	42,3
	Wasserstoff	1,1	1,4
	Stickstoff	3,2	0,5
	Kohlenmonoxid	2,9	1,2
15	Ethen	21,1	31,0
	Ethan	12,8	7,1
	Propen	14,6	6,7
20	Propan	1,7	0,4
	Buten	8,4	2,0
	Butadien	0,3	2,1
	Pentadien	2,1	1,1
25	<u>andere Kohlenwasserstoffe</u>	<u>2,3</u>	<u>4,2</u>

30

Ansprüche

1. Verfahren zum pyrolytischen Verwerten von Destillationsrückstand, der bei der thermischen Aufarbeitung von Altöl und/oder Abfallöl anfällt, dadurch gekennzeichnet, daß der Destillationsrückstand in fließfähigem Zustand, jedoch höchstens mit einer Grenztemperatur, die unterhalb der Verkokungstemperatur des Destillationsrückstandes liegt sowie einen Sicherheitsabstand zur Verkokungstemperatur aufweist, und unter Abschirmung gegen eine die Grenztemperatur übersteigende weitere Erhitzung in einen Pyrolyse-Reaktor (10 ; 410) eingebracht und in einem auf 400 bis 900°C indirekt aufgeheizten Wirbelbett (16 ; 416) einer Pyrolyse unterworfen wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Wirbelbett (16 ; 416) durch mindestens ein Strahlheizrohr (44) aufgeheizt wird.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß der Destillationsrückstand mit Hilfe mindestens einer durch eine Isolierschicht (124) gegen Erhitzung abgeschirmten Sprühdüse (122 ; 422) in das Wirbelbett (16, 416) eingesprüht wird.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß der Destillationsrückstand in den unteren Bereich des Wirbelbettes (16, 416) eingebracht wird.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß der Destillationsrückstand in jenen Bereich des Wirbelbettes (16 ; 416) eingeführt wird, in dem das für die Bildung des Wirbelbettes erforderliche Wirbelgas in den Pyrolyse-Reaktor (10 ; 410) eingeführt wird.
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß im Bereich des Pyrolysereaktors der Destillationsrückstand durch ein gegen Wärmeeinfall von außen geschütztes Zufuhrrohr (20 ; 320 ; 420) in den Pyrolyse-Reaktor (10 ; 410) eingeführt wird.
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß das Wirbelbett (16 ; 416) mit Hilfe von Pyrolysegas, das von flüssigen Bestandteilen befreit ist, erzeugt wird.
8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß der Pyrolyserückstand durch einen Überlaufkanal (54) oder eine Förderschnecke (421) aus dem Pyrolyse-Reaktor abgeführt wird.
9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß in das Wirbelbett (16 ; 416) feingemahlener Kalk, Calciumoxid oder Dolomit zur Schwefelbindung eingeführt wird.

10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß der Destillationsrückstand auf Grenztemperatur erhitzt in den Pyrolysereaktor eingebracht wird.

11. Anwendung des Verfahrens nach einem der Ansprüche 1 bis 10 zur Verwertung von Destillationsrückstand, der bei der fraktionierten Destillation von Chlorverbindungen enthaltendem Altöl und/oder Abfallöl anfällt, dessen Chlorverbindungen vor der fraktionierten Destillation des Altöls oder Abfallöls durch metallisches Natrium in Natriumchlorid umgewandelt wurden.

Revendications

1. Procédé de mise en valeur par pyrolyse de résidu de distillation, qui s'accumule lors du traitement thermique d'huile usée et/ou d'huile résiduaire, caractérisé en ce que le résidu de distillation est introduit dans un réacteur de pyrolyse (10 ; 410) à l'état fluide, mais au maximum à une température limite qui est située en dessous de la température de cokéfaction du résidu de distillation et qui présente un écart de sécurité par rapport à la température de cokéfaction, et sous une protection vis-à-vis d'un chauffage supplémentaire dépassant la température limite et en ce qu'il est soumis à une pyrolyse dans un lit fluidisé (16 ; 416) chauffé indirectement à 400 jusqu'à 900°C.

2. Procédé suivant la revendication 1, caractérisé en ce que le lit fluidisé (16 ; 416) est chauffé par au moins un tube de chauffage radiant (44).

3. Procédé suivant l'une des revendications 1 et 2, caractérisé en ce que le résidu de distillation est pulvérisé dans le lit fluidisé (16, 416) à l'aide d'au moins une tuyère de pulvérisation (122 ; 422) qui est protégée contre un chauffage par une couche isolante (124).

4. Procédé suivant l'une des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que le résidu de distillation est introduit dans la zone inférieure du lit fluidisé (16, 416).

5. Procédé suivant l'une des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que le résidu de distillation est introduit dans la zone du lit fluidisé (16 ; 416) dans laquelle le gaz de tourbillonnement nécessaire à la formation du lit fluidisé est introduit dans le réacteur de pyrolyse (10 ; 410).

6. Procédé suivant l'une des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que, dans la zone du réacteur de pyrolyse, le résidu de distillation est introduit dans le réacteur de pyrolyse (10 ; 410) par un tube d'amenée (20 ; 320 ; 420) protégé de l'extérieur vis-à-vis d'une pénétration de chaleur.

7. Procédé suivant l'une des revendications 1 à 6, caractérisé en ce que le lit fluidisé (16 ; 416) est produit à l'aide de gaz de pyrolyse qui est libéré d'éléments liquides.

8. Procédé suivant l'une des revendications 1 à 7, caractérisé en ce que le résidu de pyrolyse est évacué du réacteur de pyrolyse par un canal de trop-plein (54) ou par une vis transporteuse (421).

9. Procédé suivant l'une des revendications 1 à 8, caractérisé en ce que de la chaux, de l'oxyde de calcium ou de la dolomie finement moulu est introduit dans le lit fluidisé (16 ; 416) pour la fixation du soufre.

10. Procédé suivant l'une des revendications 1 à 9, caractérisé en ce que le résidu de distillation est introduit dans le réacteur de pyrolyse en étant chauffé à la température limite.

11. Application du procédé suivant l'une des revendications 1 à 10 pour la mise en valeur de résidu de distillation qui s'accumule lors de la distillation fractionnée d'huile usée et/ou d'huile résiduaire qui contient des composés chlorés et dont les composés chlorés ont été, avant la distillation fractionnée de l'huile usée ou de l'huile résiduaire, convertis en chlorure de sodium par du sodium métallique.

Claims

1. Process for the pyrolytic utilization of distillation residue obtained in the thermal processing of spent oil and/or waste oil, characterized in that the distillation residue, in a flowable state but at most at a limiting temperature which is below the carbonization temperature of the distillation residue and includes a safety margin relative to the carbonization temperature, and with screening from further heating to a temperature exceeding the limit, is introduced into a pyrolysis reactor (10 ; 410) and subjected to pyrolysis in a fluidized bed (16 ; 416) which has been indirectly heated to 400 to 900°C.

2. Process according to Claim 1, characterized in that the fluidized bed (16 ; 416) is heated by at least one radiant heating tube (44).

3. Process according to Claim 1 or 2, characterized in that the distillation residue is sprayed into the fluidized bed (16, 416) by means of at least one spray nozzle (122 ; 422) which is screened from heating by an insulating layer (124).

4. Process according to one of Claims 1 to 3, characterized in that the distillation residue is introduced into

the lower region of the fluidized bed (16 ; 416).

5. Process according to one of Claims 1 to 4, characterized in that the distillation residue is introduced into that region of the fluidized bed (16 ; 416) in which the fluidizing gas required for forming the fluidized bed is introduced into the pyrolysis reactor (10 ; 410).

5 6. Process according to one of Claims 1 to 5, characterized in that, in the region of the pyrolysis reactor, the distillation residue is introduced into the pyrolysis reactor (10 ; 410) through a feed pipe (20 ; 320 ; 420) which is protected against incidence of heat from the outside.

7. Process according to one of Claims 1 to 6, characterized in that the fluidized bed (16 ; 416) is generated by means of pyrolysis gas which has been freed of liquid constituents.

10 8. Process according to one of Claims 1 to 7, characterized in that the pyrolysis residue is discharged from the pyrolysis reactor via an overflow channel (54) or a conveyor screw (421).

9. Process according to one of Claims 1 to 8, characterized in that finely ground lime, calcium oxide or dolomite is introduced into the fluidized bed (16 ; 416) in order to fix sulphur.

15 10. Process according to one of Claims 1 to 9, characterized in that the distillation residue is heated to the limiting temperature before it is introduced into the pyrolysis reactor.

11. Use of the process according to one of Claims 1 to 10 for the utilization of distillation residue obtained in the fractional distillation of spent oil and/ or waste oil containing chlorine compounds, the chlorine compounds of which have been converted to sodium chloride by means of metallic sodium before the fractional distillation of the spent oil or waste oil.

20

25

30

35

40

45

50

55

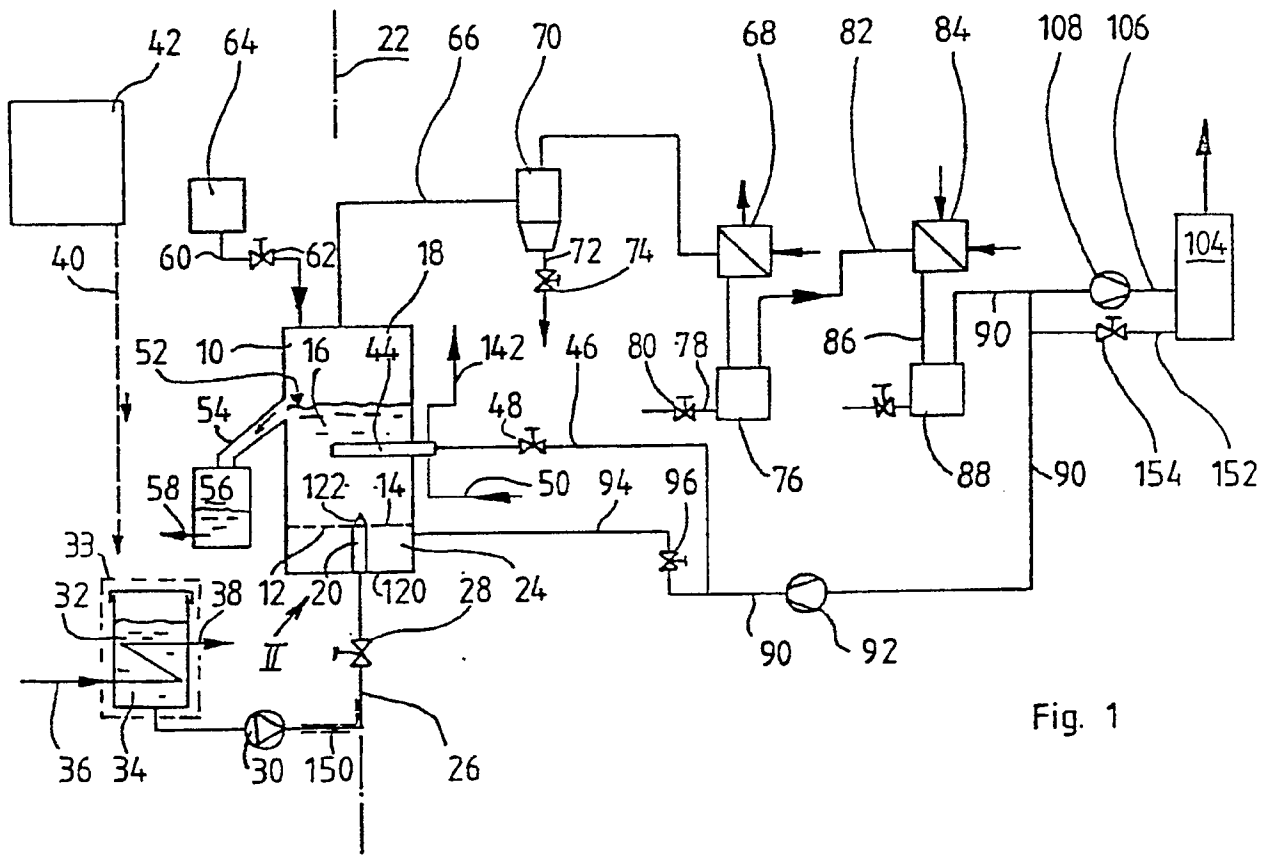


Fig. 1

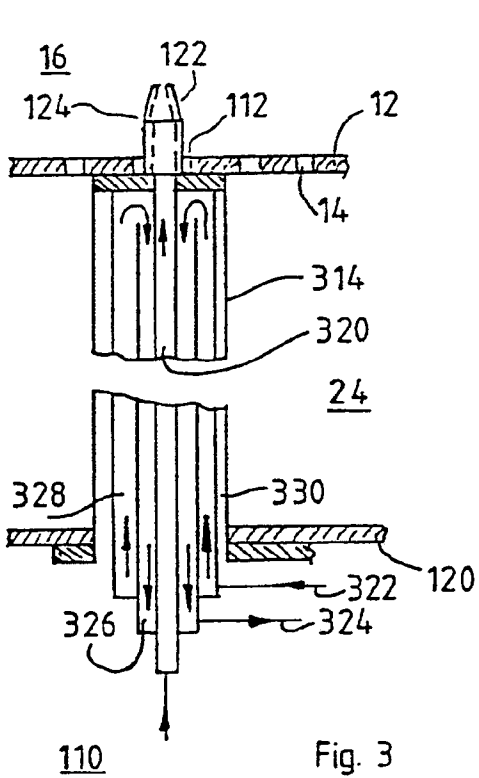


Fig. 3

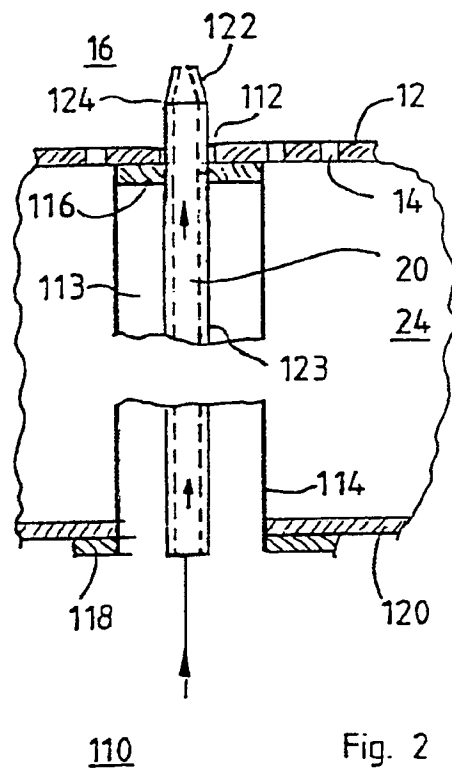


Fig. 2

Fig. 4

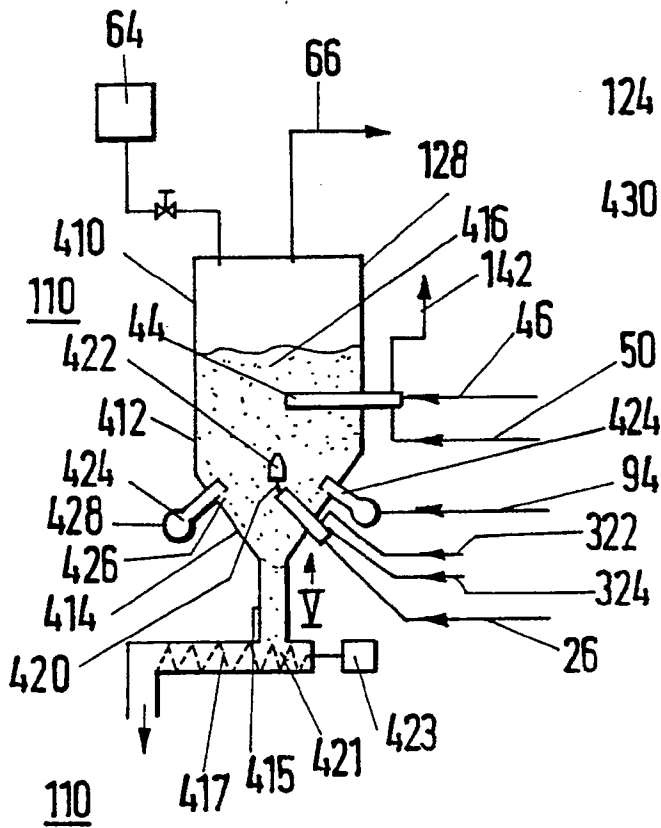


Fig. 5

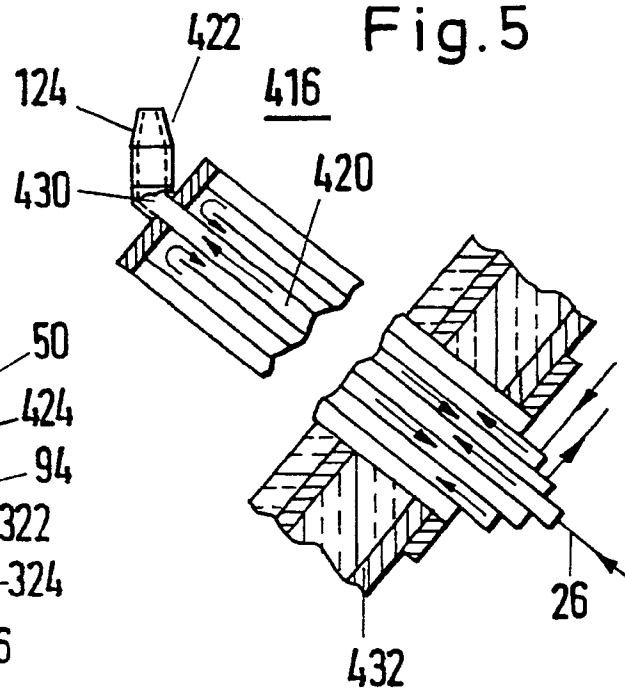


Fig. 6

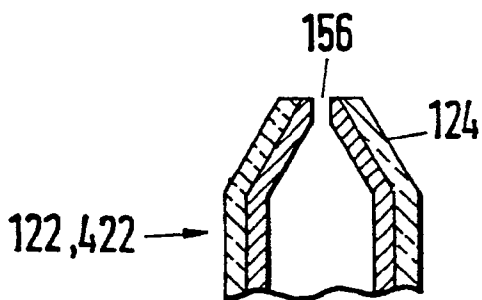
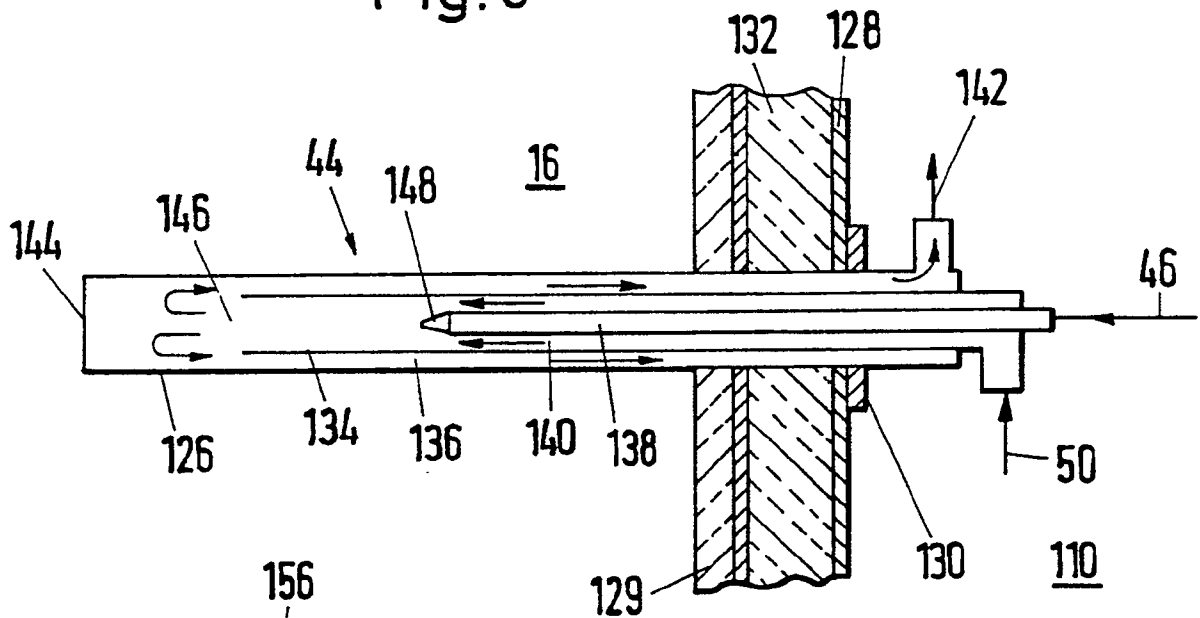


Fig. 7