

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11) Veröffentlichungsnummer:

0 321 807
A2

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: 88120665.0

(51) Int. Cl. 4: C10G 1/00 , C10G 1/10

(22) Anmeldetag: 10.12.88

(30) Priorität: 23.12.87 DE 3743752

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
28.06.89 Patentblatt 89/26(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH DE GB IT LI NL SE(71) Anmelder: Asea Brown Boveri
Aktiengesellschaft
Kallstadter Strasse 1
D-6800 Mannheim 31(DE)(72) Erfinder: Lechert, Hans, Prof. Dr.
Windmühlenweg 37
D-2000 Hamburg 52(DE)
Erfinder: Woebis, Volkert

Erikastrasse 75a
D-2000 Hamburg 20(DE)
Erfinder: Sung, Qun
Tweeltenbek 42
D-2000 Hamburg 62(DE)
Erfinder: Kaminsky, Walter, Prof. Dr.
Buschweg 52
D-2080 Pinneberg-Waldenau(DE)
Erfinder: Sinn, Hansjörg, Prof. Dr.
Poolsteg 14
D-2000 Norderstedt 3(DE)

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

(54) Verfahren zum Aufarbeiten von Abfallmaterial.

(57) Bei der Aufarbeitung von CH-Verbindungen enthaltendem Abfallmaterial durch Pyrolyse entstehen eine Flüssigfraktion und eine Gasfraktion, wobei das Massenverhältnis dieser Fraktionen ungefähr gleich 1 ist. Da die Flüssigfraktion für eine Weiterverarbeitung geeigneter als die Gasfraktion ist, wird angestrebt, die Flüssigfraktion zu Lasten der Gasfraktion zu vergrößern.

Um dies zu erreichen, wird das Pyrolysegas bis zum Übergang des Benzols und der höhersiedenden gasförmigen Pyrolysegas-Bestandteile in die flüssige Phase gekühlt, so daß eine benzolhaltige Flüssigfraktion entsteht. Aus der benzolhaltigen Flüssigfraktion wird ein Benzol- und Toluol enthaltendes Gasgemisch ausgetrieben und zusammen mit der Gasfraktion bei einer Temperatur von 300 bis 450° Celsius über einen zeolithischen Katalysator geleitet und dann durch Kühlung in eine bei Atmosphärendruck flüssigen Fraktion und eine Restgasfraktion getrennt.

Hierdurch wird der Anteil der Flüssigfraktion und somit die Wirtschaftlichkeit des Verfahrens wesentlich erhöht.

EP 0 321 807 A2

Verfahren zum Aufarbeiten von Abfallmaterial.

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Aufarbeiten von Kohlenwasserstoffverbindungen enthaltendem Abfallmaterial, insbesondere Kunststoff- oder Gummiabfälle enthaltendem Abfallmaterial, wobei das Abfallmaterial pyrolytisch zersetzt und das entstandene Pyrolysegas durch Kühlung in eine Flüssigfraktion und eine Gasfraktion überführt wird.

5 Aus dem Allgemeinen Stand der Technik ist es bekannt, aus dem bei der Pyrolyse des Abfallmaterials gewonnenen Pyrolysegas durch eine durch Kühlung bewirkte teilweise Kondensation des Pyrolysegases eine Flüssigfraktion zu bilden, wobei das nichtkondensierte, verbleibende Pyrolysegas als Gasfraktion anfällt. Das Gewichtsverhältnis von Flüssigfraktion zu Gasfraktion hat einen Wert von ungefähr 1.

Die Gasfraktion, die hauptsächlich Wasserstoff, Methan, Ethan, Ethen, Propans Propen sowie in
10 geringen Mengen - insgesamt ungefähr 5 Volumenprozent - höhere gesättigte und ungesättigte Kohlenwasserstoffe enthält, wird zu ungefähr 15 bis 30 Gew.% für die Durchführung des Pyrolyseverfahrens eingesetzt. Dies geschieht vorzugsweise durch die Verwendung der Gasfraktion als Heizgas und/oder im Falle einer Pyrolyse in einem Wirbelbett durch den Einsatz als Wirbelgas. Die noch übrig bleibende Gasfraktion ist trotz ihrer interessanten Bestandteile auf dem Markt kaum abzusetzen, auch sind Lagerung,
15 Transport und Verarbeitung aufwendig und schwierig durchzuführen. Im Gegensatz hierzu ist die Verwertung oder Weiterverarbeitung der Flüssigfraktion, die wertvolle Bestandteile wie Benzol, Toluol und Xylol (BTX-Aromate) enthält, völlig unproblematisch.

Der Erfindung liegt daher die Aufgabe zugrunde, bei einem Verfahren der eingangs genannten Art die Flüssigfraktion auf einfache Weise zu vergrößern.

20 Zur Lösung dieser Aufgabe werden erfindungsgemäß zwei Wege vorgeschlagen. Der eine Lösungsweg besteht darin, daß das Pyrolysegas bis zum Übergang des in ihm enthaltenen gasförmigen Benzols sowie der höhersiedenden gasförmigen Pyrolysegas-Bestandteile in die flüssige Phase gekühlt und eine benzolhaltige Flüssigfraktion gebildet wird, daß aus der benzolhaltigen Flüssigfraktion ein Benzol und Toluol enthaltendes Gasgemisch gewonnen wird, daß das Gasgemisch zusammen mit der Gasfraktion bei einer
25 Temperatur von 300 bis 450° Celsius mit einem zeolithischen Katalysator in Kontakt gebracht wird, und daß das katalytisch behandelte Gasgemisch durch Kühlung in eine bei Umgebungstemperatur flüssige Fraktion und eine Restgasfraktion getrennt wird.

Es wird also das Pyrolysegas soweit gekühlt, daß das in ihm enthaltene gasförmige Benzol einschließlich der Bestandteile, die einen gegenüber Benzol höheren Siedepunkt haben, in die flüssige Phase
30 übertreten und eine benzolhaltige Flüssigfraktion entsteht. Da das Benzol bei Umgebungsdruck einen Siedepunkt von 80° Celsius besitzt und die Kühlung ungefähr bei Umgebungsdruck durchgeführt wird, muß das Pyrolysegas ungefähr auf 75 bis 80° Celsius abgekühlt werden, um die benzolhaltige Flüssigfraktion zu erhalten. Diese benzolhaltige Flüssigfraktion wird nun auf eine Temperatur oberhalb des Siedepunkts des Toluols erhitzt und ein Gasgemisch ausgetrieben, das zusammen mit der nach der Gewinnung der
35 benzolhaltigen Flüssigfraktion übriggebliebenen Gasfraktion über einen zeolithischen Katalysator bei erhöhter Temperatur geleitet wird. Hierbei reagieren die in der Gasfraktion vorhandenen Olefine mit den niedriger siedenden und in gasförmiger Form vorliegenden Anteilen der Flüssigfraktion, insbesondere Benzol und Toluol, zu kondensierbaren Produkten. Aus Benzol und Ethen entsteht hierbei Ethylbenzol. Überraschenderweise entsteht keineswegs soviel Isopropylbenzol, wie dem ursprünglichen Propengehalt der Restgasfraktion entsprochen hätte. Es muß vielmehr davon ausgegangen werden, daß Propen mit Propen selbst zu Benzol reagiert und alkyliert wird. Insgesamt gesehen entsteht ein katalytisch behandeltes Gasgemisch, das eine große Zahl von alkylierten Aromaten enthält. Durch Kühlung werden diese Aromaten in eine bei Umgebungsdruck flüssige Fraktion und eine Restgasfraktion getrennt. Hierbei zeigt es sich, daß die in der Gasfraktion enthaltenen Olefine zu mehr als 80 bis 90 Gew.% verschwunden sind und in flüssige und somit
45 leicht transportierbare und marktgängige Kohlenwasserstoffe umgewandelt worden sind.

Die verbleibende Restgasfraktion, in der nur noch sehr wenig Olefine vorhanden sind (ungefähr 3 Gew.%), enthält im wesentlichen Wasserstoff, Methan, Ethan, Propan sowie Spuren ungesättigter und gesättigter höherer Kohlenwasserstoffe. Obwohl diese Restgasfraktion jetzt nur noch 30 bis 35 Gew.% des Einsatzgutes beträgt, ist sie noch vollständig ausreichend, um das Pyrolyseverfahren autark zu betreiben.
50 Die Restgasfraktion enthält noch genügend Anteile an gesättigten C1- bis C3-Kohlenwasserstoffverbindungen und ist daher für den Einsatz z.B. als Heizgas und Wirbelgas für die Durchführung des Pyrolyseverfahrens bestens geeignet und ausreichend.

Der zweite Weg zur Lösung der Aufgabe besteht erfindungsgemäß darin, daß die Kühlung des Pyrolysegases auf eine solche Temperatur durchgeführt wird, bei der eine besondere Gasfraktion entsteht, deren Anteile an C2- und C3-Olefinen sowie C6- und C7-Aromaten ein Molverhältnis von ungefähr 1

aufweisen, daß die besondere Gasfraktion mit einem zeolithischen Katalysator bei einer Temperatur von 300 bis 450° Celsius in Kontakt gebracht wird, und daß die katalytisch behandelte besondere Gasfraktion durch Kühlung in eine bei Atmosphärendruck flüssige Fraktion und eine Restgasfraktion getrennt wird.

Im Unterschied zum ersten Lösungsweg wird aus dem Pyrolysegas zunächst keine Flüssigfraktion gewonnen und daraus ein Benzol und Toluol enthaltendes Gasgemisch erzeugt. Das Pyrolysegas wird vielmehr lediglich auf eine solche Temperatur abgekühlt, bei der eine besondere Gasfraktion entsteht, die Anteile an C2- und C3-Olefinen sowie C6- und C7-Aromaten aufweist, wobei das Molverhältnis der C2- und C3-Olefine zu den C6- und C7-Aromaten ungefähr 0,8 bis 1,2, vorzugsweise ungefähr 1 beträgt. Zur Erzeugung dieser besonderen Gasfraktion muß das Pyrolysegas auf eine Temperatur von ungefähr 80 bis 100° Celsius abgekühlt werden. Die besondere Gasfraktion wird dann genauso wie beim ersten Lösungsweg und mit dem gleichen Endergebnis weiterbehandelt.

Für die Gewinnung der besonderen Gasfraktion ist es zweckmäßig, daß die Kühlung der besonderen Gasfraktion auf eine Temperatur oberhalb des Siedepunkts des Benzols durchgeführt wird, vorzugsweise auf eine Temperatur die höchstens um 10 bis 20° Celsius oberhalb des Siedepunkts liegt. Da das Verfahren ungefähr bei Umgebungsdruck durchgeführt wird, sind die Angaben des Siedepunktes auf Umgebungsdruck bezogen. Wird die Kühlung bei einem Druck durchgeführt, der vom Umgebungsdruck abweicht, so ist die Kühltemperatur dem Druck entsprechend zu ändern.

Gemäß einer vorteilhaften Weiterbildung der Erfindung, die besonders für die Aufarbeitung von Abfallmaterial bis zu einer Jahresleistung von 10 000 Tonnen geeignet ist, wird der Katalysator als Festbettkatalysator ausgebildet und die Kontaktzeit des Gasgemisches bzw. der besonderen Gasfraktion mit dem Katalysator auf 0,3 bis 2 Sekunden, vorzugsweise 0,7 bis 1,5 Sekunden, festgelegt.

Bei höheren Durchsätzen -über 10 000 Tonnen pro Jahr- empfiehlt es sich, daß der Katalysator in feinkörniger Form verwendet und zur Bildung eines Wirbelbettes eingesetzt wird, und daß die Kontaktzeit des Gasgemisches bzw. der besonderen Gasfraktion mit dem Wirbelbett 0,4 bis 1,5 Sek., vorzugsweise 0,5 bis 1,1 Sek. beträgt.

Damit eine möglichst große flüssige Fraktion entsteht, wird gemäß einer bevorzugten Ausgestaltung der Erfindung das Gasgemisch bzw. die besondere Gasfraktion bei einer Temperatur von 350 bis 410° Celsius mit dem Katalysator in Kontakt gebracht. Aus dem gleichen Grunde ist es zweckmäßig, daß als Katalysator der handelsübliche Katalysator ZSM5 eingesetzt wird.

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

Hierbei zeigt:

Fig. 1 das Schaltschema einer Pyrolyseanlage für die Durchführung des Verfahrens gemäß dem ersten Lösungsweg,

Fig. 2 eine Pyrolyseanlage für die Durchführung des Verfahrens gemäß dem zweiten Lösungsweg und

Fig. 3 die Einzelheit III der Figuren 1 und 2 als Ausführungsvariante.

In den einzelnen Figuren wiederkehrende gleiche Bauteile sind nur insoweit mit Bezugszeichen versehen, als dies für das Verständnis erforderlich ist.

Die Anlage gemäß Fig. 1 weist einen stehenden Pyrolysereaktor 10 auf, dessen oberer Bereich 12 kreiszylindrisch ausgebildet ist. Der sich nach unten anschließende untere Bereich 14 verjüngt sich keiskegelförmig nach unten und ist an seinem Ende mit einer Abfuhrleitung 16 versehen. Das sich während des Betriebs im Pyrolysereaktor ausbildende Wirbelbett 18 weist eine vertikale Höhe auf, die ungefähr 80 bis 90% der lichten Höhe des Pyrolysereaktors beträgt, so daß oberhalb des Wirbelbettes ein Gasraum 20 frei bleibt. Für das Einbringen des Abfallmaterials in den Pyrolysereaktor ist eine Zufuhrleitung 22 vorgesehen, die in das Wirbelbett 18 mündet. Im unteren Bereich 14 sind an den Pyrolysereaktor Wirbelgasleitungen 24 angeschlossen, die unter Zwischenschaltung eines Regel- und Absperrorgans 26 mit der Gasleitung 28 verbunden sind. In das Wirbelbett 18 tauchen mehrere Heizrohre horizontal oder vertikal ein, von denen in den Zeichnungen der Übersicht wegen lediglich ein einziges Heizrohr 30 dargestellt ist. Die gasbefeuchten Heizrohre 30 dienen zur indirekten Erhitzung des Wirbelbettes. Zur Heizgasversorgung sind die Heizrohre 30 durch eine Leitung 32 mit eingefügtem Regel- und Absperrorgan 34 an die Gasleitung 28 angeschlossen, in der die brennbare Restgasfraktion geführt wird, die in der Anlage erzeugt wird und als Heizgas und Wirbelgas dient. Die für die Verbrennung erforderliche Verbrennungsluft wird jedem Heizrohr durch eine Leitung 36 zugeführt, die Abgase werden jeweils durch eine Abgasleitung 38 in die Umgebung 40 abgeleitet.

Der Gasraum 20 des Pyrolysereaktors ist durch eine Leitung 42 mit einer Kühlstufe 46 verbunden,

wobei in die Leitung 42 ein Zyklonabscheider 44 eingefügt ist. Die Leitung 42 ist an das obere Ende eines zylindrischen, stehenden Kühlers 48 der Kühlstufe angeschlossen, das untere Ende des Kühlers mündet in einen Abscheidebehälter 50. Im Kühler selbst ist eine Kühlschlange 52 angeordnet, die durch die Leitung 54 mit einem Kühlmedium, vorzugsweise Kühlwasser oder Kühlsole, versorgt wird. Die Abfuhr des Kühlmediums geschieht durch die Leitung 56. In die Leitung 54 ist ein Dreiwegeventil 58 eingefügt, dessen dritter Anschluß durch eine Leitung 60 mit der Leitung 56 verbunden ist. Zur Betätigung des Dreiwegeventils 58 ist im Kühler 48 unterhalb der Kühlschlange 52 ein Temperaturfühler 62 vorgesehen, der durch eine gestrichelt gezeichnete Steuerleitung 64 mit dem Dreiwegeventil 58 verbunden ist. Erforderlichenfalls ist in die Steuerleitung noch ein nicht dargestellter Kraftverstärker eingefügt.

Der untere Bereich des Abscheidebehälters 50 dient als Flüssigkeitsraum 66, der darüber verbleibende freie Raum 68 dient als Gasraum.

Der Flüssigkeitsraum 66 ist unten durch eine Leitung 70 mit eingefügtem Absperr- und Regelorgan 72 mit dem oberen Bereich 74 eines stehenden, kreiszylindrischen und geschlossenen Verdampfungsbehälters 76 verbunden. Im unteren Bereich 78 des Verdampfungsbehälters ist eine Heizschlange 80 angeordnet und durch eine Vorlaufleitung 82 und eine Rücklaufleitung 84 mit einem Heizkessel 86 verbunden. Hierbei ist in die Vorlaufleitung 82 ein Dreiwegemischventil 88 eingefügt und mit einer Mischleitung 90 mit der Rücklaufleitung 84 verbunden. Zur Betätigung des Dreiwegemischventils 88 ist im unteren Bereich 78 des Verdampfungsbehälters 76 ein Temperaturfühler 92 angeordnet, der durch eine gestrichelt gezeichnete Steuerleitung 94 auf das Dreiwegemischventil 88 einwirkt. Am tiefsten Punkt des Verdampfungsbehälters 76 ist noch eine Leitung 96 vorgesehen, in die ein der Zeichnung nicht dargestelltes Absperrorgan eingefügt ist.

Der Heizkessel 86 ist mit einem Gasbrenner 98 versehen, der durch eine Leitung 100 mit eingefügtem Regel- und Absperrorgan 102 mit der Gasleitung 28 verbunden ist. Das Abgas des Heizkessels 86 wird durch die Abgasleitung 104 an die Umgebung abgeführt.

Der freie Raum 68 des Abscheidebehälters 50 sowie der obere Bereich 74 des Verdampfungsbehälters 76 sind jeweils durch eine Leitung 106 bzw. 108 mit dem Eingang eines Gasförderers oder Verdichters 110 verbunden. Der Ausgang des Verdichters 110 ist durch die Leitung 112 mit dem unteren Ende eines stehenden, zylindrischen Behälters 114 verbunden, in dem der Katalysator in Form von stückigen Zeolithen 116 vorhanden ist, es handelt sich demnach um einen Festbettkatalysator. Der Behälter 114 ist zur Beheizung des Katalysators unter Bildung eines allseitigen Zwischenraumes 118 von einem Mantel 120 umgeben. Unterhalb des Behälters 114 ist im Zwischenraum 118 ein Gasbrenner 122 angeordnet, der durch eine Leitung 124 mit eingefügtem Regel- und Absperrorgan 126 mit der Gasleitung 28 verbunden ist. Für die Abfuhr der Verbrennungsabgase ist an den oberen Bereich des Zwischenraums 118 eine Abgasleitung 128 angeschlossen, die in die Umgebung 40 mündet. Die Stückgröße der Zeolithe beträgt ungefähr 3 bis 20mm.

Das obere Ende des Behälters 114 ist durch eine Leitung 130 mit einer weiteren Kühlstufe 132 verbunden. Hierbei mündet die Leitung 130 in das obere Ende eines stehenden, kreiszylindrischen Kühlers 134, dessen unteres Ende in einen weiteren Abscheidebehälter 136 mündet. Im Kühler 134 ist eine Kühlschlange 138 angeordnet, deren Kühlwasser- oder Kühlsoleversorgung durch die Leitungen 140 erfolgt. Der stehende, kreiszylindrische weitere Abscheidebehälter 136 weist einen unteren Bereich 142 auf, der für die Aufnahme von Flüssigkeit vorgesehen ist, wogegen der darüber verbleibende obere Bereich 144 für die Aufnahme von Gasen bestimmt ist. An der tiefsten Stelle des unteren Bereiches 142 ist eine Leitung 146 angeschlossen, die mit einem Absperrorgan 148 versehen ist.

An den oberen Bereich 144 des weiteren Abscheidebehälters 136 ist unter Zwischenschaltung eines Gasförderers oder Verdichters 150 die Gasleitung 28 angeschlossen. Mit der Gasleitung 28 ist stromab des Verdichters 150 noch die Leitung 152 verbunden, durch die überschüssiges Gas entnommen und Verbrauchern, z.B. zur Raumheizung, zugeführt wird. Die Verbraucher sind in Fig. 1 nicht dargestellt.

Falls es erforderlich sein sollte, empfiehlt es sich, zwischen den Verdichter 150 und den oberen Bereich 144 des weiteren Abscheidebehälters 136 noch mindestens eine weitere Kühlstufe und/oder einen Gaswäscher einzuschalten. Dies wird man dann tun, wenn das Gas am Ausgang der weiteren Kühlstufe 132 noch nicht auf Umgebungstemperatur abgekühlt ist und/oder noch Verunreinigungen enthalten sollte. Die vorgenannte Kühlstufe und der Gaswäscher ist in Fig. 1 nicht eingezeichnet.

Während des Betriebs strömt aus der Gasleitung 28 Gas, das hier als Wirbelgas dient, durch die Wirbelgasleitungen 24 in den Pyrolysereaktor 10. Hierdurch wird das dort vorhandene feinkörnige Wirbelmedium, vorzugsweise Sand mit einer Korngröße kleiner als 0,5mm, verwirbelt und es entsteht das Wirbelbett 18. Der Massenstrom des Gases, der für die Erzeugung des Wirbelbettes erforderlich ist, wird durch das Regel- und Absperrorgan 26 eingestellt. Gleichzeitig wird dem Heizrohr 30 Gas, das hier als Heizgas dient, durch die Leitung 32 sowie Verbrennungsluft durch die Leitung 36 zugeführt und das

Heizrohr durch die Gasverbrennung soweit erhitzt, daß es in der Lage ist, das Wirbelbett 18 auf eine Temperatur von 400 bis 1000° Celsius, vorzugsweise 600 bis 900° Celsius aufzuheizen. Das aus dem Heizrohr austretende Abgas wird durch die Abgasleitung 38 abgeführt, vorzugsweise zu einem nichtdargestellten Kamin. Die Heizleistung des Heizrohres wird durch das Regel- und Absperrorgan 34 eingestellt, mit dem die Gaszufuhr reguliert werden kann.

Das Abfallmaterial mit einer Stückgröße von zweckmäßig ungefähr maximal 10cm wird durch die Zufuhrleitung 22 in den unteren Bereich des Wirbelbettes eingebracht und dort in reduzierender Atmosphäre, das heißt in Abwesenheit von Sauerstoff, thermisch zersetzt. Die hierbei entstehenden brennbaren Pyrolysegase sammeln sich im Gasraum 20 des Pyrolysereaktors 10, wogegen der Pyrolyserückstand durch die Abfuhrleitung 16 aus dem Pyrolysereaktor abgeführt wird.

Aus dem Gasraum 20 strömt das Pyrolysegas durch die Leitung 42 zur Kühlstufe 46, wobei im Zyklonabscheider 44 vom Pyrolysegas mitgeführte feste Teilchen abgeschieden werden. Das Pyrolysegas tritt in den stehenden Kühler 48 oben ein und wird durch die Kühlschlange 48 gekühlt. Hierzu wird der Kühlschlange 52 Kühlwasser durch die Leitung 54 zugeführt, das nach der Wärmeaufnahme durch die Leitung 56 abgeführt wird. In der Leitung 54 ist ein Dreiwegemischventil 58 eingebaut, das über die Leitung 60 mit der Leitung 56 verbunden ist. Durch das Dreiwegemischventil wird die Temperatur und der Zustrom des Kühlwassers zu der Kühlschlange so eingestellt, daß das im Pyrolysegas enthaltene gasförmige Benzol sowie die höhersiedenden gasförmigen Bestandteile kondensieren und als Flüssigfraktion abgeschieden werden. Der Siedepunkt des Benzols liegt bei Umgebungsdruck bei 80° Celsius, das Pyrolysegas muß demnach im Kühler 48 auf eine Temperatur von ungefähr 75 bis 79° Celsius abgekühlt werden. Um diese Abkühlung sicherzustellen, ist im Kühler 48 unterhalb der Kühlschlange 52 ein Temperaturfühler 62 angeordnet, der durch die Steuerleitung 64 auf das Dreiwegemischventil 58 einwirkt. Hierzu wird das Dreiwegemischventil derart verstellt, daß sich in der Kühlschlange 52 eine Kühlwasserströmung einstellt, welche die gewünschte Kühlung erzielt.

Im Kühler 48 kondensiert nicht nur das Benzol, sondern es kondensieren auch jene Bestandteile des Pyrolysegas, deren Siedepunkte höher liegen als der des Benzols. Insbesondere kondensiert das im Pyrolysegas enthaltene Toluol, das ein Siedepunkt von ungefähr 111° Celsius aufweist. Die Kondensation in der Kühlstufe 46 findet bei Umgebungsdruck statt.

Die kondensierten Bestandteile, welche die benzolhaltige Flüssigfraktion bilden, sammeln sich im Flüssigkeitsraum 66 des Abscheidebehälters 50 und werden durch die Leitung 70 mit eingefügten Regel- und Absperrorgan 72 in den stehenden Verdampfungsbehälter 76 geleitet, wo sie sich im unteren Bereich 78 sammeln. Hierbei ist das Regel- und Absperrorgan 72 so eingestellt, daß sich im Flüssigkeitsraum 66 immer ein Teil der benzolhaltigen Flüssigfraktion enthalten ist und somit ein Gasübertritt vom oberen Bereich 74 des Verdampfungsbehälters zum freien Raum 68 des Abscheidebehälters vermieden ist. Im unteren Bereich 78 des Verdampfungsbehälters ist eine Heizschlange 80 vorgesehen, die durch die Vorlaufleitung 82 und die Rücklaufleitung 84 mit dem Wasser-Heizkessel 86 verbunden ist. Dieser Heizkessel ist durch einen schematisch angedeuteten Gasbrenner 98 beheizt, der durch die Leitung 100 mit eingefügtem Absperr- und Regelorgan 102 von der Gasleitung 28 mit Heizgas versorgt wird. Das Abgas wird durch die Abgasleitung 104 an die Umgebung abgegeben.

In der Vorlaufleitung 82 ist das Dreiwegemischventil 88 angeordnet, das durch die Steuerleitung 74 mit dem Temperaturfühler 92 verbunden ist. Dieser Temperaturfühler 92 ist im unteren Bereich 78 des Verdampfungsbehälters 76 angeordnet und regelt den Massenstrom und die Temperatur des Heizwassers in der Heizschlange 80. Die Regelung ist hierbei so eingestellt, daß die im unteren Bereich 78 gesammelte benzolhaltige Flüssigfraktion so weit erhitzt wird, daß das Benzol und das Toluol in gasförmiger Form ausgetrieben werden und ein Benzol und Toluol enthaltene Gasgemisch entsteht, das sich im oberen Bereich 74 sammelt. Die Erhitzung der benzolhaltigen Flüssigfraktion erfolgt bei Umgebungsdruck auf eine Temperatur über 111° C, vorzugsweise auf 120 bis 140° C. Das Gasgemisch wird durch die Leitung 108 dem Verdichter 110 zugeführt. Gleichzeitig strömt durch die Leitung 106 die im Kühler 48 anfallende und nach der Gewinnung der benzolhaltigen Flüssigfraktion übrig gebliebene Gasfraktion zum Verdichter 110 und vermischt sich mit dem Benzol und Toluol enthaltenden Gasgemisch, so daß ein Gesamtgasstrom entsteht. Dieser Gesamtgasstrom wird durch die Leitung 112 in den Behälter 118 unten eingeführt und durchströmt den zeolithischen Katalysator nach oben. Der Behälter 114 und somit der Katalysator 116 ist durch den schematisch angedeuteten Gasbrenner 122 beheizt, der durch die Leitung 124 und das Regel- und Absperrorgan 126 von der Gasleitung 28 mit Heizgas versorgt wird. Die Beheizung des Katalysators erfolgt hierbei auf eine Temperatur von vorzugsweise 350 bis 410° Celsius durch die im Zwischenraum 118 zur Abgasleitung 128 strömenden Rauchgase. Der Querschnitt des Behälters und somit des Katalysatorfestbettes ist so gewählt, daß das durchströmende Gas 0,3 bis 2 Sekunden, vorzugsweise 0,7 bis 1,5 Sekunden, mit dem Katalysator in Kontakt bleibt. Während des Durchströmens des Katalysators reagieren

die in der Gasfraktion vorhandenen gasförmigen Olefine mit dem gasförmigen Benzol und Toluol zu gasförmigen Produkten, die bei einer Abkühlung als flüssig Fraktion anfallen. Hierdurch wird der Anteil der Gasfraktion zu Gunsten der Flüssigfraktion verringert.

Für die Gewinnung der flüssigen Fraktion wird der aus dem Behälter 114 austretende, katalytisch behandelte Gesamtgasstrom durch die Leitung 130 der weiteren Kühlstufe 132 zugeführt und in den stehenden Kühler 134 oben eingeleitet. Die dort eingebaute Kühlschlange 138, die durch die Leitungen 144 mit Kühlwasser oder Kühlsole versorgt wird, kühlt den katalytisch behandelten Gesamtgasstrom auf eine Temperatur von 20 bis 60° Celsius ab. Das hierbei kondensierende Pyrolyseöl bildet die flüssige Fraktion und strömt zusammen mit dem übrigbleibenden Gas, das die Restgasfraktion darstellt, nach unten zum stehenden, weiteren Abscheidebehälter 136. Hier sammelt sich die Flüssigfraktion im unteren Bereich 142, die Restgasfraktion ist im oberen Bereich 144 des weiteren Abscheidebehälters 136 vorhanden. Die Flüssigfraktion wird durch die Leitung 146 aus dem weiteren Abscheidebehälter abgezogen und weiterverarbeitet, die brennbare Restgasfraktion wird dem Verdichter 150 zugeführt und in die Gasleitung 28 gefördert. Die Restgasfraktion wird als Heizgas den Gasbrennern und als Wirbelgas dem Pyrolyseaktor zugeführt. Das in der Anlage nicht benötigte restliche Gas wird durch die Leitung 152 weiteren Verbrauchern zugeführt, die in Fig. 1 nicht dargestellt sind.

In Fig. 2 ist eine Ausführungsvariante der Pyrolyseanlage gemäß Fig. 1 dargestellt. Der Unterschied gegenüber Fig. 1 besteht darin, daß die Kühlstufe anders ausgebildet ist und der Heizkessel 86 sowie der damit verbundene Verdampfungsbehälter 76 fehlen. Im übrigen sind Bauteile der Fig. 1, die in identischer Form in Fig. 2 erscheinen, mit Bezugszeichen versehen, die gegenüber den Bezugszeichen der Fig. 1 um den Betrag 200 erweitert sind.

Die Anlage gemäß Fig. 2 weist eine Kühlstufe 246 auf, die einen stehenden Kühler 248 aufweist. Im Kühler ist eine Kühlschlange 252 vorgesehen, die genauso wie die Kühlschlange 52 der Fig. 1 mit Kühlwasser versorgbar ist. An das untere Ende des Kühlers 248 ist ein Abscheidebehälter 250 angeschlossen, dessen unterer Raum als Flüssigkeitsraum 266 dient, wogegen der darüber verbleibende freie Raum 268 für die Aufnahme von Gas vorgesehen ist. Vom freien Raum 268 führt eine Leitung 306 zum Behälter 314, der den zeolithischen Katalysator enthält, wobei in die Leitung 306 ein Verdichter 310 oder ein Gasförderer eingeschaltet ist.

Das in der Leitung 254 vorgesehene Dreiwegemischventil 258 ist zur Steuerung durch die gestrichelt gezeichnete Steuerleitung 154 mit einem Meß- und Regelgerät 156 verbunden. Dieses Meß- und Regelgerät erfaßt das Molverhältnis der C2- und C3-Olefine zu den C6- und C7-Aromaten der im freien Raum 268 anstehenden besonderen Gasfraktion. Hierzu wird durch die Leitung 155 dem freien Raum 268 Gas mit Hilfe einer nicht dargestellten Gaspumpe, vorzugsweise eines Verdichters, entnommen, durch das Meß- und Regelgerät geleitet und dann durch die Leitung 158 wieder dem freien Raum 268, oder besser der Leitung 306 stromauf des Verdichters 310 zugeführt, so daß ein dauernder Gasstrom durch das Meß- und Regelgerät 156 aufrechterhalten wird. Das Meß- und Regelgerät ist nun so ausgebildet, daß das Dreiwegemischventil 258 und somit die Kühlleistung des Kühlers 248 derart eingestellt wird, daß die im freien Raum anfallende besondere Gasfraktion ein Molverhältnis von ungefähr 0,8 bis 1,2, vorzugsweise 1, zwischen den C2- und C3-Olefinen und den C6- und C7-Aromaten aufweist.

Während des Betriebs der Anlage wird, genau wie beim Ausführungsbeispiel gemäß Fig. 1, dem Pyrolyseaktor 210 das Abfallmaterial zugeführt und im Wirbelbett 218 thermisch zersetzt. Das entstandene Pyrolysegas wird aus dem Gasraum 220 durch den Zyklonabscheider 244 zum oberen Ende des stehenden Kühlers 248 geleitet, der bei Umgebungsdruck arbeitet. Hier wird das Pyrolysegas abgekühlt, wobei ein Teil des Pyrolysegases kondensiert und als Pyrolyseöl im Flüssigkeitsraum 266 des Abscheidebehälters 250 aufgefangen wird. Von hier wird dieses Pyrolyseöl zur Weiterverarbeitung entnommen.

Gleichzeitig wird ein geringer Teil, z.B. 0,5%, des gekühlten Pyrolysegases durch das Meß- und Regelgerät 156 geführt und das Molverhältnis zwischen den C2- und den C3-Olefinen einerseits und den C6- und C7-Aromaten andererseits gemessen. Da dieses Molverhältnis ungefähr den Betrag 1 haben soll, wird vom Meß- und Regelgerät 156 das Dreiwegemischventil 258 und damit die Kühlleistung der Kühlschlange 252 derart eingeregelt, daß das gekühlte Pyrolysegas im freien Raum 268 dieses gewünschte Molverhältnis aufweist. Dieses Pyrolysegas wird als besondere Gasfraktion bezeichnet. Um die besondere Gasfraktion zu erhalten, ist eine Kühlung des Pyrolysegases auf eine Temperatur oberhalb des Siedepunktes des Toluols erforderlich. Die besondere Gasfraktion wird dann durch die Leitung 306 mit eingefügtem Verdichter 310 dem Behälter 314 zugeführt, in dem der zeolithische Katalysator 316 als Festbett enthalten ist. Die Wirkungsweise des zeolithischen Katalysators 316 sowie der weitere Lauf des Gases ist hier genauso, wie es im Zusammenhang mit Fig. 1 beschrieben wurde, so daß sich hier weiteres erübrigt.

Bei dieser Ausführungsvariante werden wie auch bei der Anlage gemäß Fig. 1 die Olefine in gesättigte C bis C-5 Kohlenwasserstoffe umgewandelt, die in der nachgeschalteten weiteren Kühlstufe 332 als flüssig

Fraktion anfallen und von dort zur Weiterverarbeitung entnommen werden. Durch die erfindungsgemäßen Verfahrensschritte wird die Restgasfraktion zu Gunsten der flüssigen Fraktion um 20 bis 30% vermindert und somit die Wirtschaftlichkeit der Anlage erhöht.

Fig. 3 zeigt die Einzelheit III der Figuren 1 und 2 als Ausführungsvariante. Anstatt den zeolithischen Katalysator 116 bzw. 316 als Festbettkatalysator auszubilden, weist die Anlage gemäß Fig. 3 einen stehenden, kreisförmigen Wirbelbettreaktor 160 auf, in dem das zeolithische Katalysatormaterial 162 ein Wirbelbett 164 bildet. Hierzu weist das zeolithische Katalysatormaterial eine Körnung von höchstens 1 mm auf und ist durch ein Wirbelgas, vorzugsweise einen Teil der Restgasfraktion, in den Wirbelzustand versetzt. Das Wirbelgas wird der Gasleitung 28 entnommen und durch die Leitung 166 mit eingefügtem Absperr- und Regelorgan 168 den Wirbelgasleitungen 171 zugeführt, die es in den unteren, keiskegelförmigen Bereich des Wirbelbettreaktors 160 einleiten. Das Wirbelbett 164 wird durch gasbefeuerte Heizrohre, von denen ein einziges Heizrohr 170 in fig. 3 gezeichnet ist, indirekt erhitzt. Hierzu wird das Heizrohr durch die Leitung 172 mit eingefügtem Regel- und Absperrorgan 174 von der Gasleitung 28 mit Heizgas versorgt. Die Verbrennungsluft wird durch die Leitung 176 dem Heizrohr zugeführt, wogegen das Abgas durch die Leitung 178 abströmt. Das Katalysatormaterial wird durch die Leitung 180 oben in den Wirbelbettreaktor eingebracht, das verbrauchte Katalysatormaterial wird durch die Leitung 182 vom unteren Ende des Wirbelbettreaktors abgezogen. Der Wirbelbettreaktor 160 ist genauso aufgebaut, wie der Pyrolyseaktor 10 der Fig. 1. Er besitzt demnach einen oberen, kreiszylindrischen Bereich, an den sich der sich nach unten verjüngende keiskegelförmige untere Bereich anschließt. Das Heizrohr 170 ist horizontal vom Außenraum in das Wirbelbett 164 eingeführt. Eine vertikale Einführung ist ebensogut möglich.

Während des Betriebs wird das Gas aus der Kühlstufe 46 bzw. 246 durch den Verdichter 110 bzw. 310 (vergl. Fig. 1 und 2) durch die Leitung 184 in das Wirbelbett 164 eingeführt. Das Wirbelbett wird mit Hilfe von Wirbelgas erzeugt, das durch die Leitung 166 und das ausreichend geöffnete Regel- und Absperrorgan 168 zu den Wirbelgasleitungen 171 geführt wird und in den unteren Bereich des Wirbelbettreaktors 160 eintritt. Im Wirbelbett 164 kommt das durch die Leitung 184 zugeführte Gas mit dem zeolithischen Katalysatormaterial in ausreichenden Kontakt, so daß die weiter oben beschriebenen Reaktionen stattfinden. Die hierzu erforderliche Temperatur des Wirbelbettes 164 von vorzugsweise 350 bis 410° Celsius wird durch das Heizrohr 170 erzeugt. Das katalytisch behandelte Gasgemisch bzw. die katalytisch behandelte besondere Gasfraktion strömt dann durch die Leitung 130 bzw. 330 zur weiteren Kühlstufe 132 bzw. 332 und wird dort, wie weiter oben beschrieben, weiterbehandelt. Die Verweilzeit des Gases im Wirbelbett beträgt 0,4 bis 1,5 Sekunden, vorzugsweise 0,5 bis 1,1 Sekunden.

Gegenüber dem zeolithischen Katalysator 116 bzw. 316, der als Festbettkatalysator in einem Behälter 114 bzw. 314 angeordnet ist, weist der als Wirbelbett 164 ausgebildete Katalysator der Fig. 3 den Vorteil auf, daß die Kontaktierung des Gases mit dem Katalysatormaterial intensiver ist.

Ein guter Kontakt des Gases, das durch die Leitung 184 dem Wirbelbettreaktor 160 zugeführt wird, mit den Zeolithen des Wirbelbettes wird auch dann erreicht, wenn das Gas als Wirbelgas benutzt wird. Hierzu wird die Leitung 166 von der Gasleitung 28 und die Leitung 184 vom Wirbelbettreaktor 160 getrennt und dann die Leitung 184 an die Leitung 166 angeschlossen. Jetzt übernimmt das durch die Leitung 184 zugeführte Gas zusätzlich die Funktion des Wirbelgases. Dieser Fall ist in den Zeichnungen nicht dargestellt.

Bezüglich der als Katalysator eingesetzten Zeolithe wird auf folgenden Aufsatz verwiesen: Lothar Puppe "Zeolithe - Eigenschaften und technische Anwendungen", Chemie in unserer Zeit, 20. Jahrgang 1986, Nr. 4, VCH Verlagsgesellschaft mbH, D-6940 Weinheim, Seiten 117 bis 127. Dort ist auch der bevorzugt eingesetzte zeolithische Katalysator ZSM5 genannt, der folgende Zusammensetzung aufweist: $\text{Na}_{0,3}\text{H}_{3,8}[(\text{AlO}_2)_{4,1}(\text{SiO}_2)_{91,9}]$.

In Laboratoriumsversuchen wurde die Wirksamkeit des erfindungsgemäßen Verfahrens überprüft. Hierzu war der zeolithische Katalysator in ein Rohr von 4mm lichter Weite eingebracht. Ein stromaufwärts des Katalysators angeordneter freier Teil des Rohres diente dazu, das Gas auf die erforderliche Reaktionstemperatur von 370° Celsius zu bringen. Der sich anschließende Rohrteil ist ebenfalls auf 370° Celsius aufgeheizt und auf einer Länge L mit einer Schüttung des pulverförmigen, zeolithischen Katalysators versehen.

Als Verweilzeit t ist das Verhältnis der Reaktionszone zur Volumengeschwindigkeit des Gases bei der Reaktionstemperatur T angegeben. Die Verweilzeit hat die Dimension Sekunden.

Bei den weiter unten angegebenen Versuchen wurden äquimolare Mengen an Benzol und Olefinen eingesetzt. Die Ausbeute in Prozent wurde nach der folgenden Beziehung errechnet:

$$\frac{(\text{Mole Äthylbenzol} + 2 \cdot \text{Mole Diäthylbenzol}) \cdot 100}{\text{Mole Benzol} + \text{Mole Äthylbenzol} + \text{Mole Diäthylbenzol}}$$

Alle anderen (in geringen Mengen entstandenen) Produkte sind vernachlässigt. Das bedeutet die tatsächliche Ausbeute an alkylierten Produkten ist höher als der jeweils angegebene Wert. Die einzelnen Versuche führten zu folgenden Ergebnissen.

Ausgangsgas	ml/min	T in °C	L in mm	t in sek	Ausbeute
Benzol	11	370	90	3,0	40%
Propylen	11				
Benzol	11	370	90	3,0	75%
Ethylen	11				
Benzol	11	370	145	4,5	80%
Ethylen	11				
Benzol	22	370	15	0,25	70%
Ethylen	22				
Benzol	22	370	15	0,25	66%
Ethylen	22				
Benzol	22	370	90	1,5	75%
Ethylen	22				
Benzol	22	370	145	2,25	85%
Ethylen	22				

Ansprüche

1. Verfahren zum Aufarbeiten von Kohlenwasserstoffverbindungen enthaltendem Abfallmaterial, insbesondere Kunststoff- oder Gummiabfälle enthaltendem Abfallmaterial, wobei das Abfallmaterial pyrolytisch zersetzt wird und das entstandene Pyrolysegas durch Kühlung in eine Flüssigfraktion und eine Gasfraktion überführt wird, dadurch gekennzeichnet, daß das Pyrolysegas bis zum Übergang des in ihm enthaltenen gasförmigen Benzols sowie der höher als Benzol siedenden gasförmigen Pyrolysegas-Bestandteile in die flüssige Phase gekühlt und eine benzolhaltige Flüssigfraktion gebildet wird, daß aus der benzolhaltigen Flüssigfraktion ein Benzol- und Toluol enthaltendes Gasgemisch ausgetrieben wird, daß das Gasgemisch zusammen mit der Gasfraktion bei einer Temperatur von 300 bis 450° Celsius mit einem zeolithischen Katalysator (116;162;316) in Kontakt gebracht wird, und daß das katalytisch behandelte Gasgemisch durch Kühlung in eine bei Umgebungsdruck flüssige Fraktion und eine Restgasfraktion getrennt wird.

2. Verfahren zum Aufarbeiten von Kohlenwasserstoffverbindungen enthaltendem Abfallmaterial, insbesondere Kunststoff- oder Gummiabfälle enthaltendem Abfallmaterial, wobei das Abfallmaterial pyrolytisch zersetzt wird und das entstandene Pyrolysegas durch Kühlung in eine Flüssigfraktion und eine Gasfraktion überführt wird, dadurch gekennzeichnet, daß die Kühlung des Pyrolysegases auf eine solche Temperatur durchgeführt wird, bei der eine besondere Gasfraktion entsteht, deren Anteile an C2- und C3-Olefinen einerseits sowie C6- und C7-Aromaten andererseits ein Molverhältnis von 0,8 bis 1,2 aufweisen, daß die besondere Gasfraktion mit einem zeolithischen Katalysator (316;162) bei einer Temperatur von 300 bis 450° Celsius in Kontakt gebracht wird, und daß die katalytisch behandelte besondere Gasfraktion durch Kühlung in eine bei Atmosphärendruck flüssige Fraktion und eine Restgasfraktion getrennt wird.

3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Kühlung des Pyrolysegases auf eine Temperatur oberhalb des Siedepunkts des Benzols durchgeführt wird, vorzugsweise auf eine Temperatur, die um 10 bis 20° Celsius oberhalb des Siedepunkts liegt.

4. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß der Katalysator als Festbettkatalysator ausgebildet ist und die Kontaktzeit des Gasgemisches bzw. der besonderen Gasfraktion mit dem Katalysator 0,3 bis 2 Sekunden, vorzugsweise 0,7 bis 1,5 Sekunden beträgt.

5. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß der Katalysator (162) in feinkörniger Form verwendet und zur Bildung eines Wirbelbettes (164) eingesetzt wird, und daß die Kontaktzeit des Gasgemisches bzw. der besonderen Gasfraktion mit dem Wirbelbett 0,4 bis 1,5 Sekunden vorzugsweise 0,5 bis 1,1 Sekunden beträgt.

6. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß das Gasgemisch bzw. die besondere Gasfraktion bei einer Temperatur von 350 bis 410° Celsius mit dem Katalysator (116;316;162) in Kontakt gebracht wird.

7. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß der Katalysator ZSM5 eingesetzt wird, der folgende Zusammensetzung aufweist:
 $\text{Na}_{0,3}\text{H}_{3,8}[(\text{AlO}_2)_4,1(\text{SiO}_2)_{91,9}]$.

15

20

25

30

35

40

45

50

55

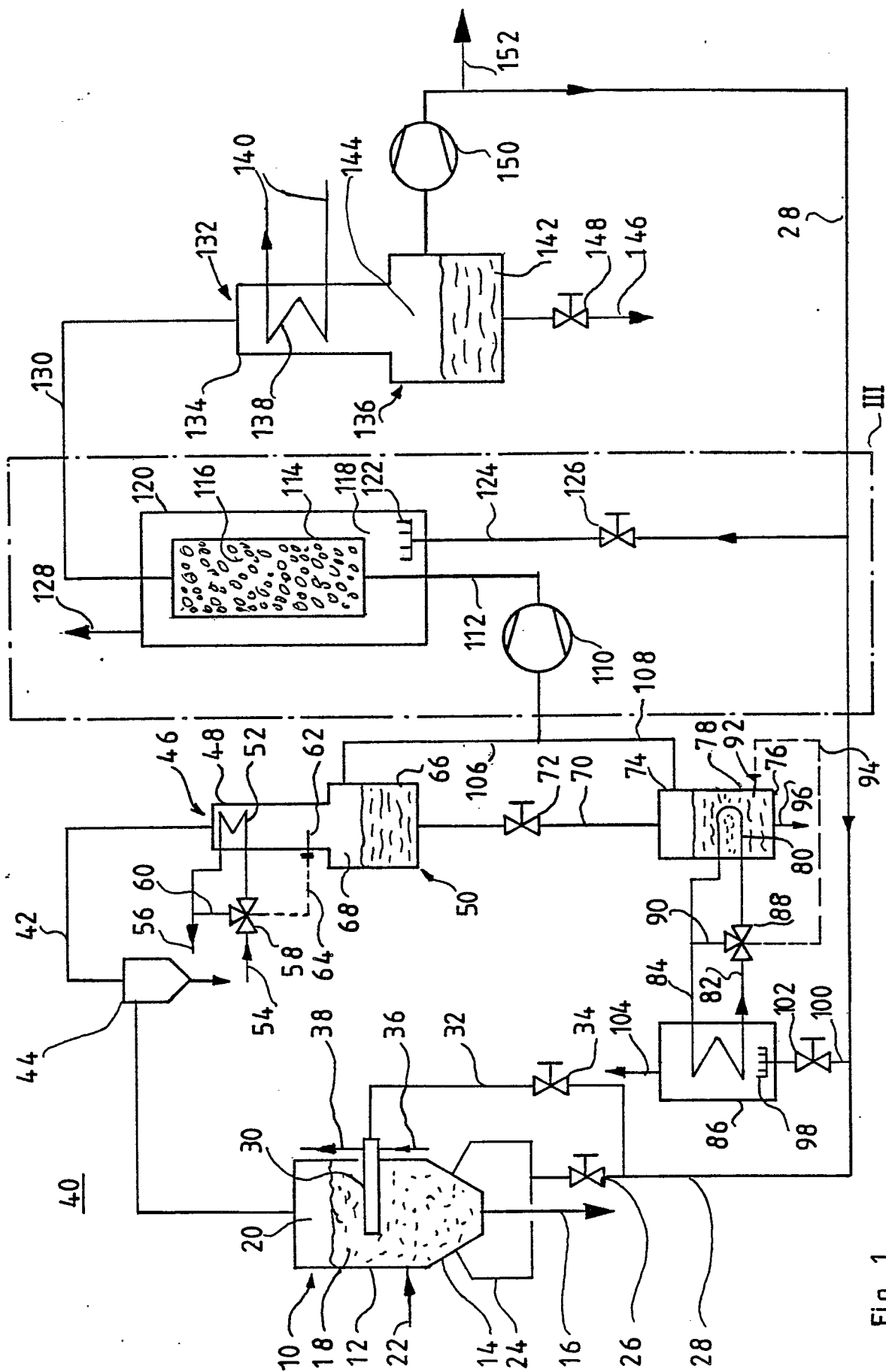


Fig. 1

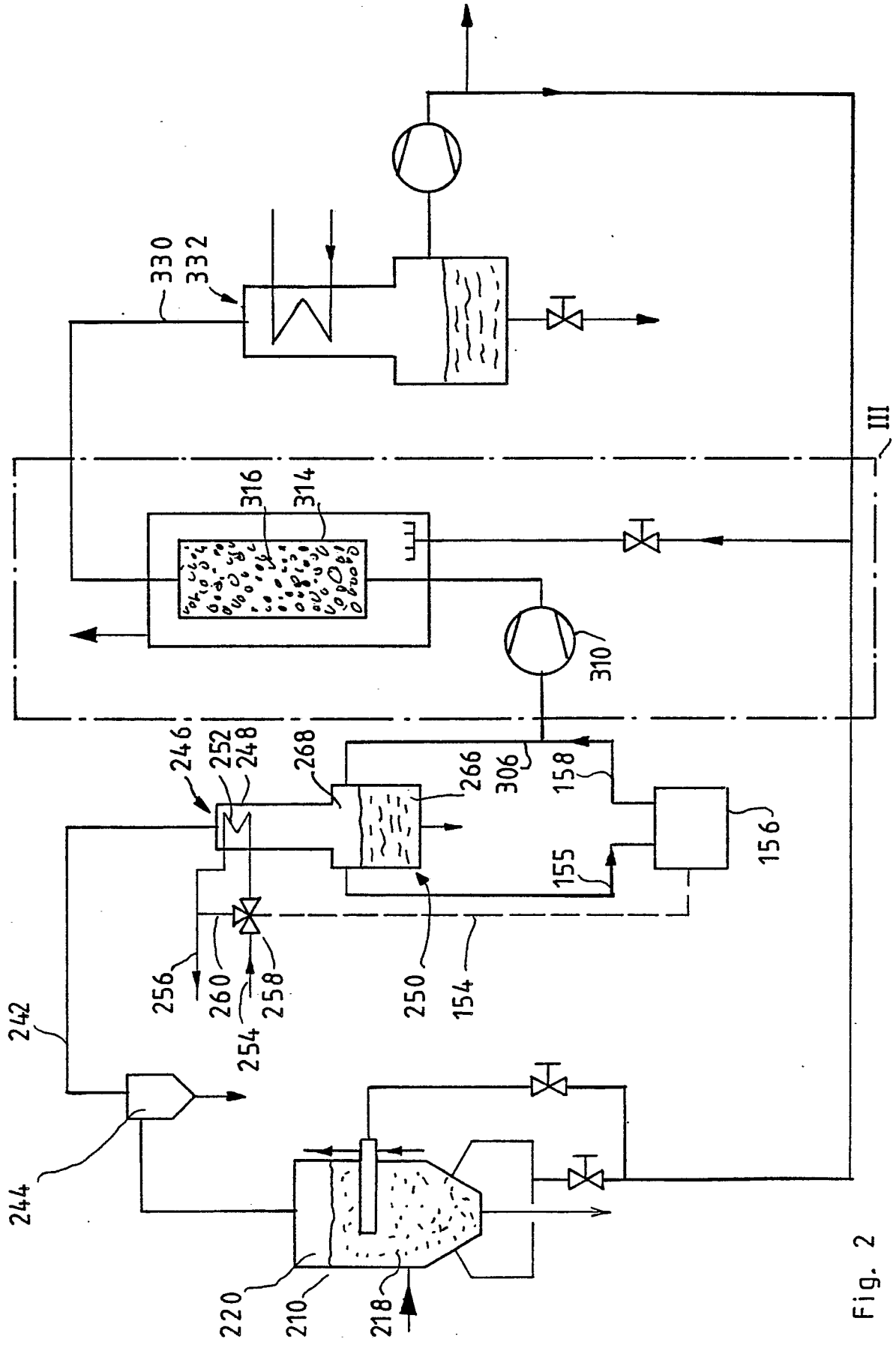


Fig. 2

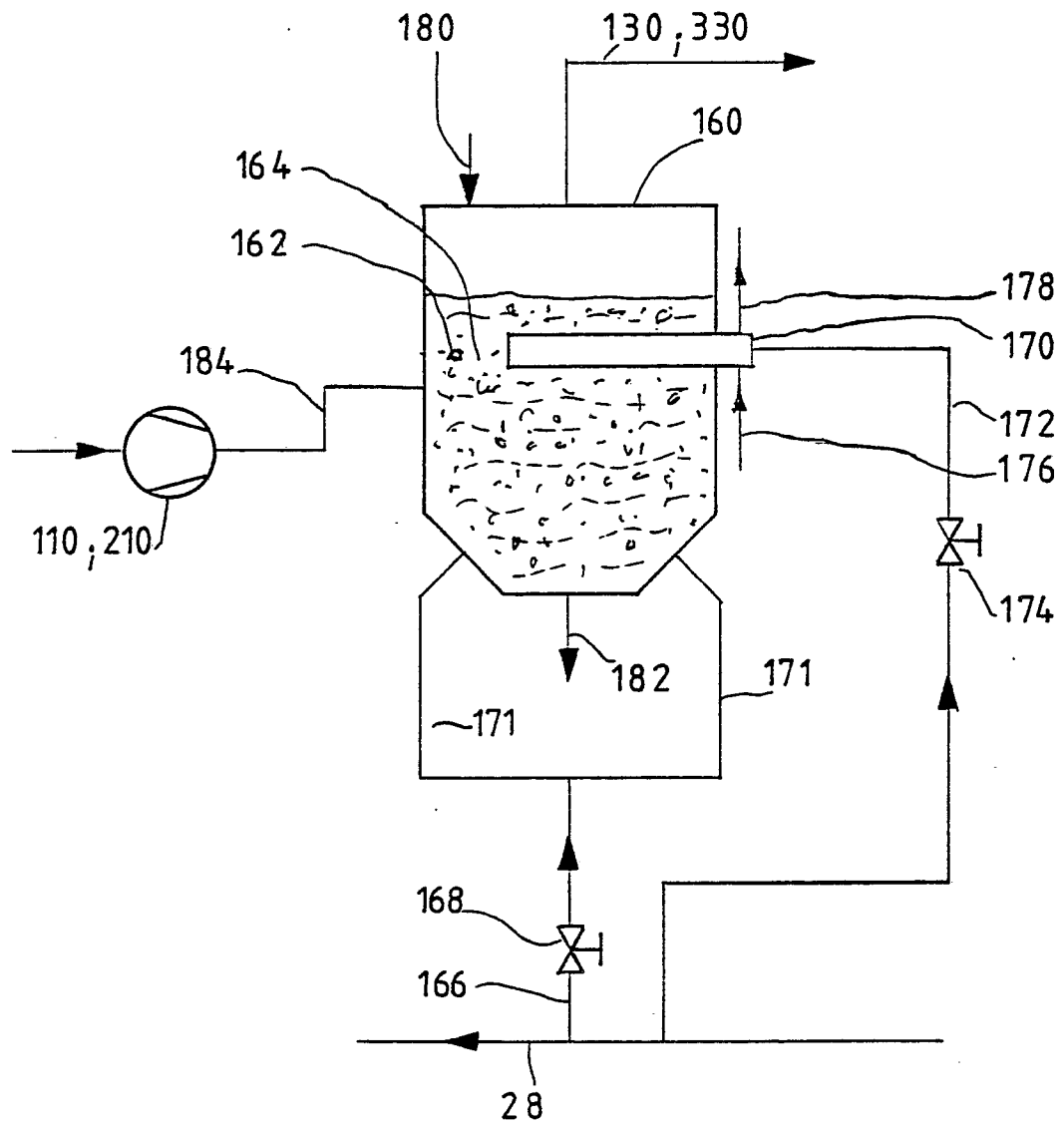


Fig. 3