

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11) Veröffentlichungsnummer: **0 662 503 A1**

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: **94120496.8**

(51) Int. Cl.⁶: **C10G 1/10**

(22) Anmeldetag: **23.12.94**

(30) Priorität: **07.01.94 DE 4400327**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
12.07.95 Patentblatt 95/28

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH DE ES FR GB IT LI NL

(71) Anmelder: **BASF AKTIENGESELLSCHAFT**

D-67056 Ludwigshafen (DE)

(72) Erfinder: **Zettler, Hans Dieter**

Bückelhaube 23

D-67269 Grünstadt (DE)

Erfinder: **Domschke, Thomas, Dr.**

Franz-Stützel-Strasse 46

D-67346 Speyer (DE)

Erfinder: **Ehrmann, Gerd, Dr.**

Im Linsenbusch 9

D-67146 Deidesheim (DE)

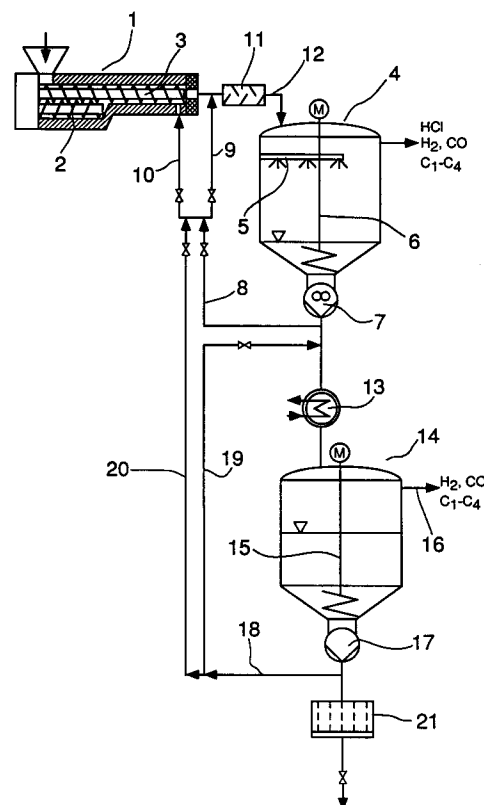
Erfinder: **Bohn, Michael, Dr.**

Horst-Schork-Strasse 100a

D-67069 Ludwigshafen (DE)

(54) **Verfahren und Vorrichtung zur Herstellung flüssiger Kohlenwasserstoffe aus Kunststoffabfall unterschiedlicher Zusammensetzung.**

(57) Zur Herstellung flüssiger Kohlenwasserstoffe aus Kunststoffabfall unterschiedlicher Zusammensetzung wird kleinteiliger Kunststoffabfall in einem Extruder aufgeschmolzen und die Schmelze außerhalb des Extruders in gasförmige und flüssige Bestandteile zersetzt. Dazu wird die Schmelze in und durch wenigstens zwei Rührbehälter geführt, in dem ersten Rührbehälter bei einer Temperatur von etwa 300 °C bis 350 °C und in dem zweiten Rührbehälter bei einer Temperatur von etwa 350 °C bis 450 °C von flüchtigen Bestandteilen befreit und thermisch abgebaut, wobei entgaste Schmelze aus dem ersten Rührbehälter in die Austragszone des Extruders zurückgeführt und/oder mit der aus dem Extruder ausgetragenen Schmelze vermischt wird. Es ist zudem möglich, Schmelze aus dem zweiten Rührbehälter in den Extruder zurückzuführen und/oder mit Schmelze aus dem Extruder und/oder dem ersten Rührbehälter zu vermischen.



EP 0 662 503 A1

Die Erfindung betrifft ein Verfahren nach dem Oberbegriff des Patentanspruchs 1 sowie eine Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens.

Ein Verfahren dieser Art ist aus der WO 91/18960 bekannt. Danach werden hochpolymere Abfallprodukte dadurch umgewandelt, daß diese in einem Extruder aufgeschmolzen werden und die Schmelze dann innerhalb oder außerhalb des Extruders in gasförmige und/oder flüssige Brennstoffe zersetzt wird. Dieser Produktabbau erfolgt durch Wärmezufuhr und durch Zugabe von reaktiven Gasen wie Sauerstoff und/oder Wasserstoff und/oder Wasserdampf. Nachteilig ist jedoch, daß es im Extruder infolge der hohen Temperaturen von ca. 400 °C zur HCl-Freisetzung und durch Abrasion verhältnismäßig rasch zu Korrosionserscheinungen kommt. Außerdem können Kunststoffabfälle nur nach Fraktionen getrennt aufgearbeitet werden.

Zur Aufarbeitung gemischter Kunststoffabfälle ist weiterhin das in der Erdölindustrie verbreitete Visbreaking in Verbindung mit einem Rührbehälter bekannt. Das Visbreaking ist ein druckloses, thermisches Crackverfahren und ermöglicht die Reduzierung der Viskosität von hochzähen ölhaltigen Rückständen (Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie, 4. Auflage, 1975, Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr.). Dieses Verfahren läßt sich auch in einem Rührkessel durchführen, um kleinteilige Kunststoffabfälle unterschiedlicher Zusammensetzung in ein förderbares Öl zu überführen (H. Hammer, G. Rauser, "Hydrierende Verflüssigung von Kunststoffabfällen", Vortrag am 6.5.1992 auf dem Kunststoff-Recycling Congress des Deutschen Industrieforums für Technologie in Würzburg). Nachteilig ist indes die relativ lange Verweilzeit der Schmelze im Rührbehälter, um die für das Einrühren der Kunststoffabfälle erforderliche geringe Viskosität zu erreichen. Aufgrund von Dosierproblemen, der Auflösezeit und Verklebungsphänomenen müssen die Kunststoffabfälle zudem auf eine Teilchengröße von ≤ 1 mm zerkleinert werden.

Mit der Erfindung soll ein Verfahren zur Herstellung flüssiger Kohlenwasserstoffe aus Kunststoffabfall unterschiedlicher Zusammensetzung geschaffen werden, nach dem auch Problemabfälle, insbesondere chlorhaltige Kunststoffteile umweltverträglich und mit hoher Wirtschaftlichkeit entsorgt und die flüssigen Kohlenwasserstoffe unmittelbar einer petrochemischen Weiterverarbeitung zugeführt werden können. Darüber hinaus soll eine Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens angegeben werden.

Diese Aufgabe wird grundsätzlich durch das Kennzeichen des Anspruchs 1 gelöst. Zweckmäßige Weiterbildungen sind Gegenstand der Ansprüche 2 bis 4. Die Ansprüche 5 bis 7 sind auf entsprechende Vorrichtungen zur Durchführung der einzelnen Verfahren gerichtet.

Nach der Erfindung wird Kunststoffabfall unterschiedlicher Zusammensetzung in einem Extruder aufgeschmolzen, beispielsweise Kunststoffabfall wie er bei der Sammlung von Kunststoffverpackungen durch das Duale System Deutschland anfällt oder Kunststoffteile aus Automobilen oder Elektrogeräten. Es kann weitgehend ungereinigter, zerkleinerter Kunststoffabfall in der Größe von etwa 10 bis 30 mm verwendet werden. Das Aufschmelzen des Kunststoffabfalls erfolgt bei ≤ 350 °C, so daß sich dabei nur in geringem Umfang HCl- und Pyrrolysegase bilden. Eine durchsatzlimitierende Entgasung im Extruder ist nicht erforderlich. Korrosionsphänomene treten praktisch nicht auf.

Die im Extruder gebildete Schmelze wird nachfolgend in und durch wenigstens zwei Rührbehälter geführt und dort in gasförmige und flüssige Bestandteile zersetzt, wobei die Temperatur der Schmelze im ersten Rührbehälter auf etwa 300 °C bis 350 °C und im zweiten Rührbehälter auf etwa 350 °C bis 450 °C erhöht wird. Es werden insbesondere im - in Produktfließrichtung gesehen - ersten Rührbehälter nach dem Extruder HCl- und Pyrrolysegase entfernt. Hierzu enthält dieser Rührbehälter entsprechende Einrichtungen, z.B. Strangentgaser, Stopfenrohrentgaser, Dünnschichtverdampfer oder Fallfilmverdampfer.

Ein wesentliches Merkmal der Erfindung besteht darin, daß ein Teilstrom der entgasten Schmelze aus dem ersten Rührbehälter in die Austragszone des Extruders zurückgeführt und/oder mit der aus dem Extruder ausgetragenen Schmelze vermischt wird. Es wird somit bereits abgebautes niederviskoses Produkt in den Extruder zurückgeführt. Auf diese Weise läßt sich der gesamte Zersetzungsprozeß der Schmelze über die Einstellung des Rückführverhältnisses steuern. Die Schmelze gelangt mit einer einstell- bzw. regelbaren Viskosität und Temperatur in die Düsenplatte des Strangentgasers und damit in den ersten Rührbehälter. Hierdurch kann eine optimale Strangdicke und eine deutlich bessere Rührbarkeit als ohne die Rückvermischung erzielt werden, das Verfahren ist betriebssicherer. Insgesamt hat es sich als zweckmäßig erwiesen, wenn bis zu 95 Gew.-% Schmelze aus dem ersten Rührbehälter in diesen und/oder in den Extruder zurückgeführt werden.

Weiterhin kann auch entgaste Schmelze aus dem zweiten Rührbehälter in die Austragszone des Extruders zurückgeführt und/oder mit der aus dem Extruder ausgetragenen Schmelze oder mit entgaster Schmelze aus dem ersten Rührbehälter vermischt werden.

Nach einem weiteren Merkmal der Erfindung wird die Entgasung der Schmelze (Dehydrochlorierung) in Form einer Strangentgasung durchgeführt. Von Vorteil ist dabei, daß durch entsprechende Wahl der Düsengeometrie und des Rückführver-

hältnisses eine Viskosität von 10 - 50 Pas, eine Temperatur von 300 - 350 °C und ein Strangdurchmesser von 1 - 3 mm eingestellt werden können.

Die Vorrichtung zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens zeichnet sich dadurch aus, daß ein feinteiliges Aufmahlen des Kunststoffabfalls entfällt, der Reinigungsaufwand gering bleibt und die Viskosität durch frühzeitiges Mischen mit Abbauprodukt schnell herabgesetzt wird.

Die Erfindung wird nachfolgend unter Hinweis auf die Zeichnung näher erläutert.

Im wesentlichen umfaßt die in der Zeichnung dargestellte Vorrichtung einen Extruder (1), zwei Rührbehälter (4) und (14), wobei jeweils vor den Rührbehältern ein Mischer (11, 13) angeordnet ist, von denen der Mischer (13) beheizbar ausgeführt ist, sowie ein Filter (21). Dem Extruder (1) werden gemischte, nicht gereinigte Kunststoffabfälle mit einer Teilchengröße ≤ 30 mm zudosiert. Der Extruder (1) ist in der Einzugszone (2) als gegensinnig drehende, zwangsfördernde Doppelschnecke und in der Aufschmelz- und Austragszone (3) als Einschnecke ausgeführt. Durch diese Anordnung wird ein gutes Einzugsverhalten erreicht, was zur Bewältigung des DSD-Einsatzstoffes aufgrund dessen geringer Dichte notwendig ist. Die Schneckenwellen haben einen Durchmesser von 50 - 600 mm, vorzugsweise 100 - 400 mm; ihre Drehzahl beträgt etwa 5 - 100 min^{-1} , vorzugsweise 10 - 50 min^{-1} . Die Einzugszone (2) wird im allgemeinen auf 0 - 60 °C, vorzugsweise 10 - 40 °C, temperiert. Die Temperatur der Aufschmelz- und Austragszone (3) liegt zwischen 200 und 350 °C, vorzugsweise 250 - 300 °C. Der Durchsatz beträgt 50 bis 50 000 kg/h, vorzugsweise 100 - 20 000 kg/h.

Die im Extruder aufgeschmolzenen Kunststoffabfälle werden dem ersten Rührbehälter (4) zugeführt und in diesem thermisch abgebaut, entgast und weitestgehend dechloriert, wobei im Rührbehälter eine Stragentgasung (5) durchgeführt wird. Die Stragentgasungsfläche je kg Kunststoffschmelze liegt zwischen 10^{-4} und $2 \cdot 10^{-4} \text{ m}^2$. Die Verweilzeit der Schmelze im Rührbehälter beträgt 5 - 60 min, vorzugsweise 10 - 40 min. Am Kopf des Rührbehälters werden druckregelt die freiwerdenden HCl- und Pyrrolysegase abgezogen, einer neutralisierenden Gaswäsche unterzogen und anschließend zur Prozeßenergieerzeugung genutzt (in der Zeichnung nicht dargestellt). Der Rührbehälter (4) ist druckfest, beheizbar und mit einem wandgängigen Rührer (6), z.B. einem Wendelrührer versehen, der bei einer Drehzahl von 5 - 50 min^{-1} für eine gute vertikale Durchmischung sorgt. Er wird auf 300 - 350 °C, beheizt, wobei ein Druck von 100 - 900 mbar eingestellt wird. Der Schmelzeaustrag erfolgt über eine beheizbare Pumpe (7), z.B. über eine Dickstoffpumpe. Ein Teilstrom der Schmelze aus dem ersten Rührbehälter wird dabei

über die Rückführleitungen (8) sowie (9) und/oder (10) in die Austragszone (3) des Extruders zurückgeführt bzw. mit der aus dem Extruder ausgetragenen Schmelze vermischt. Hierfür ist ein Mischer (11) in der den Extruder (1) mit den Rührbehälter (4) verbindenden Rohrleitung (12) vorgesehen. Derartige Mischer sind handelsüblich. Besonders geeignet sind beispielsweise die Mischreaktoren Typ SMR der Firma Gebrüder Sulzer Aktiengesellschaft, Winterthur, Schweiz. Das Verhältnis zwischen dem zurückgeführten Teilstrom der Schmelze und dem gesamten Schmelzeaustrag aus dem ersten Rührbehälter kann in weiten Grenzen variieren. Es können bis zu 95 % des Schmelzeaustrags zurückgeführt werden.

Der nicht zurückgeführte Schmelzeanteil wird über den beheizbaren Mischer (13) in den zweiten Rührbehälter (14) gefördert. In dem Mischer (13) wird die Schmelze um 10 - 100 °C, vorzugsweise 10 - 60 °C erwärmt und gegebenenfalls mit Schmelze aus dem zweiten Rührbehälter vermischt. Das Schmelzegemisch wird dann in dem zweiten Rührbehälter (14) thermisch abgebaut, d.h. bei einer Temperatur von etwa 350 - 450 °C von flüchtigen Bestandteilen befreit. Hierzu enthält der druckfeste und beheizbare Rührbehälter einen wandgängigen Rührer (15), z.B. Wendelrührer, dessen Winkelgeschwindigkeit etwa 5 - 50 min^{-1} beträgt. Der Druck im Rührbehälter (14) beträgt etwa 600 - 900 mbar, die Verweilzeit der Schmelze etwa 5 - 60 min, vorzugsweise 10 - 40 min. Die im Rührbehälter freiwerdenden Gase werden bei (16) abgezogen.

Der Schmelzeaustrag aus dem Rührbehälter (14) erfolgt mit Hilfe einer beheizbaren Pumpe (17), beispielsweise einer Dickstoffpumpe, wobei bis zu 95 Gew.-% Schmelze über die Rohrleitungen (18, 20, 10) in den Extruder (1) zurückgeführt und/oder über die Rohrleitungen (18, 20, 9) mit Schmelze aus dem Extruder und/oder die Rohrleitungen (18, 19) mit Schmelze aus dem ersten Rührbehälter vermischt werden können. Die nicht zurückgeführte Schmelze wird über das Filter (21) ausgetragen. Die Schmelze ist von dünnflüssiger Konsistenz. Ihre Viskosität beträgt etwa 0,1 - 10 Pa·s bei einer Temperatur von etwa 370 - 430 °C. Als Filter kommen insbesondere Spaltfilter oder Trennköpfe in Betracht.

Patentansprüche

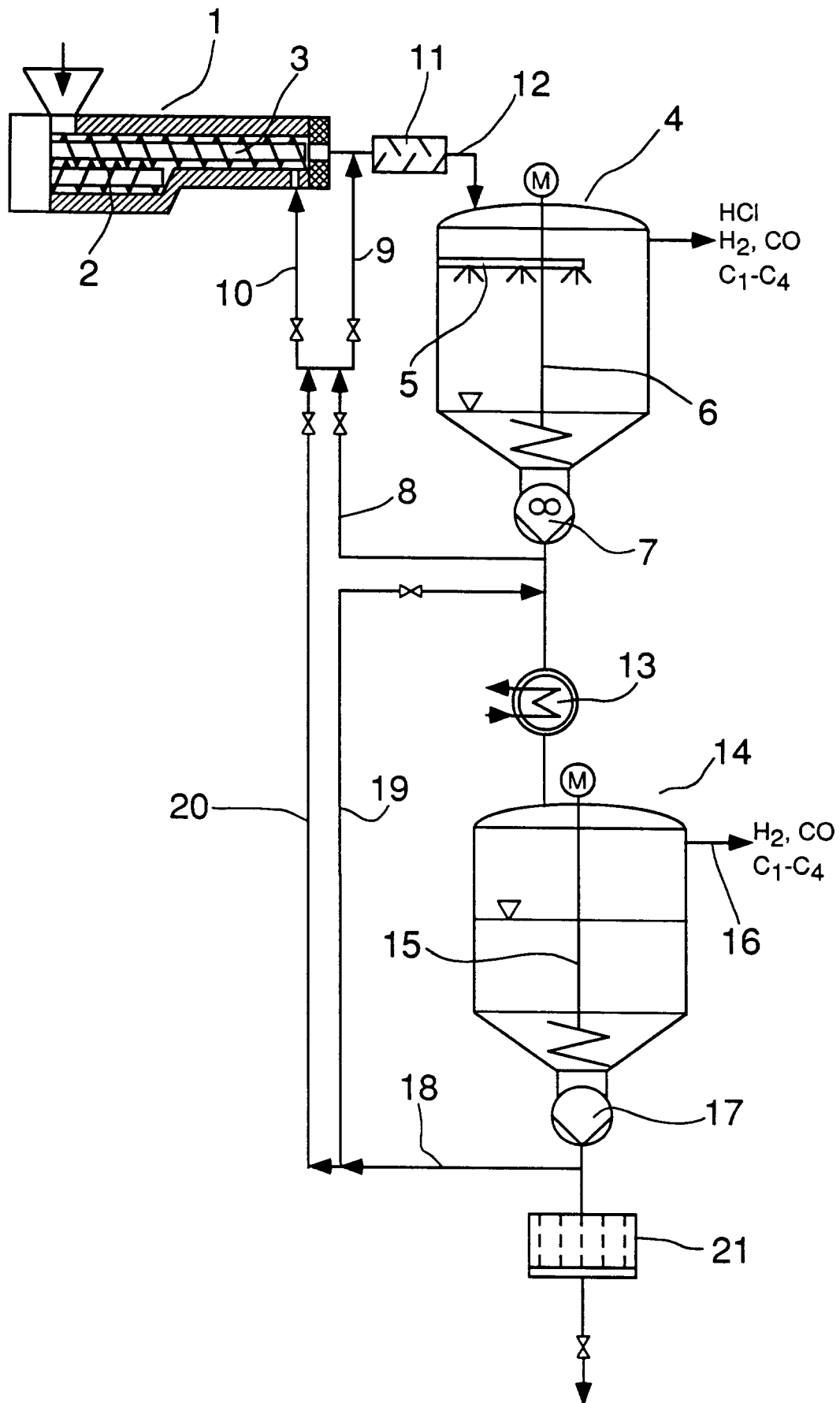
1. Verfahren zur Herstellung flüssiger Kohlenwasserstoffe aus Kunststoffabfall unterschiedlicher Zusammensetzung, bei dem der Kunststoffabfall in einem Extruder aufgeschmolzen und die Schmelze außerhalb des Extruders in gasförmige und flüssige Bestandteile zersetzt wird, dadurch gekennzeichnet, daß die Schmelze in

und durch wenigstens zwei Rührbehälter geführt, in dem ersten Rührbehälter bei einer Temperatur von etwa 300 °C bis 350 °C und in dem zweiten Rührbehälter bei einer Temperatur von etwa 350 °C bis 450 °C von flüchtigen Bestandteilen befreit und thermisch abgebaut wird, wobei entgaste Schmelze aus dem ersten Rührbehälter in die Austragszone des Extruders zurückgeführt und/oder mit der aus dem Extruder ausgetragenen Schmelze vermischt wird.

5

10

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß entgaste Schmelze aus dem zweiten Rührbehälter in die Austragszone des Extruders zurückgeführt und/oder mit der aus dem Extruder ausgetragenen Schmelze vermischt wird. 15
3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß entgaste Schmelze aus dem zweiten Rührbehälter mit entgaster Schmelze aus dem ersten Rührbehälter vermischt wird. 20
4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Entgasung (Dehydrochlorierung) der Schmelze in Form einer Strangentgasung durchgeführt wird. 25
5. Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens nach einem der Ansprüche 1 bis 3, gekennzeichnet durch einen Extruder (1) mit zwei dichtkämmenden und gegensinnig drehenden Schneckenwellen in der Einzugszone (2) und einer Schneckenwelle in der Aufschmelz- und Austragszone (3), wenigstens zwei in Fließrichtung der Schmelze hintereinander angeordnete und durch Förderleitungen miteinander und mit dem Extruder verbundene, beheizbare Rührbehälter (4, 14), die Einrichtungen zum Abziehen der in ihrem Innenraum erzeugten Gase aufweisen, sowie Rückführleitungen (8, 9, 10), die den ersten Rührbehälter mit der Austragszone (3) des Extruders und/oder einem Mischer (11) zwischen dem Extruder und dem ersten Rührbehälter verbinden. 30
35
40
45
6. Vorrichtung nach Anspruch 4, gekennzeichnet durch Rückführleitungen (18, 20, 10, 9), die den zweiten Rührbehälter (14) mit der Austragszone (3) des Extruders (1) und/oder dem Mischer (11) verbinden. 50
7. Vorrichtung nach Anspruch 4, gekennzeichnet durch Rückführleitungen (18, 19), die den zweiten Rührbehälter (14) mit einem zweiten beheizbaren Mischer (13) zwischen den Rührbehältern (4, 14) verbinden. 55





Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 94 12 0496

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.6)
A	WO-A-93 18112 (RWE ENTSORGUNG A.G.) * Ansprüche 1,2,5,6 * * Seite 3, Absatz 3-4 * ---	1, 4	C10G1/10
A	FR-A-2 137 664 (NIIGATA TEKKOSHO) * Ansprüche 1-3 * ---	1	
D,A	WO-A-91 18960 (MENGES) * Anspruch 1 * * Abbildung 2 * -----	1	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.6)
			C10G C10B
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 27.April 1995	Prüfer De Herdt, O
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument I : aus andern Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument			