

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 0 713 906 A1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:

29.05.1996 Patentblatt 1996/22

(51) Int. Cl.⁶: **C10G 1/10**

(21) Anmeldenummer: **95118124.7**

(22) Anmeldetag: **17.11.1995**

(84) Benannte Vertragsstaaten:

BE DE ES FR GB IT NL SE

(30) Priorität: **24.11.1994 DE 4441699**

(71) Anmelder: **BASF AKTIENGESELLSCHAFT**

D-67056 Ludwigshafen (DE)

(72) Erfinder:

- **Stabel, Uwe, Dr.**
D-67166 Otterstadt (DE)
- **Wörz, Helmut, Dr.**
D-68219 Mannheim (DE)
- **Kotkamp, Rüdiger, Dr.**
D-67117 Limburgerhof (DE)
- **Fried, Andreas, Dr.**
D-67240 Bobenheim-Roxheim (DE)

(54) **Verfahren zum Recyclen von Kunststoffen in einem Steamcracker**

(57) Verfahren zum Recyclen von Kunststoffabfällen in einem Steamcracker, wobei man unter Inertbedingungen Kunststoffabfälle aufschmilzt, die erhaltene Schmelze bei 370 bis 550°C in Produkte umwandelt, aus den Produkten eine Destillatfraktion bei 150 bis 280°C abtrennt und diese als Einsatzstoff einem Steamcracker zuführt.

EP 0 713 906 A1

Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein verfahren zum Recyclen von Kunststoffen in einem Steamcracker.

Mittels des erfindungsgemäßen Verfahrens können Kunststoffe, beispielsweise reine polymere Kunststoffabfälle, 5 gemischte Kunststoffabfälle oder Folienabfälle, einschließlich eventueller Verschmutzungen, Aufklebematerialien, Füllstoffen, Inhaltsresten etc., in hochwertige Einsatzstoffe für den bekannten Steamcrackerprozeß umgewandelt werden. Diese Einsatzstoffe werden wiederum in dem bekannten Steamcrackerprozeß in Spaltprodukte wie Ethylen, Propylen, C₄-Gemische, Pyrolysebenzin etc. umgewandelt, wobei dieselben in nahezu gleicher oder sogar höherer Ausbeute anfallen, als wenn der Steamcracker mit den traditionellen Einsatzstoffen wie Naphtha, Liquid Petroleum Gas (LPG) und Gasöl gefahren wird. 10 Mittels des erfindungsgemäßen Verfahrens ist es daher möglich, in dem Steamcrackerprozeß die oben erwähnten traditionellen Einsatzstoffe durch aus Kunststoffabfällen gewonnene Einsatzstoffe zu ersetzen, wobei eine Zumischung von Naphtha, LPG oder Gasöl zu den aus Kunststoffabfällen gewonnenen Einsatzstoffen nicht notwendig ist.

Mit dem erfindungsgemäßen verfahren wird daher ein wesentlicher volkswirtschaftlicher Beitrag zum Recyclen von 15 Kunststoffen geleistet.

Unter dem bekannten Steamcrackerprozeß wird üblicherweise eine Verdampfung und Aufheizung der Einsatzstoffe bei Temperaturen bis 650°C mit anschließender Behandlung bei im allgemeinen 700 bis 1100°C, beispielsweise 780 bis 860°C, im Verlaufe von üblicherweise 0,02 bis 10 Sekunden, beispielsweise 0,1 bis 2 Sekunden in Gegenwart von Dampf verstanden.

20 Bekanntermaßen bestehen die im Müll anfallenden Kunststoffabfälle zu ca. 70 Gew.-% aus Polyolefinen wie Polyethylen und Polypropylen, zu ca. 15 Gew.-% aus Styrolpolymerisaten, zu ca. 10 Gew.-% aus PVC und in geringen untergeordneten Mengen von ca. 5 Gew.-% aus anderen Kunststoffen wie Polyurethan, Polyester und Polyamid. Diese Kunststoffabfälle sind im allgemeinen verschmutzt, d.h. sie enthalten noch Aufklebermaterialien, Füllstoffe, Inhaltsreste u.a. Die Kunststoffabfälle werden üblicherweise sortiert und fallen daher in verschiedenen an sich bekannten Fraktionen 25 an. Genannt sei die Flaschen- oder auch Hohlkörperfraktion, bestehend aus Flaschen, Behältern etc., die im wesentlichen aus Polyolefinen wie Polyethylen oder Polypropylen bestehen, eine Mixed Plastic Fraktion, bestehend im wesentlichen aus Polyolefinen wie Polyethylen (PE), Polypropylen (PP), Styrolpolymerisat wie Polystyrol (PS) und Polyvinylchlorid (PVC); eine Folienfraktion, bestehend im wesentlichen aus PE und PP etc. und eine Leichtfraktion, bestehend im wesentlichen aus PE, PP und PS, jeweils eventuell mit anhaftenden Verschmutzungen, Aufklebematerialien, Füllstoffen, Inhaltsresten etc.. Im wesentlichen heißt dabei, daß die Fraktionen andere als die genannten Kunststoffe 30 nur in untergeordneten Mengen, beispielsweise weniger als 10 Gew.-%, in vielen Fällen weniger als 5 Gew.-%, und insbesondere weniger als 2 Gew.-% enthalten.

Um Kunststoffabfälle in weiterzuverarbeitende Produkte umzuwandeln, sind eine Reihe von Verfahren bekannt und in der Patentliteratur beschrieben, so beispielsweise katalytische bzw. thermische Verfahren, Hydrocrackverfahren, 35 Extruderverfahren etc. Beispielsweise ist in der Europ. Patentanmeldung 0 502 618 ein Verfahren beschrieben, in dem Kunststoffabfälle, speziell Polyolefine, in niedere Kohlenwasserstoffe umgewandelt werden. Hierbei werden obige Kunststoffabfälle in einer Wirbelbettapparatur bei einer Temperatur von ca. 300-630°C umgesetzt. Die dabei anfallenden niederen Kohlenwasserstoffe, wie Paraffine oder Wachse, können mittels des bekannten Steamcrackerverfahrens in Olefine umgewandelt werden. Durch die Kombination Wirbelbettapparat/bekanntes Steamcrackerverfahren können Kunststoffabfälle in obige Olefine umgewandelt werden. 40

Als Nachteil bei diesem Verfahren ist ersichtlich, daß den gewonnenen Einsatzstoffen für den Steamcrackerprozeß Naphtha zugegeben werden muß, also die Umwandlung der Kunststoffabfälle in Spaltprodukte wie Ethylen, Propylen etc. gelingt nicht ohne Zugabe von traditionellen Einsatzstoffen. Des weiteren erweist sich das Feststoffhandling in der Wirbelschicht stets als nachteilig. Außerdem ist die Vergrößerung eines solchen Verfahrens in eine großtechnische 45 Größenordnung problematisch.

In der am 16. September 1993 veröffentlichten Patentanmeldung WO 93/18112 wird ein Verfahren zur Herstellung von Olefinen aus Kunststoffabfällen durch Einstellung einer gewünschten Viskosität durch thermische Vorbehandlung der Kunststoffabfälle in einem Temperaturbereich von 380 bis 680°C und anschließende thermische Behandlung des Produktes bei einer Temperatur von 700 bis 1100°C beschrieben. Das Verfahren betrifft keine destillative Auftrennung 50 des Produktes. Das Verfahren kann kein rückstandsfrei verdampfbares Produkt erzeugen.

In der PCT-Anmeldung EP 94/01647 wird ein Verfahren beschrieben, bei dem man eine aus Kunststoffabfällen erhaltene Schmelze bei 400 bis 550°C in Produkte umwandelt, aus den Produkten eine Destillatfraktion abtrennt und diese einem Steamcracker zuführt. Inertbedingungen beim Aufschmelzen der Kunststoffabfälle werden nicht beschrieben. 55

Es stellte sich die Aufgabe, ein Verfahren bereitzustellen, das großtechnisch einsetzbar ist, mit dem Kunststoffabfälle in hochwertige Einsatzstoffe für einen gegebenenfalls schon vorhandenen Steamcracker umgewandelt werden, damit aus diesen Einsatzstoffen ohne Zugabe von beispielsweise Naphtha, LPG und Gasöl in dem Steamcrackerprozeß Spaltprodukte wie Ethylen, Propylen, C₄-Gemische und Pyrolysebenzin mit hoher Ausbeute gewonnen werden können.

Diese Aufgabe wird dadurch gelöst, daß man unter Inertbedingungen Kunststoffabfälle aufschmilzt, die erhaltene Schmelze bei 370 bis 550°C bevorzugt 380 bis 530°C in Produkte umwandelt, aus den Produkten eine Destillatfraktion bei 150 bis 280°C, häufig bei 200 bis 280°C bevorzugt bei 220 bis 260°C und insbesondere bei 230 bis 250°C abtrennt und diese als Einsatzstoff einem Steamcracker zuführt.

5 Das Aufschmelzen und üblicherweise auch die folgenden Schritte des erfindungsgemäßen Verfahrens werden unter Inertbedingungen, d. h. unter Vermeidung von Sauerstoff durchgeführt. Dadurch werden unerwünschte Oxidationsvorgänge schon während des Aufschmelzens und auch während der nachfolgenden Pyrolyse unterbunden, die die Ausbeute an für den Steamcracker geeigneten Produkten reduziert. Ein besonderer Vorteil des Verfahrens liegt darin, daß die Bildung von Ultragiften wie halogenierte Dibenzodioxine und Dibenzofurane (Dioxin) deutlich verringert wird. Dazu
10 werden die Kunststoffabfälle vor der Zuführung in die Aufschmelzvorrichtung durch Austausch der Luft durch ein Inertgas wie Stickstoff, Argon, CO₂ oder ein Kohlenwasserstoffgas wie Methan oder ein Spaltgas¹ bevorzugt Stickstoff intertisiert. Als Spaltgas gut geeignet ist der Abzug 5 nach Entfernung der HCl und Abzug D in Fig. 2. Da keine Sauerstoffeinleitung im weiteren Verfahren erfolgt, liegen die Inertbedingungen während des gesamten Verfahrens vor. Im allgemeinen liegt die Sauerstoffkonzentration vor der Aufschmelzvorrichtung unter 10, bevorzugt unter 1 Vol %.

15 Eine vorteilhafte Ausprägung des Verfahrens ist durch nachstehende Verfahrensmerkmale gekennzeichnet:

- Aufschmelzen der Kunststoffabfälle im allgemeinen bei 280 bis 380°C,
- Zuführen der Schmelze in einen Reaktor, wobei bei 370 bis 550°C die Polymere in Produkte umgewandelt werden,
20 die im Steamcracker in herkömmlicher Weise verdampft und gespalten werden können,
- destillatives Abtrennen einer Destillatfraktion bei 150 bis 280, bevorzugt 220 bis 260 und insbesondere 230 bis 250°C aus den Produkten,
- 25 - Rückführen der übrigen Produkte in den Reaktor bis auf Rückstände und Feststoffe und gegebenenfalls anorganische Säuren und eventuell Aromaten und
- Einleiten der abgetrennten Destillatfraktion, gegebenenfalls nach weiterer Trennung, als Einsatzstoff in den Steamcracker.

30 In manchen Fällen hat es sich als vorteilhaft herausgestellt, aus der Destillatfraktion Aromaten wie Ethylbenzol und Styrol abzutrennen, bevor sie im Steamcracker eingesetzt wird. Dies kann mit bekannten Methoden wie Extrahieren oder Destillieren geschehen. Die Aromaten können dann einer gesonderten Verwendung zugeführt werden, beispielsweise direkt der Aromatenfraktion (Pyrolysebenzin) der Produkte des Steamcrackers zugesetzt werden.

35 Das Verfahren wird mit Vorteil für Hohlkörperfraktionen und Folienfraktionen eingesetzt. Das Aufschmelzen der Kunststoffabfälle erfolgt dabei vorzugsweise bei 280 bis 350°C, in manchen Fällen bei 300 bis 350°C, insbesondere 290 bis 320°C und die Umwandlung im Reaktor vorzugsweise bei 400 bis 450°C.

Bevorzugt werden zur Abtrennung der Destillatfraktion oder -fraktionen folgende Verfahrensschritte benutzt:

- 40 - Trennen der Produkte mittels einer direkt dem Reaktor nachgeschalteten 1. Kolonne, in
 - ein bei 350 bis 470°C, insbesondere 390 bis 450°C anfallendes Sumpfprodukt, das nach Ausschleusen der Rückstände und Feststoffe in den Reaktor zurückgeführt wird, und in
 - 45 - ein bei 150 bis 280°C, bevorzugt 220 bis 260°C, insbesondere 230 bis 250°C anfallendes Kopfprodukt, das nach partieller Kondensation einer 2. Kolonne bei 70 bis 150, insbesondere 100 bis 120°C zugeführt wird,
- Trennen des nach der partiellen Kondensation anfallenden Flüssigkeits-/Gasgemisches mittels obiger 2. Kolonne, in
 - 50 - ein am Sumpf der 2. Kolonne im allgemeinen bei 50 bis 100°C austretendes Flüssigkeitsgemisch, das einerseits als Rücklauf für die 1. Kolonne verwendet wird und andererseits als Einsatzstoff für den Steamcracker verwendet wird, und in
 - ein am Kopf der 2. Kolonne im allgemeinen bei 20 bis 80°C austretendes Gasgemisch, das als Einsatzstoff für den Steamcracker verwendet wird.

55 Finden sich in den Kunststoffabfällen nennenswerte Anteile, d.h. üblicherweise mehr als 5 Gew.-%, an chlorhaltigem Kunststoff wie Polyvinylchlorid und/oder aromatenhaltigem Kunststoff wie Styrolpolymerisat, wie beispielsweise in einer Mixed Plastic Fraktion, so hat es sich als vorteilhaft herausgestellt, die Kunststoffabfälle bei 280 bis 380, bevorzugt 330 bis 380, insbesondere 320 bis 350°C, aufzuschmelzen, wobei gleichzeitig das Polyvinylchlorid dehydrohalogeniert wird,

und die Umwandlung im Reaktor bei 390 bis 530, bevorzugt 400 bis 480°C, insbesondere 410 bis 460°C in Produkte durchzuführen.

Zur Dehydrohalogenierung reicht bei den verwendeten Temperaturen im allgemeinen eine Verweilzeit von 1 Stunde bis 20 Stunden. Die benötigte Zeit hängt vom gewünschten Dehydrohalogenierungsgrad ab und läßt sich vom Fachmann durch einfache Vorversuche leicht ermitteln. In manchen Fällen, insbesondere wenn die Dehydrohalogenierung nach dem Aufschmelzen, beispielsweise bei 250 bis 300°C, weitergeführt wird, kann die gewünschte Verweilzeit bis ca. 5 Tage betragen. Dieses kann vorteilhafterweise während einer Zwischenlagerung geschehen.

Bevorzugt werden zur Abtrennung der Destillatfraktion folgende Verfahrensschritte benutzt:

- Trennen der Produkte mittels einer direkt dem Reaktor nachgeschalteten 1. Kolonne, in
 - ein bei 330 bis 450, insbesondere 350 bis 400°C anfallendes Sumpfprodukt, das nach Ausschleusen der Rückstände und Feststoffe in den Reaktor zurückgeführt wird, und in
 - ein bei 150 bis 280, insbesondere 230 bis 250°C anfallendes Kopfprodukt, das nach partieller Kondensation einer 2. Kolonne bei 70 bis 150, insbesondere 100 bis 120°C zugeführt wird,
- Trennen des nach der partiellen Kondensation anfallenden Flüssigkeits-/Gasgemisches mittels obiger 2. Kolonne, in
 - ein am Sumpf der 2. Kolonne im allgemeinen bei 50 bis 100°C austretendes Flüssigkeitsgemisch, das einerseits als Rücklauf für die 1. Kolonne verwendet wird, und andererseits einer zur Abtrennung von Aromaten geeigneten Destillations- oder Extraktionseinheit zugeführt wird, und in
 - ein am Kopf der 2. Kolonne im allgemeinen bei 20 bis 80°C austretendes Gasgemisch, das als Einsatzstoff für den Steamcracker verwendet wird.

Das der obigen Destillations- oder Extraktionseinheit zugeführte Flüssigkeitsgemisch wird im allgemeinen in

- eine Flüssigfraktion, die als Einsatzstoff für den Steamcracker verwendet wird, und in
- eine Aromatenfraktion aufgetrennt.

Die Kondensationswärme des Kopfproduktes aus der ersten Kolonne kann zur Erzeugung von Wasserdampf verschiedener Drucke verwendet werden.

Die Intertisierung erfolgt üblicherweise bereits vor dem Einführen der Kunststoffabfälle in die Schmelzapparatur. Dies kann durch eine Inertgasdusche oder durch geeignete Inertgaseinleitungen in die Fördereinrichtung und/oder den vorgeschalteten Lager- oder Vorratsbehälter in an sich bekannter Weise erfolgen. Wird pneumatisch gefördert, bietet sich das Inertgas als Fördermittel an. Manchmal ist es auch von Vorteil, Inertgas zusätzlich in die Schmelzapparatur oberhalb oder unterhalb des Flüssigkeitsspiegels einzuleiten.

Das Aufschmelzen der Kunststoffabfälle kann in geeigneten Apparaturen erfolgen, die einen ausreichenden Wärmeübergang und die erforderliche Durchmischung gewährleisten. Bewährt hat sich der Rührbehälter wie Rührkessel oder insbesondere Intensivührkessel, der mit Heizmantel und/oder Innenheizung ausgestattet sein kann. Üblicherweise ist der Aufschmelzvorgang relativ rasch, d.h. nach 0,5 bis 30 Minuten, abgeschlossen. Vorteilhafterweise, beispielsweise wenn dehydrohalogeniert wird, werden mehrere dieser Rührbehälter, z.B. zwei oder drei, in Kaskade betrieben.

Als Reaktor zur Umwandlung der Schmelze in Produkte können gebräuchliche Apparaturen wie Rührbehälter oder Extruder eingesetzt werden. Vorteilhaft ist ein Röhrenofen. In vielen Fällen hat es sich als günstig erwiesen, einen Teil der den Röhrenofen verlassenden Reaktionsprodukte zur Erhöhung der Verweilzeit dem Röhrenofen wieder zuzuführen. Bei dieser Fahrweise findet die Umwandlungsreaktion zu den Produkten je nach den Temperatur- und Verweilzeitverhältnissen zum Teil in der dafür verwendeten Rückführleitung, gegebenenfalls in einem Verweilzeitbehälter, statt. Bei dem Röhrenofen handelt sich allgemein um einen Wärmetauscher, in dem aus der außerhalb der Röhren befindlichen Gasphase Wärme in den in den Röhren befindlichen Stoff, beispielsweise die Schmelze, übertragen wird. Mit Vorteil kann man einen Reformierofen, Kokerofen, Raffinerieofen oder insbesondere einen Röhrenspaltföfen einsetzen, wie er beispielsweise im Steamcracker eingesetzt wird (s. z.B. Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie, 4. Auflage, Band 3, S. 476 und S. 330/331).

Rückstände und Feststoffe im Sinne dieser Erfindung sind solche Stoffe, die bei der destillativen Abtrennung zurückbleiben und, falls überhaupt, nicht unter 500°C sieden. Es handelt sich beispielsweise um den Kunststoffabfällen anhaftende Verunreinigungen, Papierrückstände, Verkokungsprodukte, Glas- und Metallreste, Sand, Pigmentreste, Füllstoffe oder ähnliches.

Beim erfindungsgemäßen Verfahren hat es sich als vorteilhaft erwiesen, das Sumpfprodukt der ersten Kolonne zumindest teilweise als Heizmedium durch den Heizmantel des Aufschmelzbehälters zu führen, bevor es wieder dem Reaktor zugeführt wird. Die mittlere Verweilzeit im Reaktor ist üblicherweise von 0,05 bis 10 Stunden.

Das erfindungsgemäße Verfahren wird im allgemeinen bei einem Druck von 0,8 bis 2,0 bar, bevorzugt bei Atmosphärendruck, also 1 bar, durchgeführt. Die angegebenen Siedepunkte oder Siedebereiche beziehen sich auf 1 bar.

Die Kunststoffabfälle können ungetrocknet oder trocken eingesetzt werden. Je nach Dimensionen der Aufschmelzanlage und ihrer Zuführungsorgane kann es erforderlich sein, die Kunststoffabfälle durch allgemein bekannte Methoden wie Shreddern oder Mahlen zu zerkleinern. Mit mittleren Teilchengrößen von 2 bis 10 mm werden gute Ergebnisse erzielt. Teilchengrößen von 1 bis 10 cm, in einigen Fällen auch unzerkleinerte Kunststoffabfälle, sind ebenfalls geeignet.

Weitere Merkmale des erfindungsgemäßen Verfahrens sind Gegenstand der Unteransprüche.

Das erfindungsgemäße Verfahren wird beispielhaft anhand eines vereinfachten Verfahrensschemas nachstehend detailliert beschrieben; Figur 1.

Über ein Förderorgan 1 - beispielsweise eine Förderschnecke, Tragkettenförderer oder pneumatische Förderung - werden trockene und zerkleinerte Kunststoffabfälle 2, beispielsweise eine Hohlkörperfraktion, aus einem Lagerbehälter 3 einem mit einem Heizmantel oder Heizbündel ausgerüsteten Rührbehälter 4 zugeführt. Der Lagerbehälter 3 wird durch Einleiten von beispielsweise Stickstoff von unten inertisiert (14). Restsauerstoff verläßt bei 15 das System, wo auch überschüssiger Stickstoff abgegeben wird. Es ist sinnvoll, eine an sich bekannte Meßsonde zur Kontrolle der Sauerstoffkonzentration unterhalb der Inertgaseinleitung 14 vorzusehen. In dem Rührbehälter 4 werden die Kunststoffabfälle bei ca. 300°C in eine leicht pumpbare Schmelze übergeführt. Dabei findet eventuell eine Dehydrohalogenierung statt, falls durch Sortierfehler der Kunststoffabfälle ein Schlupf an PVC enthalten ist. Eventuell entstehende HCl 5 wird mittels Wasser nach bekannten Verfahren - nicht erfindungsrelevant - in wäßrige HCl übergeführt, diese kann anderen Produktionsverfahren zugeführt oder mit NaOH neutralisiert werden. Obige Schmelze wird mittels einer Pumpe - Zwangsumlauf - einem Röhrenspaltofen 6 (im weiteren Spaltofen genannt) zugeführt. In diesem Spaltofen werden die Polymere ohne Zusatz von Wasserstoff, Dampf, Katalysatoren, Lösungs- oder Verdünnungsmitteln in Produkte umgewandelt, die im Steamcracker in herkömmlicher Weise verdampft und gespalten werden können. Hierbei erfolgt bei ca. 420°C eine thermische Flüssigspaltung, des weiteren findet im Spaltofen eventuell die Restdehydrohalogenierung statt. Die notwendige Wärme wird extern, beispielsweise durch Öl- oder Gasheizung, zugeführt. Das den Spaltofen verlassende Flüssigkeits-Dampfgemisch wird direkt einer Kolonne 7, beispielsweise einer Verstärkungskolonne, zugeführt. Als Sumpfprodukt werden bei ca. 350°C die höher siedenden, nicht in kurzkettinge Kohlenwasserstoffe umgewandelten Produkte abgezogen.

Diese werden einerseits direkt in den Spaltofen zurückgeführt und andererseits als Wärmeträger durch die Schmelze in dem Rührbehälter und durch den Heizmantel des Rührbehälters geleitet und letztendlich in den Spaltofen zurückgeführt. Aus obigem Sumpfprodukt werden nach Austritt aus der Kolonne Rückstände und Feststoffe 8 ausgeschleust, beispielsweise mittels eines Hydrozyklons 9. Das am Kopf der Kolonne bei ca. 240°C austretende Dampfgemisch wird nach einer partiellen Kondensation einer weiteren Kolonne 10, beispielsweise einer Füllkörperkolonne, bei ca. 110°C, zugeführt. Das in die Füllkörperkolonne eintretende Flüssigkeits-/Gasgemisch wird mit Wasser oder wäßriger NaOH 11 im Gegenstrom ausgewaschen; eventuell noch im Gas enthaltene HCl wird als wäßrige HCl oder wäßrige NaCl-Lösung mit dem Flüssigkeitsgemisch am Sumpf ausgeschleust. Das am Sumpf austretende Flüssigkeitsgemisch = organische Flüssigkeit/wäßrige HCl oder wäßrige NaCl-Lösung wird in einem nachgeschalteten Phasentrenngefäß 12 getrennt. Die spezifisch leichtere, organische Phase wird einerseits als Einsatzstoff A für den Steamcracker aus dem Prozeß ausgeschleust und andererseits als Rücklauf der Kolonne zugefahren. Die spezifisch schwerere, wäßrige Phase, eventuell angereichert mit HCl oder NaCl 13, wird aus dem Prozeß ausgeschleust. Das am Kopf der Füllkörperkolonne austretende HCl-freie Gasgemisch wird ebenfalls als Einsatzstoff B dem Steamcracker zugefahren.

Des weiteren gilt - bezogen auf das vereinfachte Verfahrensschema - beispielsweise für eine Mixed Plastic Fraktion, Figur 2:

Über ein Förderorgan 1 - beispielsweise eine Förderschnecke, Tragekettenförderer oder pneumatische Förderung - werden zerkleinerte, trockene Kunststoffabfälle 2, beispielsweise eine Mixed Plastic Fraktion, aus einem Lagerbehälter 3 einem mit einem Heizmantel oder Heizbündel ausgerüsteten Rührbehälter 4 zugeführt. Der Lagerbehälter 3 wird durch Einleiten von beispielsweise Stickstoff von unten inertisiert (14). Restsauerstoff verläßt bei 15 das System, wo auch überschüssiger Stickstoff abgegeben wird. Es ist sinnvoll, eine an sich bekannte Meßsonde zur Kontrolle der Sauerstoffkonzentration unterhalb der Inertgaseinleitung 14 vorzusehen. In dem Rührbehälter 4 werden die Kunststoffabfälle bei ca. 350°C in eine leicht pumpbare Schmelze übergeführt. Dabei findet eine Dehydrohalogenierung bis zu 98-99 % statt, bezogen auf den Chlorgehalt im PVC. Das entstehende HCl 5 wird mittels Wasser nach bekannten Verfahren - nicht erfindungsrelevant - in wäßrige HCl übergeführt, diese kann anderen Produktionsverfahren zugeführt oder mit NaOH neutralisiert werden. Obige Schmelze wird mittels einer Pumpe - Zwangsumlauf - einem Spaltofen 6 zugeführt. In diesem Spaltofen werden die Polymere ohne Zusatz von Wasserstoff, Dampf, Katalysatoren, Lösungs- oder Verdünnungsmitteln in Produkte umgewandelt, die im Steamcracker in herkömmlicher Weise verdampft und gespalten werden können. Hierbei erfolgt bei ca. 450°C eine thermische Flüssigspaltung, des weiteren findet im Spaltofen die Restdehydrohalogenierung statt. Die notwendige Wärme wird extern, beispielsweise durch Öl- oder Gasheizung, zugeführt. Das

den Spaltöfen verlassende Flüssigkeits-Dampfgemisch wird direkt einer Kolonne 7, beispielsweise einer Verstärkungs-
kolonne, zugeführt. Als Sumpfprodukt werden bei ca. 380°C die höher siedenden, nicht in kurzkettige Kohlenwasser-
stoffe umgewandelten Produkte abgezogen. Diese werden einerseits direkt in den Spaltöfen zurückgeführt und
andererseits als Wärmeträger durch die Schmelze in dem Rührbehälter und durch den Heizmantel des Rührbehälters
5 geleitet und letztendlich in den Spaltöfen zurückgeführt. Aus obigem Sumpfprodukt werden nach Austritt aus der Kolonne
Rückstände und Feststoffe 8 ausgeschleust, beispielsweise mittels eines Hydrozyklons 9. Das am Kopf der Kolonne bei
ca. 240°C austretende Dampfgemisch wird nach einer partiellen Kondensation einer weiteren Kolonne 10, beispiels-
weise einer Füllkörperkolonne, bei ca. 110°C, zugeführt. Das in die Füllkörperkolonne eintretende Flüssigkeits-/Gasge-
misch wird mit Wasser oder wäßriger NaOH 11 im Gegenstrom ausgewaschen; die im Gas enthaltene HCl wird als
10 wäßrige HCl oder wäßrige NaCl-Lösung mit dem Flüssigkeitsgemisch am Sumpf ausgeschleust. Das am Sumpf aus-
tretende Flüssigkeitsgemisch = organische Flüssigkeit/wäßrige HCl oder wäßrige NaCl-Lösung wird in einem nachge-
schalteten Phasentrenngefäß 12 getrennt. Die spezifisch leichtere, organische Phase - siehe Tabelle 11 - wird einerseits
einer zur Abtrennung von Aromaten geeigneten Destillations- oder Extraktionseinheit 20 zugeführt und andererseits als
Rücklauf der Kolonne zugefahren. Die spezifisch schwerere, wäßrige Phase, angereichert mit HCl oder NaCl 13, wird
15 aus dem Prozeß ausgeschleust. Das am Kopf der Füllkörperkolonne austretende HCl-freie Gasgemisch wird als Ein-
satzstoff D dem Steamcracker zugefahren. Die obiger Destillations- oder Extraktionseinheit zugeführte organische Flüs-
sigkeit wird einerseits in den Einsatzstoff C für den Steamcracker und andererseits in eine Aromatenfraktion X in einer
Kolonne 20 getrennt; beide Fraktionen werden aus dem Verfahren ausgeschleust.

Die erhaltenen Einsatzstoffe können im Steamcracker in herkömmlicher Weise verdampft und gespalten werden.

20 Das erfindungsgemäße Verfahren hat u.a. den Vorteil, daß bei Betreiben des Steamcrackers mit dem aus den
Kunststoffabfällen erhaltenen Wertprodukt Heizenergie gegenüber Naphtha als Einsatzstoff eingespart werden kann.
Es kommt ohne Zusatz von Wasserstoff, Verdünnungs- oder Lösungsmitteln aus und arbeitet praktisch drucklos. Wei-
terhin hat das Verfahren den Vorteil, den Steamcracker mit rückstandsfrei verdampfenden Einsatzstoffen zu versorgen.

In manchen Fällen hat es sich als günstig erwiesen, aus den ausgeschleusten Rückständen und Feststoffen 8 durch
25 übliche Vergasung nach bekannten Verfahren wie Shell- oder Texaco-Verfahren (z.B. Ullmanns Encyklopädie der tech-
nischen Chemie, 4. Auflage, Band 14, S. 395 bis 397), z.B. in einem Zyklonvergaser, Synthesegas zu erzeugen. Die
dabei anfallende Schlacke kann deponiert oder als Bauhilfsstoff eingesetzt werden.

Häufig lassen sich die aus der - für sich allein nicht erfindungsrelevanten - Destillations- oder Extraktionseinheit 20
erhaltenen Aromaten weiterverarbeiten. Es handelt sich im allgemeinen um ein Gemisch aus Styrol, Ethylbenzol, Toluol
30 und Benzol als Hauptbestandteile. Sie können beispielsweise in an sich bekannten Anlagen zur Umsetzung von Ethyl-
benzol zu Styrol wie in Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie, 4. Auflage, Band 22, S. 293 bis 309, beschrieben
als Rohstoff eingesetzt werden. Weiterhin können sie nach Hydrierung der Doppelbindungen in sogenannten Aro-
matenanlagen, in denen aus einem Gemisch aus Benzol, Toluol und Xylol im wesentlichen Benzol hergestellt wird (Ullmanns
Encyklopädie der technischen Chemie, 4. Auflage, Band 8, Seite 383 bis 411), eingesetzt werden.

Beispiel 1

In der oben beschriebenen Anlage der Figur 1 wird eine von der Fa. Duales System Deutschland GmbH, Bonn,
Deutschland, erhaltene Hohlkörperfraktion, deren Kunststoffanteil im wesentlichen aus Polyethylen und Polypropylen
40 besteht, einschließlich eventuell anhaftender Verschmutzungen, Aufklebematerialien, Füllstoffen, Inhaltsresten etc. ver-
arbeitet. Es wurde im Lagerbehälter bei 14 mit Stickstoff inertisiert. Der Sauerstoffgehalt der Gasphase unterhalb der
Stickstoffeinleitung betrug $\leq 0,2$ Vol %. Die entstehenden Einsatzstoffe A (Flüssigkeitsgemisch) und B (Gasgemisch)
für den Steamcracker haben die tabellarisch aufgezeigten Zusammensetzungen, Tabellen 1 und 2.

Die damit aus dem Steamcrackerprozeß erhältlichen Spaltprodukte haben die tabellarisch angegebenen Zusam-
45 mensetzungen; Tabellen 3 und 4. Zum Vergleich sind in diesen beiden letzteren Tabellen jeweils die Zusammensetzun-
gen der Spaltprodukte angegeben, falls der Steamcracker mit dem klassischen Einsatzstoff Naphtha betrieben wird.
Beim Vergleich zeigt sich, daß die Ausbeute an Ethylen und Propylen, falls der Steamcracker mit den Einsatzstoffen -
gewonnen aus der Hohlkörperfraktion - betrieben wird, höher ist, als wenn der Steamcracker mit Naphtha betrieben
wird. Bei der Konversion der Hohlkörperfraktion werden die Kunststoffabfälle wie nachstehend umgewandelt:

organisches Flüssigkeitsgemisch = Einsatzstoff A für Steamcracker	= 75 Gew.-%
HCl-freies Gasgemisch = Einsatzstoff B für Steamcracker	= 15 Gew.-%
Rückstände (organische, hochsiedende Kohlenwasserstoffe und Koks)	= 3 Gew.-%
Feststoffe (Glührückstände)	= 7 Gew.-%
	<u>100 Gew.-%</u>

Beispiel 2

In der oben beschriebenen Anlage der Figur 2 wird eine von der Fa. Duales System Deutschland GmbH, Bonn, erhaltene Mixed Plastic Fraktion, deren Kunststoffanteil im wesentlichen aus Polyethylen, Polypropylen, Styrolpolymerisat und Polyvinylchlorid besteht, einschließlich eventuell anhaftender Verschmutzungen, Aufklebematerialien, Füllstoffen, Inhaltsresten etc. verarbeitet. Es wurde im Lagerbehälter bei 14 mit Stickstoff inertisiert. Der Sauerstoffgehalt der Gasphase unterhalb der Stickstoffeinleitung betrug $\leq 0,2$ Vol %. Die entstehenden Einsatzstoffe C (Flüssigkeitsgemisch) und D (Gasgemisch) für den Steamcracker haben die tabellarisch aufgezeigten Zusammensetzungen, Tabellen 12 und 13.

Die damit aus dem Steamcrackerprozeß erhältlichen Spaltprodukte haben die tabellarisch angegebenen Zusammensetzungen; Tabellen 14 und 15.

Bei der Konversion der Mixed Plastic Fraktion wurden die Kunststoffabfälle wie nachstehend umgewandelt.

organisches Flüssigkeitsgemisch = Einsatzstoff C für Steamcracker	= 33 Gew.-%
HCl-freies Gasgemisch = Einsatzstoff D für Steamcracker	= 21 Gew.-%
Aromatenfraktion, hauptsächlich Benzol, Toluol, Ethylbenzol und Styrol	= 28 Gew.-%
Rückstände (organische, hochsiedende Kohlenwasserstoffe und Koks)	= 12 Gew.-%
Feststoffe (Glührückstände)	= 4 Gew.-%
HCl	= 2 Gew.-%
	<u>100 Gew.-%</u>

Für die nachstehenden Tabellen gelten folgende Abkürzungen: KW = Kohlenwasserstoffe, NA = Nichtaromaten, EB = Ethylbenzol

Tabelle 1: Hohlkörperfraktion

Einsatzstoff A = Flüssigkeitsgemisch für den Steamcracker,
gewonnen aus dem erfindungsgemäßen Verfahren

Zusammensetzung	[Gew.-Teile]
Penten-1	0,2
weitere Pentene	0,2
n-Penten	0,3
weitere C ₆ -KW	0,5
Methylcyclopenten	0,1
Hexen-1	1,8
weitere Hexene	0,2
n-Hexan	1,2
Methylcyclohexen	0,8
weitere C ₇ -KW	0,9
Hepten-1	2,5
Methylcyclohexan	0,3
n-Heptan	2,3
Okten-1	2,6
weitere C ₈ -KW	2,9
n-Oktan	2,6
Nonen-1	3,2
weitere C ₉ -KW	3,4
n-Nonan	3,1
weitere C ₁₀ -KW	1,3
Decen-1	3,9
n-Decan	3,5
Undecen-1	3,3
weitere C ₁₁ -KW	1,7
n-Undecan	2,9
Dodecen-1	3,3
weitere C ₁₂ -KW	1,8
n-Dodecan	3,7
Tridecen-1	3,2
weitere C ₁₃ -KW	2,5
n-Tridecan	3,8
weitere C ₁₄ -KW	1,9

Zusammensetzung	[Gew.-Teile]
Tetradecen-1	3,0
n-Tetradecan	4,2
weitere C ₁₅ -KW	1,5
Pentadecen-1	3,0
n-Pentadecan	3,9
weitere C ₁₆ -KW	1,2
Hexadecen-1	2,4
n-Hexadecan	4,0
weitere C ₁₇ -KW	0,9
Heptadecen-1	2,0
n-Heptadecan	3,6
weitere C ₁₈ -KW	0,2
Oktadecen-1	1,1
n-Oktadecan	3,1

Tabelle 2

Hohlkörperfraktion	
Einsatzstoff B = Gasgemisch für den Steamcracker, gewonnen aus dem erfindungsgemäßen Verfahren	
Zusammensetzung	[Gew.-Teile]
N ₂	0,9
H ₂	0,2
CH ₄	3,6
C ₂ H ₆	8,8
C ₂ H ₄	2,7
C ₃ H ₈	14,0
C ₃ H ₆	12,6
i-C ₄ H ₁₀	0,2
n-C ₄ H ₁₀	9,5
1-C ₄ H ₈	7,6
i-C ₄ H ₈	3,0
2-C ₄ H ₈ t	1,8
2-C ₄ H ₈ C	1,2
C ₄ H ₆	0,9
i-C ₅ H ₁₂	0,5
n-C ₅ H ₁₂	11,8
C ₅ H ₁₀	10,2
Benzol	0,7
C ₆ H ₁₂	9,8

Tabelle 3

Hohlkörperfraktion Spaltprodukt aus dem Steamcracker I) mit dem Einsatzstoff A gemäß erfindungsgemäßen Verfahren II) mit Einsatzstoff Naphtha		
Zusammensetzung	Einheit [Gew.-Teile]	
	I	II
CO	0,2	0,2
H ₂	0,6	1,0
CH ₄	10,6	14,6
C ₂ H ₆	3,6	3,1
C ₂ H ₄	32,8	29,9
C ₂ H ₂	0,3	0,5
C ₃ H ₈	0,5	0,4
C ₃ H ₆	16,6	15,2
Propin	0,2	0,3
Propadien	0,4	0,4
i-C ₄ H ₁₀	0,0	0,0
n-C ₄ H ₁₀	0,0	0,2
1-Buten	2,0	1,4
i-Buten	0,8	2,1
2-Buten(c)	0,5	0,5
2-Buten(t)	0,4	0,3
C ₄ H ₆	7,1	4,9
C ₅ -KW	5,3	4,5
C ₆ -C ₈ -NA	1,7	2,1
Benzol	7,7	7,9
Toluol	2,9	3,5
EB+Xylole	0,5	1,1
Styrol	0,9	1,0
C ₉ -KW	0,7	0,9
C ₁₀ +KW	2,8	4,0

Tabelle 4

Hohlkörperfraktion		
Spaltprodukt - Gasgemisch - aus dem Steamcracker		
I) mit dem Einsatzstoff B gemäß erfindungsgemäßen Verfahren		
II) mit Einsatzstoff Naphtha		
Zusammensetzung	Einheit [Gew.-Teile]	
	I	II
CO	0,2	0,2
H ₂	1,0	1,0
CH ₄	17,7	14,6
C ₂ H ₆	7,0	3,1
C ₂ H ₄	32	29,9
C ₂ H ₂	0,7	0,5
C ₃ H ₈	2,7	0,4
C ₃ H ₆	15	15,2
Propin	0,3	0,3
Propadien	0,5	0,4
i-C ₄ H ₁₀	0,0	0,0
n-C ₄ H ₁₀	1,0	0,2
1-Buten	2,5	1,4
C ₄ H ₆	4,0	4,9
C ₅ -KW	3,1	4,5
C ₆ -C ₈ -NA	1,0	2,1
Benzol	6,2	7,9
Toluol	1,8	3,5
EB+Xylole	0,3	1,1
Styrol	0,6	1,0
C ₉ -KW	0,4	0,9
C ₁₀ +KW	2,0	4,0

Tabelle 11: Mixed Plastic Fraktion

Einsatzstoff für die Destillations- oder Extraktionseinheit zur Abtrennung der Aromatenfraktion, gewonnen aus dem erfindungsgemäßen Verfahren

Zusammensetzung	[Gew.-Teile]
C ₂ -KW	0,00
C ₃ -KW	0,13
n-Butan	0,20
i-Butan	0,03
Buten-1	0,25
i-Buten	0,06
n-Pentan	1,15
i-Pentan	0,03
Methylbutene	0,08
1-Penten	0,20
2-Penten	0,14
Cyclopentan	0,03
Cyclopenten	0,03
C5-Diene	0,07
Hexan	0,71
2Methylpentan	0,71
3Methylpentan	0,03
Hexen-1	0,46
Methylpenten	0,62
Methylcyclopentan	0,11
Cyclohexan	0,09
Cyclohexen	0,10
C6-Diene	0,42
Benzol	12,40
Heptan	1,22
Hepten-1	0,43
Methylcyclohexan	0,19
Toluol	8,58
weitere C7-KW	1,17
Oktan	1,39
Octen-1	0,47
Ethylbenzol	6,35
p-Xylol	1,00
m-Xylol	1,00

EP 0 713 906 A1

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

Zusammensetzung	[Gew.-Teile]
o-Xylol	0,33
Styrol	1,65
weitere C8-KW	2,92
Nonan	1,52
Nonen-1	0,51
Ethylocyclohexan	0,83
2,4 Dimethylheptan	0,71
2,3,3 Trimethylhexan	1,27
n-Propylbenzol	0,27
i-Propylbenzol	1,54
1-Methyl-4-Ethyl-Benzol	0,21
1-Methyl-3-Ethyl-Benzol	0,45
1-Methyl-2-Ethyl-Benzol	0,45
1,2,3 Trimethylbenzol	0,71
1,2,4 Trimethylbenzol	0,36
1,3,5 Trimethylbenzol	0,21
Vinytoluol	0,47
Indan	0,51
Inden	0,70
weitere C9-KW	3,56
Decan	1,63
Decen-1	0,50
Dicyclopenten	0,13
Dioyolopetadien	0,01
Methylindene	0,57
Naphthalin	0,73
weitere C10-KW	1,40
Undecan	1,74
Undecen-1	0,47
A-Methylnaphthalin	0,13
B-Methylnaphthalin	0,27
weitere C-11-KW	3,32
Dodecan	3,62
Dedecen 1	0,50
Tridecan	3,76
Tridecen	0,45
Tetradecan	4,15
Tetradecen	0,34
Pentadecan	3,42

Zusammensetzung	[Gew.-Teile]
Pentadecen	0,32
Hexadecan	3,52
Hexadecen	0,20
Heptadecan	3,23
Octadecan	2,64
Octadecen	0,15
Nonadecan	1,57
Nonadecen	0,07
Eicosan	1,06
Eicosen	0,05
C21+-KW	1,02

Tabelle 12: Mixed Plastic Fraktion

Einsatzstoff C für den Steamcracker, gewonnen aus dem erfindungsgemäßen Verfahren und der Destillations- oder Extraktionseinheit zur Abtrennung der Aromaten

Zusammensetzung	[Gew.-Teile]
C ₂ -KW	0,00
C ₃ -KW	0,24
n-Butan	0,36
i-Butan	0,05
Buten-1	0,45
i-Buten	0,11
n-Pentan	2,02
i-Pentan	0,05
Methylbutene	0,14
1-Penten	0,35
2-Penten	0,24
Cyclopentan	0,05
Cyclopenten	0,05
C5-Diene	0,12
Hexan	1,15
2Methylpentan	1,19
3Methylpentan	0,05
Hexen-1	0,75
Methylpenten	1,03
Methylcyclopentan	0,17

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

Zusammensetzung	[Gew. -Teile]
Cyclohexan	0,13
Cyclohexen	0,14
C6-Diene	0,62
Benzol	18,46
Heptan	1,47
Hepten-1	0,54
Methylcyclohexan	0,20
Toluol	4,04
weitere C7-KW	0,30
Oktan	0,16
Octen-1	0,07
Ethylbenzol	0,09
p-Xylol	0,01
m-Xylol	0,01
o-Xylol	0,00
Styrol	0,02
weitere C8-KW	1,00
Nonan	0,02
Nonen-1	0,01
Ethylcyclohexan	0,03
2,4 Dimethylheptan	0,03
2,3,3 Trimethylhexan	0,19
n-Propylbenzol	0,01
i-Propylbenzol	0,03
1-Methyl-4-Ethyl-Benzol	0,01
1-Methyl-3-Ethyl-Benzol	0,02
1-Methyl-2-Ethyl-Benzol	0,03
1,2,3 Trimethylbenzol	0,12
1,2,4 Trimethylbenzol	0,03
1,3,5 Trimethylbenzol	0,01
Vinyltoluol	0,03
Indan	0,07
Inden	0,10
weitere C9-KW	0,08
Decan	0,20
Decen-1	0,05
Dicyclopenten	0,19
Diocyclopentadien	0,00
Methylindene	0,32

Zusammensetzung	[Gew.-Teile]
Naphthalin	0,85
weitere C10-KW	0,09
Undecan	1,29
Undecen-1	0,29
A-Methylnaphthalin	0,24
B-Methylnaphthalin	0,50
weitere C-11-KW	4,14
Dodecan	6,20
Dedecen 1	0,82
Tridecan	6,97
Tridecen	0,83
Tetradecan	7,70
Tetradecen	0,63
Pentadecan	6,35
Pentadecen	0,59
Hexadecan	6,53
Hexadecen	0,37
Heptadecan	5,99
Octadecan	4,90
Octadecen	0,28
Nonadecan	2,91
Nonadecen	0,13
Eicosan	1,97
Eicosen	0,09
C21+-KW	1,89

Tabelle 13

Mixed Plastic Fraktion	
Einsatzstoff D = Gasgemisch für den Steamcracker, gewonnen aus dem erfindungsgemäßen Verfahren	
Zusammensetzung	[Gew.-Teile]
H ₂	1,3
CH ₄	8,3
C ₂ H ₆	8,9
C ₂ H ₄	10,4
C ₃ H ₈	7,0
C ₃ H ₆	20,5
i-C ₄ H ₁₀	0,3
n-C ₄ H ₁₀	2,3
1-C ₄ H ₈	4,3
i-C ₄ H ₈	6,8
2-C ₄ H ₈ t	1,7
2-C ₄ H ₈ C	2,3
C ₄ H ₆	1,2
i-C ₅ H ₁₂	0,2
n-C ₅ H ₁₂	10,4
C ₅ H ₁₀	7,5
Benzol	1,1
C ₆ H ₁₂	5,5

Tabelle 14

Mixed Plastic Fraktion	
Spaltprodukt aus dem Steamcracker mit dem Einsatzstoff C gemäß erfindungsgemäßen Verfahren	
Zusammensetzung	[Gew. -Teile]
CO	0,1
H ₂	1,0
CH ₄	12,1
C ₂ H ₆	3,0
C ₂ H ₄	26,1
C ₂ H ₂	0,4
C ₃ H ₈	0,5
C ₃ H ₆	12,5
Propin	0,2
Propadien	0,3
i-C ₄ H ₁₀	0
n-C ₄ H ₁₀	0
1-Buten	1,6
i-Buten	1,4
2-Buten(c)	0,6
2-Buten(t)	0,
C ₄ H ₆	5,5
C ₅ -KW	5,0
C ₆ -C ₈ -NA	1,8
Benzol	13,5
Toluol	6,0
EB+Xylole	1,0
Styrol	1,2
C ₉ -KW	1,5
C ₁₀ + -KW	4,4

Tabelle 15

Mixed Plastic Fraktion	
Spaltprodukt aus dem Steamcracker mit dem Einsatzstoff D gemäß erfindungsgemäßen Verfahren	
Zusammensetzung	[Gew. -Teile]
CO	0,1
H ₂	0,6
CH ₄	7,9
C ₂ H ₆	2,7
C ₂ H ₄	26,8
C ₂ H ₂	0,2
C ₃ H ₈	0,5
C ₃ H ₆	13,6
Propin	0,2
Propadien	0,2
i-C ₄ H ₁₀	0
n-C ₄ H ₁₀	0,2
1-Buten	2,0
i-Buten	0,6
2-Buten(c)	0,3
2-Buten(t)	0,4
1,3-C ₄ H ₆ +VA	4,6
C ₅ -KW	4,1
C ₆ -C ₈ -NA	1,7
Benzol	1,8
Toluol	4,6
EB+Xylol	0,4
Styrol	1,7
C ₉ -KW	1,3
C ₁₀ + -KW	7,3

Patentansprüche

1. Verfahren zum Recyclen von Kunststoffabfällen in einem Steamcracker, dadurch gekennzeichnet, daß man unter Interbedingungen Kunststoffabfälle aufschmilzt, die erhaltene Schmelze bei 370 bis 550°C in Produkte umwandelt, aus den Produkten eine Destillatfraktion bei 150 bis 280°C abtrennt und diese als Einsatzstoff einem Steamcracker zuführt.
2. Verfahren nach Anspruch 1, gekennzeichnet durch nachstehende Verfahrensmerkmale:
 - Aufschmelzen der Kunststoffabfälle,

- Zuführen der Schmelze in einen Reaktor, wobei bei 370 bis 550°C die Polymere in Produkte umgewandelt werden,
- destillatives Abtrennen einer Destillatfraktion bei 150 bis 280°C aus den Produkten,
- Rückführen der übrigen Produkte in den Reaktor bis auf Rückstände und Feststoffe und gegebenenfalls anorganische Säuren und
- Einleiten der abgetrennten Destillatfraktion, gegebenenfalls nach weiterer Trennung, als Einsatzstoff in den Steamcracker.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß man das destillative Abtrennen der Destillatfraktion aus den Produkten mit den folgenden Verfahrensschritten durchführt:

- Trennen der Produkte mittels einer direkt dem Reaktor nachgeschalteten 1. Kolonne, in
 - ein bei 350 bis 470°C anfallendes Sumpfprodukt, das nach Ausschleusen der Rückstände und Feststoffe in den Reaktor zurückgeführt wird, und in
 - ein bei 150 bis 280°C anfallendes Kopfprodukt, das nach partieller Kondensation einer 2. Kolonne bei 70 bis 150°C zugeführt wird,
- Trennen des nach der partiellen Kondensation anfallenden Flüssigkeits-/Gasgemisches mittels obiger 2. Kolonne, in
 - ein am Sumpf der 2. Kolonne austretendes Flüssigkeitsgemisch, das einerseits als Rücklauf für die 1. Kolonne verwendet wird, und andererseits als Einsatzstoff für den Steamcracker verwendet wird, und in
 - ein am Kopf der 2. Kolonne austretendes Gasgemisch, das als Einsatzstoff für den Steamcracker verwendet wird.

4. Verfahren zum Recyclen von chlorhaltigen und/oder aromatenhaltigen Kunststoffabfällen in einem Steamcracker nach Anspruch 1 oder 2, gekennzeichnet durch nachstehende Verfahrensmerkmale:

- Aufschmelzen der Kunststoffabfälle bei 280 bis 380°C unter Dehydrohalogenierung des chlorhaltigen Kunststoffes,
- Zuführen der Schmelze in einen Reaktor, wobei bei 390 bis 530°C die Polymere in Produkte umgewandelt werden,
- Trennen obiger Produkte mittels einer direkt dem Reaktor nachgeschalteten 1. Kolonne, in
 - ein bei 330 bis 450°C anfallendes Sumpfprodukt, das nach Ausschleusen der Rückstände und Feststoffe in den Reaktor zurückgeführt wird, und in
 - ein bei 150 bis 280°C anfallendes Kopfprodukt, das nach partieller Kondensation einer 2. Kolonne bei 70 bis 150°C zugeführt wird,
- Trennen des nach der partiellen Kondensation anfallenden Flüssigkeits-/Gasgemisches mittels obiger 2. Kolonne, in
 - ein am Sumpf der 2. Kolonne austretendes Flüssigkeitsgemisch, das einerseits als Rücklauf für die 1. Kolonne verwendet wird, und andererseits einer zur Abtrennung von Aromaten geeigneten Destillations- oder Extraktionseinheit zugeführt wird, und in
 - ein am Kopf der 2. Kolonne austretendes Gasgemisch, das als Einsatzstoff für den Steamcracker verwendet wird.

5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß man das der Destillations- oder Extraktionseinheit zugeführte Flüssigkeitsgemisch in

- eine Flüssigfraktion, die als Einsatzstoff für den Steamcracker verwendet wird, und in
- eine Aromatenfraktion auftrennt.

- 5 6. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß als Kunststoffabfall eine Hohlkörperfraktion, bestehend aus Flaschen und Behältern aus im wesentlichen Polyolefinen mit gegebenenfalls anhaftenden Verunreinigungen, Aufklebematerialien, Füllstoffen und/oder Inhaltsresten eingesetzt wird.
- 10 7. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß als Kunststoffabfall eine Mixed Plastic Fraktion bestehend im wesentlichen aus Polyolefinen, Styrolpolymerisat und Polyvinylchlorid mit gegebenenfalls anhaftenden Verunreinigungen, Aufklebematerialien, Füllstoffen und/oder Inhaltsresten eingesetzt wird.
- 15 8. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß als Kunststoffabfälle eine Folienfraktion, bestehend im wesentlichen aus Polyethylen, Polypropylen, einschließlich eventueller Verschmutzungen, Aufklebematerialien, Füllstoffen, Inhaltsresten, eingesetzt wird.
- 20 9. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß als Kunststoffabfälle eine Leichtfraktion, bestehend im wesentlichen aus Polyethylen, Polypropylen, Polystyrol einschließlich eventueller Verschmutzungen, Aufklebematerialien, Füllstoffen, Inhaltsresten, eingesetzt wird.
- 25 10. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß zu den spezifizierten Kunststoffen noch geringe im Müll enthaltende Abfälle, wie Polyurethane, Polyester, Polyamide, hinzukommen können.
- 30
- 35
- 40
- 45
- 50
- 55

FIG.1

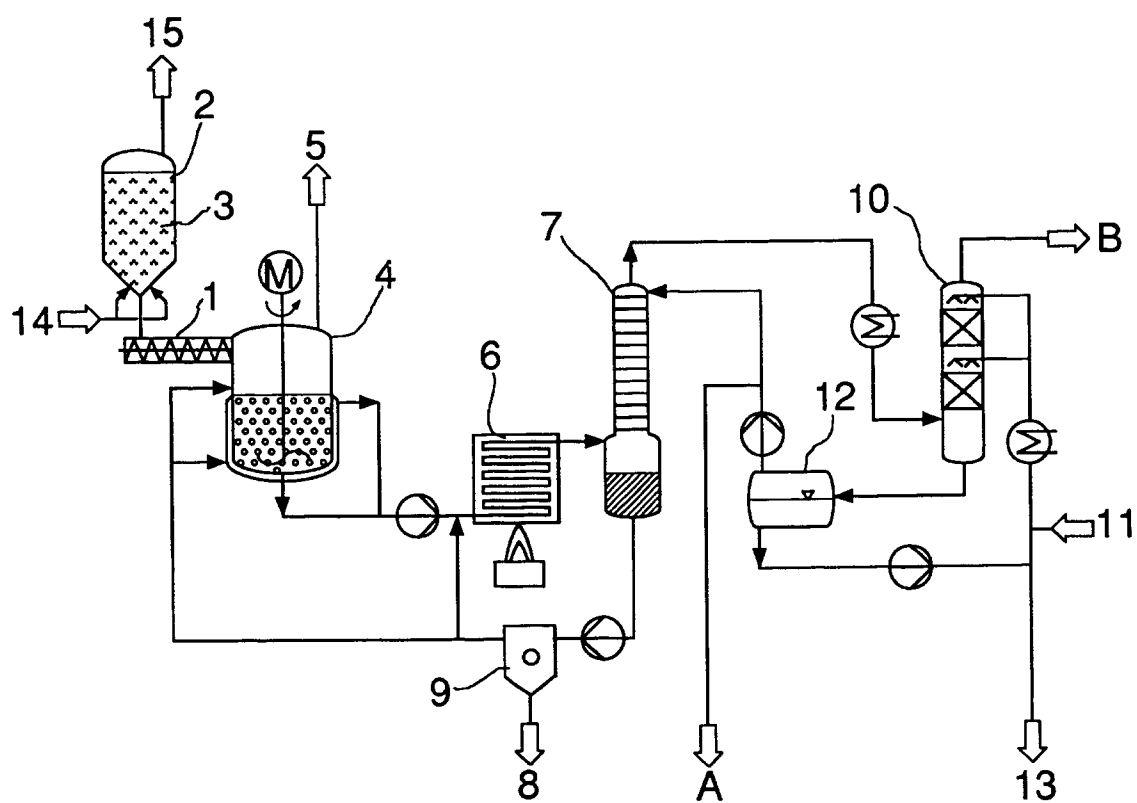
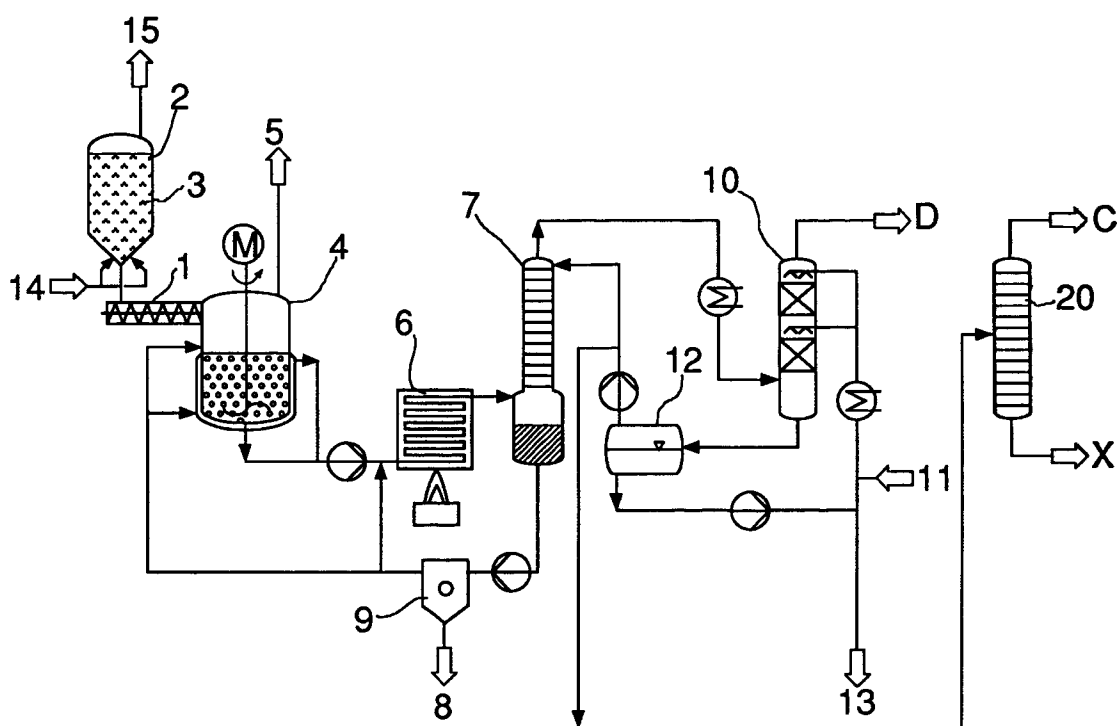


FIG.2





Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 95 11 8124

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.6)
P,X	WO-A-95 03375 (BASF) * Ansprüche 1-10 *	1-10	C10G1/10
D,A	EP-A-0 502 618 (BP CHEMICALS) * Ansprüche 1,3 *	1,6-9	
A	EP-A-0 577 279 (BP CHEMICALS)		
D,A	WO-A-93 18112 (RWE ENTSORGUNG AG)		
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.6)
			C10G C08F
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 5. März 1996	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 : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument			

EPO FORM 1503 03.82 (P/MC03)