

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 0 257 260 B2

(12)

**NEUE EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT**

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des Hinweises auf die Entscheidung über den Einspruch:  
**07.08.1996 Patentblatt 1996/32**

(51) Int. Cl.<sup>6</sup>: **A62D 3/00**, C10G 45/02, C10M 175/02

(45) Hinweis auf die Patenterteilung:  
**09.10.1991 Patentblatt 1991/41**

(21) Anmeldenummer: **87109958.6**

(22) Anmeldetag: **10.07.1987**

**(54) Verfahren zur hydrierenden Behandlung von mit Chlorbiphenylen kontaminierten Mineralölen**

Process for the hydrogenation treatment of mineral oils contaminated by chlorobiphenyls

Procédé de traitement par hydrogénation des huiles minérales contaminées avec les chlorbiphényles

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

(56) Entgegenhaltungen:  
**EP-A- 0 178 001 EP-A- 0 178 001**  
**EP-A- 0 182 309 EP-B- 0 236 701**  
**DE-A- 3 004 968 DE-B- 1 106 743**  
**US-A- 2 917 456 US-A- 4 351 978**

(30) Priorität: **11.07.1986 DE 3623430**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
**02.03.1988 Patentblatt 1988/09**

(73) Patentinhaber: **VEBA OEL Technologie und Automatisierung GmbH**  
**D-45896 Gelsenkirchen (DE)**

(72) Erfinder:  
• **Döhler, Werner, Dr.**  
**D-4370 Mari-Polsum (DE)**  
• **Holighaus, Rolf, Dr.**  
**D-4358 Haltern (DE)**  
• **Niemann, Klaus, Dr.**  
**D-4200 Oberhausen (DE)**

- **CHEMICAL ABSTRACTS, Band 81, Nr. 3, 22. Juli 1974, Seite 314, Zusammenfassung Nr. 13319h, Columbus, Ohio, US; & JP-A-74 13 155 (KUREHA CHEMICAL INDUSTRY CO. LTD) 05-02-1974**
- **CHEMICAL ABSTRACTS, Band 89, Nr. 13, 25. September 1978, Seite 257, Zusammenfassung Nr. 101844w, Columbus, Ohio, US; W.L. KRANICH et al.: "Catalytic hydrodechlorination of polychlorinated hydrocarbons", & ACS SYMP. SER. 1978, 73(Disposal Decontam. Pestic.) 24-34**
- **Bruno Riediger "Die Verarbeitung des Erdöls", Springer Verlag, Berlin, Heidelberg. New York, 1971, Seiten 811 und 812**

(74) Vertreter: **Berg, Dirk, Dr.**  
**Veba Oel AG**  
**Gewerbliche Schutzrechte**  
**Alexander-von-Humboldt-Strasse**  
**45896 Gelsenkirchen (DE)**

EP 0 257 260 B2

## Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur hydrierenden Behandlung von mit mehrfach chlorierten Biphenylen (PCBs) kontaminierten Mineralölen, sowie von Destillationsrückständen solcher Mineralöle.

In dem vorliegenden Zusammenhang sind die mehrfach chlorierten Biphenyle, häufig auch als PCB bezeichnet, hinsichtlich der Möglichkeiten zu ihrer gefahrlosen Beseitigung zu untersuchen. Diese Verbindungen, für die inzwischen MAK-Werte je nach Chlorgehalt von 0,5 bis 1,0 mg/m<sup>3</sup> festgesetzt wurden und für deren Herstellung und Weiterverwendung weitgehende behördliche Beschränkungen erlassen worden sind, wurden wegen ihrer thermischen und chemischen Stabilität und ihrer dielektrischen Eigenschaften als Isolier- und Kühlflüssigkeiten beim Bau von Starkstromkondensatoren, Trafos und Gleichrichtern, als Weichmacher für Lackharze und Kunststoffe, Sperrflüssigkeiten, Tränkmittel für Dichtungen, Hydrauliköle und Wärmeübertragungsmittel eingesetzt (vgl. Römppps Chemielexikon, 8. Auflage, Seite 715).

Wegen ihrer geringen Abbaubarkeit und wegen der Notwendigkeit, die Chlorbiphenyle und verwandte sonstige Chlorkohlenwasserstoffe sicher zu beseitigen, besteht ein Bedürfnis nach einem hierfür geeigneten industriell durchführbaren Verfahren.

Insbesondere sind PCB-haltige Flüssigkeiten oder nach ihrem Gebrauch mit Ölresten vermengte PCB-haltige Flüssigkeiten als Sondermüll anzusehen, der erfaßt, sachgemäß behandelt und beseitigt bzw. sicher deponiert werden muß.

Zur Beseitigung von Chlorbiphenylen sind thermische Verbrennungsverfahren, Adsorptionsverfahren oder Verfahren zur Lösungsmittelextraktion, Verfahren zur katalytischen Behandlung mit Wasserstoff in Gegenwart organischer Lösungsmittel, Chlorolyseverfahren unter Behandlung mit Chlor in der Dampfphase. Verfahren zur Dehalogenierung mittels Natrium oder natrium-organischer Substanzen, Mikrowellen-Plasma-Verfahren, Ozonisierungsverfahren, Verfahren zur Reaktion mit einem in Gegenwart von Sauerstoff aus Natriummetall und Polyethylenglykolen hergestellten Reagenz. Verfahren zur Spaltung des PCB-Moleküls in Biphenyl und Chlor sowie Verfahren der direkten Oxidation von Chlorbiphenylen mittels Luft oder Sauerstoff in wäßriger Phase in Gegenwart von Säuren bei erhöhten Temperaturen entwickelt worden (vgl. D. G. Ackerman et al "Distruction and Disposal of PCBs by Thermal and Non-Thermal Methods", Noyes Data Corporation, Park Ridge, New Jersey, U.S.A., 1983).

Keines der aufgeführten Verfahren kann als für alle Einsatzfälle geeignetes, ohne Einschränkungen anwendbares Verfahren angesehen werden. So erfordern die thermischen Verbrennungsverfahren umfangreiche Vorkehrungen zur Kontrolle und eventuellen Nachbehandlung der entstehenden Abgase und ggf. auch zur Behandlung und Deponie eventuell anfallender fester Rückstände. Trotzdem sind die Verfahren zur thermischen Verbrennung die am weitesten entwickelten und am meisten verbreiteten Verfahren. Die übrigen Verfahren sind teilweise erst im Labormaßstab oder im halbtechnischen Maßstab ausgearbeitet.

Als Beispiel seien die Untersuchungen von W. L. Kranich et al, "Process for Hydrodechlorination of Polychlorinated Hydrocarbons", 1977. Presented at the American Chemical Society Div. of Pestizide Chemistry, 194th National Meeting, Chicago, Illinois, angeführt. Für dieses Verfahren sind Wasserstoffdrücke von 30 bis 50 bar, Nickel auf Kieselgur oder Palladium auf einem Kohlenstoffträger als Katalysator und Temperaturen im Bereich von etwa 100 bis 120 °C genannt worden. Als Lösungsmittel wird NaOH in Ethanol eingesetzt. Derartige Verfahren erfordern umfangreiche Lösungsmittelrückläufe und Lösungsmittelaufarbeitungen. Aus diesem Grunde ist eine großtechnische Realisierung noch nicht bekannt geworden.

In der Druckschrift EP-0 178 001 A ist ein weiteres Verfahren zur Aufarbeitung durch Raffination und/oder Eliminierung von biologisch schwer abbaubaren halogen-, stickstoff- und/oder schwefelhaltigen Verbindungen in Kohlenwasserstoffeinsatzströmen mitgeteilt. Der Einsatzstrom wird zunächst zusammen mit Wasserstoffgas über eine mit einem Absorbens gefüllte Vorkolonnen und anschließend über einen vorzugsweise aus Nickel oder Cobalt plus Molybdän auf einem Träger aufgebracht Festbettkontakt geleitet.

Aufgabe der Erfindung ist es, ein weiteres im industriellen Maßstab anwendbares Verfahren zur Aufarbeitung PCB-haltiger Altöle anzugeben. Dieses Verfahren ermöglicht einen Abbau von mehrfach chlorierten Biphenylen auf Werte von bis zu 1 ppm und darunter. Die als Hauptbestandteil enthaltenen mineralischen Grundöle können einer Wiederverwendung zugeführt werden ohne daß diese etwa durch Verbrennung oder andere Abbauprozesse verloren gehen würden.

Gemäß der Erfindung wird diese Aufgabe dadurch gelöst, daß die vorgenannten Einsatzstoffe einer Druckhydrierung unter den typischen Bedingungen einer Sumpffphasenhydrierung oder einer kombinierten Sumpf-/Gasphasenhydrierung bei Wasserstoffdrücken von 20 bis 325 bar. Temperaturen von 250 bis 500 °C und Gas-Öl-Verhältnissen von 100 bis 3000 Nm<sup>3</sup> t unterworfen werden, wobei in der Sumpffphasenhydrierung 0,5 bis 5 Gew.-% eines hohlenstoffhaltigen, oberflächenreichen suspendierten Feststoffs eingesetzt werden. Dieses Verfahren ist insbesondere geeignet, PCB enthaltende Altöle oder mit Bohrölen, Schneidölen, Transformatorenölen, Hydraulikölen u. dgl. vermischte Altöle in einer Sumpf- bzw. kombinierten Sumpf-/Gasphasenhydrierung aufzuarbeiten.

Die Einsatzöle werden bevorzugt als solche Oder in Mischung mit Rückstandsölen, Schwerölen oder auch feingemahlener Kohle in die Sumpffphasenhydrierung eingesetzt, wobei im Falle des Miteinsatzes von Kohle eine Stufe zur

Bereitung des Gemisches aus feingemahlener Kohle und den Ölbestandteilen vorgesehen ist. Es ist vorteilhaft, der Sumpffasenhydrierung 30 bis 95 Gew.-%, vorzugsweise 50 bis 95 Gew.-% Rückstandsöl oder Schweröl zuzusetzen.

Abhängig von dem gewünschten Umsatzgrad und der Tendenz der eingesetzten Öle zur Koksbildung wird eine Menge zwischen 0,5 und 5 Gew.-% eines fein verteilten kohlenstoffhaltigen oberflächenreichen suspendierten Materials (Additiv), welches wahlweise mit Schwermetallsalzen, insbesondere Eisen(II)-Sulfat getränkt sein kann, als Einwegkatalysator in der Gemischzubereitung zugesetzt. Das Einsatzgemisch durchläuft anschließend eine Kompressionsstufe und wird mit wasserstoffhaltigem Kreislaufgas und Frischwasserstoff beaufschlagt. Nach Durchlaufen von Wärmeaustauschern, bei dem ein Wärmeaustausch mit Produktströmen zur Aufheizung des Einsatzgemisches erfolgt, durchläuft das Gemisch einen sogenannten Vorheizer und tritt von unten in den Sumpffasereaktor ein. Es handelt sich im allgemeinen um vertikale Rohrreaktoren ohne Einbauten. Die Hydrierreaktion läuft bei erhöhtem Druck, bei Wasserstoffdrücken zwischen 20 und 325 bar, und erhöhter Temperatur, zwischen 250 und 500 °C und bei Gas-Öl-Verhältnissen von 100 bis 3 000 Nm<sup>3</sup>/t, ab, wobei es sich bei dem Gas um das wasserstoffhaltige Hydriergas handelt. Der gewünschte Umsatzgrad und der geforderte Grenzwert für den Abbau beispielsweise der Chlorbiphenyle bestimmt die Strömungsgeschwindigkeit der Einsatzprodukte. Typische Werte sind 0,4 bis 1,0 t/m<sup>3</sup>h. Im Falle des gemeinsamen Einsatzes von Ölbestandteilen und Kohle oder auch der Anwesenheit eines Additives oder sonstiger Rückstände, z. B. von Bohrspänen, werden die Reaktionsprodukte zweckmäßig über einen bei Reaktionsdruck und bei einer um vorzugsweise 20 bis 50 °C gegenüber der Reaktionstemperatur erniedrigten Temperatur betriebenen Heißabscheider geleitet. Hier werden die nichtkondensierten Kohlenwasserstoffe über Kopf und die rückstandshaltigen Sumpfprodukte am Boden abgezogen. Destillierbare Schwerölbestandteile können in einem nachgeschalteten Stripper abgetrennt und durch Vereinigung mit dem Kopfprodukt des Heißabscheiders der weiteren Aufarbeitung zugeführt werden. Der hinter dem Stripper verbleibende Rückstand kann zur Wasserstoff- oder Energieerzeugung genutzt werden.

An die vorbeschriebene Sumpffasenhydrierung kann eine Gasphasenhydrierung zur Weiterverarbeitung der nichtkondensierten Reaktionsprodukte, die am Kopf des Heißabscheiders abgezogen worden sind, ohne Wiederaufheizung oder Druckentspannung direkt angekoppelt werden. Die in der Gasphasenhydrierung erfolgende weitere Hydrierung, Stabilisierung und Entfernung beispielsweise von Heteroatomen wie Schwefel oder Stickstoff zur Gewinnung von Einsatzprodukten mit Reformereinsatzspezifikation oder von Mitteldestillat erfolgt an Festbettkatalysatoren unter Einsatz von handelsüblichen Katalysatoren. Die produktströme werden nach Durchlaufen der Gasphasenhydrierung durch intensiven Wärmeaustausch kondensiert und abgekühlt und in einem Hochdruck-Kaltabscheider in eine flüssige Phase und eine Gasphase aufgetrennt. Nach Entspannung der Flüssigphase wird diese üblicherweise einer Stabilisierkolonne zur Entfernung der C<sub>4</sub>-Produkte und zum Erhalt eines stabilisierten Syncrudes zugeführt. Die gasförmigen Produkte durchlaufen einen Gaswäscher zur Entfernung von u. a. H<sub>2</sub>S und NH<sub>3</sub>. Ein Teil des gereinigten wasserstoffreichen Gases wird als Kreislaufgas in die Sumpffasenhydrierung zurückgeführt. In einer atmosphärischen Destillation erfolgt dann die Auftrennung je nach Festlegung der Siedeschritte in Naphtha, Mitteldestillat und Vakuumgasöl. Im Falle des gemeinsamen Einsatzes von Kohle und Einsatzöl liegt das Verhältnis vorzugsweise bei 1 : 20 bis 1 : 1, insbesondere bei 1 : 5 bis 4 : 5.

An die Sumpffasenhydrierung kann sich aber auch direkt eine Kaltabscheiderstufe mit nachfolgender Entspannung und Auftrennung der Flüssigprodukte in eine wäßrige Phase und eine mineralöhlhaltige Phase sowie eine atmosphärische Destillation der öhlhaltigen Phase anschließen.

Als Additive sind insbesondere die suspendierten Braunkohlenkoke aus Schacht- und Herdöfen, Braunkohlengrude, Ruße aus der Vergasung von Schweröl, Steinkohle, Braunkohle oder Hydrierrückständen und daraus erzeugte Aktivkoke, Petrolkoks sowie Stäube aus der Winklervergasung und Hochtemperatur-Winkler-Vergasung von Kohle, d. h. Materialien mit einer großen inneren Oberfläche und mit einer Porenstruktur zur Demetallisierung und Deasphaltierung sowie zur Aufnahme von Koks vorläufern bei der Durchführung der Sumpffasenhydrierung, geeignet. Es können aber auch Rotmassen, Bayermasse, Eisenoxide sowie Elektrofilterstäube und Zyklonstäube aus der Metall/Erzaufarbeitung mit Vorteil eingesetzt werden. Der Anteil dieser Additive beträgt vorzugsweise 0,5 bis 5 Gew.-% und im Falle des Einsatzes kohlenstoffhaltiger Additive können diese mit Salzen von Metallen der 1. bis 8. Nebengruppe sowie der 4. Hauptgruppe des periodischen Systems der Elemente, vorzugsweise Eisen, Kobalt, Nickel, Vanadium, Molybdän beladen sein, beispielsweise Fe(II)-Sulfat.

Es ist bevorzugt, 0,5 bis 5, aber auch 0,01 bis 5 Gew.-% einer Verbindung, die mit Halogenwasserstoff, insbesondere Chlorwasserstoff durch Neutralisation Salze bildet oder in wäßriger Lösung Hydroxidionen abspaltet den Einsatzprodukten der Sumpffasenhydrierung zuzusetzen oder diese Verbindungen zusammen mit Wasser in den Abstrom des Sumpffasereaktors, z. B. die Zuführungsleitungen des Kaltabscheiders, einzuspritzen. Hierfür werden vorzugsweise 0,5 bis 5, aber auch 0,01 bis 5 Gew.-% eines Alkalihydroxids, Alkalicarbonats, Alkaliacetats, Alkalialkoholats, Alkalisulfids, entsprechender Ammoniumverbindungen, soweit in Substanz oder in wäßriger Lösung existent, oder von Mischungen der vorgenannten Verbindungen zugegeben.

Bei der Zugabe von Ammoniumverbindungen oder Ammoniak-Wasser-Gemischen sind wegen der Sublimationsneigung von Ammoniumchlorid geeignete Vorsichtsmaßnahmen zur Vermeidung von Verstopfungen beispielsweise der Produktleitungen des Kaltabscheiders zu ergreifen. Auch Erdalkaliverbindungen können zur Neutralisation des

## EP 0 257 260 B2

Halogenwasserstoffs und Bildung wasserlöslicher Salze eingesetzt werden. Bevorzugt sind die Natriumverbindungen, beispielsweise Natriumsulfid.

### Beispiel 1

Ein gebrauchtes Motorenöl mit 1 100 ppm Polychlorbiphenyl (PCB) wird in einer kontinuierlichen Hydrieranlage bei 430 °C und einem Druck von 280 bar mit 1500 Nm<sup>3</sup> t Wasserstoff kontaktiert. Dem Öl wird vor der Reaktion 1 Gew.-% Fe-haltiger (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) Staub aus der Eisenerzaufarbeitung und 0,2 Gew.-% Na<sub>2</sub>S zugesetzt. Nach einer Verweilzeit von 1,5 h im Hydrierreaktor sind die PCBs bis unter die analytische Nachweisgrenze von 1 ppm abgebaut, während das Altöl eine Siedelagenverschiebung gemäß nachfolgender Tabelle erfährt.

		Altöl	Raffinat
IBP (Siedebeginn)	°C	256	98
< 100 °C	Gew.-%	-	-
100 - 300 °C	Gew.-%	2	24
300 - 500 °C	Gew.-%	76	70
> 500 °C	Gew.-%	22	5
FBP (Siedeende)	°C	570	529

Die Schmierölfraction im Raffinat (Frakt. 300 -500 °C) weist einen Viskositätsindex von 120 auf, sie stellt somit eine Grundölkomponekte für die Herstellung eines Qualitätsmotorenöls dar.

### Beispiel 2

Einem Vakuumrückstand aus Bachaquero-Rohöl mit einem Rückstandsgehalt > 500 °C von 6 Gew.-% werden 15 Gew.-% eines gebrauchten Industrieöls mit einem Chlorgehalt von 10 000 ppm zugesetzt. Diese Mischung wird nach Zugabe von 1,8 % Aktivkoks und 0.2 % Na<sub>2</sub>S bei 450 °C und 220 bar im Sumpffphasereaktor hydriert. Dabei wird der Vakuumrückstand zu 91 % in leichtsiedende Komponenten und gasförmige Substanzen konvertiert, wobei die erzeugten Flüssigprodukte PCB-frei, d. h. unter der gaschromatografischen Nachweisgrenze sind. Die Tabelle zeigt die Verteilung von Einsatz und Produkten.

Einsatz	Produkte
15 Gew.-% Industrieöl < 500 °C	5 Gew.-% H <sub>2</sub> S, NH <sub>3</sub> , H <sub>2</sub> O
5,1 Gew.-% Vakuumgasöl 350 - 500 °C, atm. Druck	8 Gew.-% C <sub>1</sub> -C <sub>4</sub>
79,9 Gew.-% Rückstand > 500 °C	21 Gew.-% C <sub>5</sub> - 200 °C Benzin
2 Gew.-% Braunkohlekoks + Na <sub>2</sub> S	34 Gew.-% 200 - 350 °C Mitteldestillat
3 Gew.-% Wasserstoff	28 Gew.-% 350 - 500 °C
	9 Gew.-% Rückstand>500 °C (inkl. Feststoffe)

Das vorgeschlagene Verfahren ist damit hinsichtlich des praktisch vollständigen Abbaus von PCB wesentlich ökonomischer als das ebenfalls im industriellen Maßstab ausgeübte thermische Verbrennungsverfahren für PCB-belastete Altöle und es vermeidet auch die mit einer Verbrennung einhergehende Problematik der Bildung von ebenfalls nicht unbedenklichen Folgeprodukten der Verbrennung von Chlorkohlenwasserstoffe oder Chlorbiphenyle enthaltenden Ölen.

**Patentansprüche**

1. Verfahren zur hydrierenden Behandlung von mit mehrfach chlorierten Biphenylen (PCBs) kontaminierten Mineralölen sowie von Destillationsrückständen solcher Mineralöle zwecks Abbau der mehrfach chlorierten Biphenyle (PCBs) auf Werte von bis zu 1 ppm und darunter, **dadurch gekennzeichnet**, daß die vorgenannten Einsatzstoffe einer Druckhydrierung unter den typischen Bedingungen einer Sumpfphasenhydrierung oder einer kombinierten Sumpf-Gasphasenhydrierung bei Wasserstoffdrücken von 20 bis 325 bar, Temperaturen von 250 bis 500°C und Gas-Öl-Verhältnissen von 100 bis 3000 Nm<sup>3</sup>/t unterworfen werden, wobei in der Sumpfphasenhydrierung 0,5 bis 5 Gew.-% eines kohlenstoffhaltigen, oberflächenreichen suspendierten Feststoffs eingesetzt werden.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Sumpfphasenhydrierung in Mischung mit Rückstandsöl, Schweröl oder feingemahlener Kohle durchgeführt wird.
3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß 30 bis 95 Gew.-%, vorzugsweise 50 bis 95 Gew.-% Rückstandsöl oder Schweröl zugesetzt werden.
4. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß Kohle und Einsatzöl im Gewichtsverhältnis von 1 : 20 bis 1 : 1, vorzugsweise 1 : 5 bis 4 : 5 eingesetzt werden.
5. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß Braunkohlenkokse aus Schacht- und Herdöfen, Ruße aus der Vergasung von Schweröl, Steinkohle, Hydrierrückständen, Braunkohle und die daraus erzeugten Aktivkokse, Petrolkoks, Stäube aus der Winklervergasung von Kohle Verwendung finden.
6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß die eingesetzten kohlenstoffhaltigen Additive mit Metallsalz der 1. bis 8. Nebengruppe sowie der 4. Hauptgruppe des periodischen Systems der Elemente, vorzugsweise Eisen, Kobalt, Nickel, Vanadium, Molybdän getränkt sind.
7. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß 0.5 bis 5 Gew.-% Rotmassen, Eisenoxide, Elektrofilterstäube und Zyklonstäube aus der Metall-/Erzaufarbeitung eingesetzt werden.
8. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß 0.01 bis 5 Gew.-% einer Verbindung, die mit Halogenwasserstoff durch Neutralisation Salze bildet oder in wäßriger Lösung Hydroxidionen abspaltet, mit den Einsatzprodukten zugegeben werden.
9. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß 0.01 bis 5 Gew.-% eines Alkalihydroxids, Alkalicarbonats, Alkaliacetats, Alkalialkoholats, Alkalisulfids, entsprechender Ammoniumverbindungen, soweit in Substanz oder in wäßriger Lösung existent, oder von Mischungen der vorgenannten Verbindungen zugegeben werden.
10. Verfahren nach Anspruch 8 oder 9, dadurch gekennzeichnet, daß die zuzugebende Verbindung zusammen mit Wasser in den Abstrom des Sumpfphasereaktors eingespritzt wird.

**Claims**

1. Process for the hydrogenating treatment of mineral oils contaminated with polychlorinated biphenyls (PCBs) and of distillation residues of such mineral oils for the purpose of degradation of the polychlorinated biphenyls (PCBs) to values of down to 1 ppm and below, characterized in that the abovementioned stock substances are subjected to a pressure hydrogenation under the typical conditions of a semi-solid-phase hydrogenation or of a combined semi-solid-phase/gas-phase hydrogenation at hydrogen pressures of 20 to 325 bars, temperatures from 250 to 500°C and gas/oil ratios of 100 to 3000 Nm<sup>3</sup>/t, 0.5 to 5% by weight of a carbon-containing, large-surface-area suspended solid being used in the semi-solid-phase hydrogenation.
2. Process according to Claim 1, characterized in that the semi-solid-phase hydrogenation is carried out in a mixture containing residue oil, heavy oil or finely ground coal.
3. Process according to Claim 2, characterized in that 30 to 95% by weight, preferably 50 to 95% by weight, of residue oil or heavy oil are added.
4. Process according to Claim 2, characterized in that coal and stock oil are used in a ratio by weight of 1:20 to 1:1, preferably 1:5 to 4:5.

5. Process according to Claim 1, characterized in that lignite cokes from shaft and open-hearth furnaces, soots from the gasification of heavy oil, coal, hydrogenation residues, lignite and the active cokes produced therefrom, petro-coke, dusts from the Winkler gasification of coal are used.
- 5 6. Process according to Claim 5, characterized in that the carbon-containing additives used are impregnated with metal salts of groups IB to VIII and of group IV of the periodic system of elements, preferably iron, cobalt, nickel, vanadium, molybdenum.
- 10 7. Process according to Claim 1, characterized in that 0.5 to 5% by weight of red sludges, iron oxides, electrostatic filter dusts and cyclone dusts from metal/ore processing are used.
8. Process according to Claim 1, characterized in that 0.01 to 5% by weight of a compound which forms salts with hydrogen halide by neutralization or splits off hydroxide ions in aqueous solution are added to the stock products.
- 15 9. Process according to Claim 8, characterized in that 0.01 to 5% by weight of an alkali-metal hydroxide, alkali-metal carbonate, alkali-metal acetate, alkali-metal alcoholate, alkali-metal sulphide, corresponding ammonium compounds, provided they exist in substance or in aqueous solution, or of mixtures of the abovementioned compounds are added.
- 20 10. Process according to Claim 8 or 9, characterized in that added compound to be added is sprayed together with water into the discharge flow of the semi-solid-phase reactor.

### Revendications

- 25 1. Procédé pour le traitement par hydrogénation d'huiles minérales contaminées par des biphényles, plusieurs fois chlorés (PEBs) ainsi que par des résidus de distillation de telles huiles minérales, en vue de la dégradation des biphényles plusieurs fois chlorés (PCBs) à des valeurs jusqu'à 1 ppm et en-dessous, caractérisé en ce que
- 30 l'on soumet les substances de charge précitées à une hydrogénation sous pression dans les conditions caractéristiques d'une hydrogénation en phase liquide ou d'une hydrogénation en phase gazeuse/phase liquide combinées, sous des pressions d'hydrogène de 20 à 325 bars, à des températures de 250 à 500°C et à des rapports gaz/huile de 100 à 3 000 m<sup>3</sup> normaux/t, en utilisant dans l'hydrogénation en phase liquide de 0,5 à 5 % en poids d'une matière solide carbonée en suspension, à grande superficie.
- 35 2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'hydrogénation en phase liquide est effectuée avec de l'huile résiduelle, de l'huile lourde ou du charbon finement broyé.
- 40 3. Procédé selon la revendication 2, caractérisé en ce que l'on ajoute de 30 à 95 % en poids, de préférence de 50 à 95 % en poids, d'huile résiduelle ou d'huile lourde.
- 45 4. Procédé selon la revendication 2, caractérisé en ce que l'on utilise du charbon et de l'huile de charge dans le rapport pondéral de 1:20 à 1:1, de préférence de 1:5 à 4:5.
- 50 5. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que on utilise du coke de lignite provenant de fours verticaux et de fours à sole, des noirs de carbone provenant de la gazéification d'huile lourde, de houilles, de résidus d'hydrogénation, de lignite et les cokes actifs produits à partir de celle-ci, du coke de pétrole, des poussières provenant de la gazéification Winkler du charbon.
- 55 6. Procédé selon la revendication 5, caractérisé en ce que les additifs carbonés utilisés sont imprégnés avec un sel métallique d'éléments des sous-groupes 1 à 8, ainsi que du groupe principal (4) du système périodique des éléments, de préférence le fer, le cobalt, le nickel, le vanadium, le molybdène.

7. Procédé selon la revendication 1,  
caractérisé en ce que  
l'on utilise de 0,5 à 5 % en poids de matières rouges, oxydes de fer, poussières d'électrofiltres et poussières de cyclone provenant du traitement de métaux/minerais.

5

8. Procédé selon la revendication 1,  
caractérisé en ce que  
l'on ajoute aux produits de charge de 0,01 à 5 % en poids d'un composé qui forme des sels par neutralisation avec un halogène hydrogène ou libère des ions hydroxyde en solution aqueuse.

10

9. Procédé selon la revendication 8,  
caractérisé en ce que  
l'on ajoute de 0,01 à 5 % en poids d'un hydroxyde alcalin, carbonate alcalin, acétate alcalin, alcoolate alcalin, sulfure alcalin, de composés d'ammonium correspondants, dans la mesure où ils existent tels quels ou en solution aqueuse, ou de mélanges des composés précités.

15

10. Procédé selon la revendication 8 ou 9,  
caractérisé en ce que  
l'on injecte dans l'effluent du réacteur à phase liquide le composé à ajouter, conjointement avec de l'eau.

20

25

30

35

40

45

50

55