



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 601 11 355 T2** 2005.11.10

(12) **Übersetzung der europäischen Patentschrift**

(97) **EP 1 255 801 B1**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **601 11 355.1**

(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/EP01/01717**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **01 903 776.1**

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 01/060948**

(86) PCT-Anmeldetag: **15.02.2001**

(87) Veröffentlichungstag
der PCT-Anmeldung: **23.08.2001**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **13.11.2002**

(97) Veröffentlichungstag
der Patenterteilung beim EPA: **08.06.2005**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **10.11.2005**

(51) Int Cl.7: **C10G 1/10**
B09B 3/00, C08J 11/10

(30) Unionspriorität:
RE000008 18.02.2000 IT

(73) Patentinhaber:
Tesi Ambiente S.r.l., Verona, IT

(74) Vertreter:
Lorenz und Kollegen, 89522 Heidenheim

(84) Benannte Vertragsstaaten:
**AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT,
LI, LU, MC, NL, PT, SE, TR**

(72) Erfinder:
CABRINI, Clementino, I-37100 Verona, IT

(54) Bezeichnung: **VERFAHREN UND VORRICHTUNG ZUM BEHANDELN VON CH POLYMERKETTEN AUFWEISEN-
DEN MATERIALIEN**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

Beschreibung

Technischer Bereich

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft die Entsorgung von Feststoffen durch Verbrennung, und insbesondere die Entsorgung von Feststoffen, die bei ihrer Verbrennung sehr schädliche Gase erzeugen.

Zugrundeliegende Technik

[0002] Diese Art von Material umfasst einen sehr breiten Bereich und eine große Vielfalt von Kunststoffprodukten, Kunststoffen und anderen Materialien. Diese Art von Material wird normalerweise durch Verbrennungsöfen entsorgt, was beträchtliche Energiekosten mit sich bringt und trotz der Gasreinigung Nachteile in Bezug auf die Erzeugung von gasförmigen Dioxinen und anderen schädlichen Gasen aufweist.

[0003] Zusätzlich zu einer verständlichen Kompliziertheit der Anlage umfassen die bekannten Verfahren die Oxidation des behandelten Materials, dezimieren so dessen Brennwert und versetzen es in einen als Brennstoff sehr mangelhaften Zustand.

[0004] Es wird sofort offensichtlich, dass dies die Wirtschaftlichkeit des Vorgangs stark beeinflusst.

[0005] In der US 5157176 ist ein Verfahren zur Wiederverwertung abgefahrener Kfz-Gummireifen offenbart, wobei kleine Stücke von Gummireifen nach und nach in einen vertikalen Gegenstromreaktor zugeführt werden, wobei das Material nach und nach durch den Reaktor absteigt, und Prozessgase durch das nach unten absteigende Material aufsteigen, um das Gummimaterial zu zersetzen und zu verflüchtigen.

[0006] Im unteren Teil des Behälters wird ein sauerstoffhaltiges Gas in den Reaktor eingespritzt, um einen Teil des Gummikohlenstoffes zu verbrennen, um heiße Verbrennungsgase zu erzeugen, welche die Gummistücke pyrolytisch zerlegen und dieses Material verflüchtigen.

[0007] Das Ergebnis des in der US'176 offenbarten Verfahrens ist kondensiertes Öl, dessen schwere Fraktion als Weichmachermittel in Gummiverbindungen verwendet wird.

[0008] Das kondensierte Produkt ist auf Grund des schlechten Brennwertes nicht als Brennstoff geeignet.

[0009] In der US 4284616 ist ein Verfahren zur Wiederverwertung von Ruß, Öl und brennbaren technischen Gasen aus abgefahrenen Reifen offenbart: Das Verfahren basiert auf der Pyrolyse von Reifen-

fragmenten bei leicht unter dem atmosphärischen Druck liegendem Druck.

[0010] Die Aufgabe dieses Patenten besteht in der Entsorgung von Materialien, die insbesondere aus plastischen Materialien synthetischer Herkunft bestehen, durch die Zerstörung oder Depolymerisation ihrer CH-Ketten, bei gleichzeitiger Wiederverwertung des sich ergebenden flüssigen Kondensates des Verfahrens, welches eine hohe Energieleistung aufweist.

[0011] Nicht zuletzt besteht eine bedeutende Aufgabe der Erfindung in der Durchführung der Reinigung der Abgase, um die aktuellen strengen ökologischen Vorschriften zu erfüllen.

Offenbarung der Erfindung

[0012] Diese Aufgaben der Erfindung werden durch das in den Ansprüchen definierte Verfahren und die Anlage gelöst.

[0013] Das Verfahren der Erfindung stellt die Kombination von zwei aufeinander einwirkenden Schritten dar und erfolgt unter Vakuum bei niedriger Temperatur bei Vorhandensein eines Oxidationsmittels wie zum Beispiel Sauerstoff oder Ozon.

[0014] Das zu behandelnde Material wird vorzugsweise in Stücke mit gleichförmigen Abmessungen in der Größenordnung von 50 mm bis 300 mm zerkleinert und dann einem als Reaktor fungierenden Behälter zugeführt.

[0015] Die Menge an Material oder Ladung, die dem Behälter zugeführt wird, belegt vorzugsweise ein Viertel von dessen Kapazität, wobei sich darunter ein normaler Brenner der in gewöhnlichen Dampfkesseln verwendeten Art in den Behälter hinein öffnet.

[0016] Das System wird durch Flammenauslösung mit dem Brenner initiiert. Die zur Auslösung mittels der Flamme erforderliche Zeit liegt in der Größenordnung von einer Minute.

[0017] Wenn die Auslösung erfolgt ist, wird der gesamte Behälter oder Reaktor einem Zwangsvakuum durch einen Ventilator unterzogen, der von seinem anfänglichen Reaktionsgas geleert wird, wobei der Saugzugventilator nach einer kurzen Zeitdauer dann den Druck innerhalb des Gefäßes oder Reaktors verringert, um nicht wünschenswerte Verbrennungsreaktionen zu vermeiden.

[0018] Der absolute Druck innerhalb des Reaktors wird bei ungefähr 250 mm Hg stabilisiert.

[0019] Der Mangel an Luft innerhalb des Reaktors verlangsamt den Verbrennungsvorgang beträchtlich, der anfangs von einer Flamme begleitet war, so dass

er dann mehr dem thermischen Cracken ähnelt.

[0020] Nach diesem Initiierungsschritt beginnt der normale Betrieb bei stabilisierter Reaktion, während dem ein Oxidationsmittel, im Allgemeinen Sauerstoff, der Reaktionskammer in einer Menge von 0,5 bis 1,5 Gewichts-% des zu behandelnden Materials zugeführt wird.

[0021] Bei der Zufuhr des Oxidationsmittels muss mit großer Sorgfalt vorgegangen werden, der Vorgang der Aufspaltung der Moleküle mit einer Rate erleichtert werden, die nicht die Erzeugung von Verbrennungszentren mit Auslösung von Flammen zum Ergebnis hat. Während der gesamten Reaktion wird die Zufuhr von Oxidationsmittel konstant mit der Menge an durch die molekulare Aufspaltung der Polymerketten erzeugtem Reaktionsgas ausgeglichen, um den gesamten Vorgang in maximalem Umfang zu begünstigen.

[0022] Die molekulare Aufspaltung der Polymerketten zielt auf die Wiederherstellung bestimmter chemischer Parameter ab, die der Ausbildung von Polymerketten vorangingen, bei Nichtvorhandensein von Verbrennung und mit der Absicht, die größtmögliche Gasmenge als Endergebnis der Reaktion zu erhalten.

[0023] Die auf diese Weise erhaltenen Reaktionsgase werden einem Kondensator zugeführt, der sie in flüssige Form (Phase) umwandelt.

[0024] Das Verfahren umfasst die Reinigung der erhaltenen flüssigen Phase von nicht wünschenswerten Substanzen und Nebenprodukten, insbesondere von Schwefel, wenn in den Ausgangsmaterialien vorhanden.

[0025] Ein weiterer nicht wünschenswerter Bestandteil ist der Chlorbestandteil, der bei Vorhandensein am Beginn durch Zirkulation durch einen geeigneten Abziehkreislauf beseitigt wird, dem eine Neutralisation durch Behandlung mit Kalziumkarbonat CaCO_3 oder Natriumbikarbonat 2NaHCO_3 folgt.

[0026] Die von den nicht wünschenswerten Bestandteilen gereinigte Flüssigkeit wird bestimmten Behältern zugeführt, welche die Doppelaufgabe der Aufbewahrung und weiteren Reinigung des Produktes durch Schwerkraft ausführen.

[0027] Das gesamte System erfordert eine geeignete Entlüftung, um Druckbeaufschlagung während des Zyklus zu verhindern.

[0028] Auf diese Weise wird von dem größten Teil der polymerisierten CH-Ketten eine Menge an Gas und/oder Flüssigkeit mit hohem Brennwert und bei niedrigen Depolymerisationskosten abgezogen.

[0029] Alle nicht umwandelbaren Teile werden am Ende des Zyklus ausgestoßen, und werden als Prozessrückstände klassifiziert.

[0030] Die Rückstände sind nicht notwendigerweise für andere mögliche Verwendungen ungeeignet, sondern sind für eine angemessene Umwandlung mit dem vorliegenden Verfahren ungeeignet.

[0031] Die Art der in Frage stehenden Rückstände bedeutet, dass sie möglicherweise mittels anderer destruktiver Techniken wie zum Beispiel Verbrennung oder einer selektiven Art auf der Basis einzelner Polymerketten wiederverwendet werden können, woraufhin eine Verarbeitung folgt, um zum Pressformen oder zur Extrusion geeignete Produkte zu erhalten.

[0032] Wenn dies durch örtliche Vorschriften gefordert wird, kann das Verfahren die Reinigung der Abgase und Emissionen durch bekannte Mittel umfassen.

[0033] Das zuvor beschriebene Verfahren wird in einer in [Fig. 1](#) schematisch veranschaulichten Anlage durchgeführt, deren Beschreibung weitere Verfahrensparameter enthalten wird.

[0034] Die Anlage umfasst einen Behälter oder Reaktor **1**, der mit einer abgedichteten Verschlussluke **2** versehen ist, durch die das zu behandelnde Material mithilfe einer Fördervorrichtung **3** geladen wird. Das Material belegt etwa ein Viertel des Volumens des Reaktors **1**, auf dessen Basis ein normaler Heizölbrenner **4** zwecks Auslösung der Reaktion angebracht ist.

[0035] In einen Reaktor mit einem Innendurchmesser von 1500 mm und einer Innenhöhe von 4500 mm wird Material bis zu einem Volumen geladen, welches etwa einem Viertel des Reaktorvolumens entspricht.

[0036] An der Basis des Reaktors **1** ist ein gewöhnliches System **5** zum Ausstoßen des verbrauchten Produktes dargestellt.

[0037] Eine oder mehrere Rohrleitungen **6** öffnen sich in die Basis des Reaktors **1** unter dem zu behandelnden Material hinein, wobei ihr Ursprung in einem Verdampfer **7** liegt, der von dem Behälter **8** gespeist wird, der Sauerstoff oder Ozon enthält, welches dem Material zugeführt werden soll.

[0038] Die Rohrleitung **6** umfasst bekannte Einrichtungen **9** zum Messen des Sauerstoffs oder des Ozons.

[0039] Ventile **10** für die Zufuhr von Luft zusätzlich zu oder als Alternative zu dem zugeführten Sauerstoff können im oberen Teil des Reaktors bereitgestellt werden.

[0040] Der während des Zyklus zugeführte Sauerstoff beträgt 0,5 bis 1,5 Gewichts-% des zu behandelnden Materials und liegt vorzugsweise in der Größenordnung von 1 Gewichts-%. Von ganz in der Nähe der Spitze des Reaktors erstreckt sich eine Gassammelrohrleitung **11**, die mittels eines stromaufwärts des Kondensators positionierten Ventilators **12** die Gase einem Kondensator **13** zuführt, in dem sie zu der flüssigen Phase reduziert werden.

[0041] Neben dem Leeren des Reaktors von den während der Auslösungsstufe des Verfahrens erzeugten Abgasen verringert die Wirkung des Ventilators den absoluten Druck innerhalb des Reaktors während des normalen Betriebes auf nahe 250 mm Hg.

[0042] Die Temperatur, bei der die Depolymerisation bei gleichzeitiger Zufuhr von Sauerstoff eintritt, liegt in der Größenordnung von 200°C.

[0043] Bei dem Kondensator **13** handelt es sich um einen wassergekühlten Kondensator, der die Temperatur auf einen Wert zwischen 45°C und 50°C verringert.

[0044] Stromabwärts des Kondensators **13** sind in Reihe ein Abscheider **14** zum Abscheiden des Schwefels, und eine Dechlorierungsvorrichtung **15** vorgesehen, wobei stromabwärts derselben die Flüssigkeit in einem Tank **16** aufbewahrt wird, der mit einer Einrichtung **17** versehen ist, um dessen Druckbeaufschlagung zu vermeiden.

[0045] Bei dem Abscheider **14** handelt es sich um einen Behälter mit einem Gitter, welches den in dem Kondensat vorhandenen Schwefel in Form von Paste oder Brei zurückhält.

[0046] Bei der Dechlorierungsvorrichtung handelt es sich um eine gewöhnliche Vorrichtung, die mit Kalziumkarbonat CaCO_3 oder Natriumbikarbonat 2NaHCO_3 betrieben wird, in der das Chlor in Form von Chlorsalzen gesammelt wird.

[0047] Die in dem Tank gesammelte Flüssigkeit weist das Erscheinungsbild einer Flüssigkeit mit mehr oder weniger Viskosität in Abhängigkeit von dem behandelten Material auf, und weist einen Brennwert zwischen 3.000 und 10.000 kCal/kg auf.

[0048] Das Verhältnis der erhaltenen Flüssigkeit zu dem behandelten Material liegt in der Größenordnung von etwa 0,8 Litern pro Kilogramm.

[0049] Die Behandlung einer Ladung von Material auf der Grundlage von CH-Ketten erfordert eine Stunde, wobei ein Festkörperrückstand gleich etwa 10% des dem Reaktor zugeführten Materials zurückbleibt.

[0050] Das Verfahren wird unterbrochen, wenn eine wesentliche Verringerung der erzeugten Flüssigkeit festgestellt wird, die teilweise auf die Erschöpfung des Materials, hauptsächlich jedoch auf die Tatsache zurückzuführen ist, dass die Menge von aus Prozessrückständen bestehendem, in dem Reaktor zurückbleibendem Material zu klein ist.

[0051] Das Rückstandsmaterial wird von dem Reaktor abgezogen und so lange beiseite gelegt, bis sich nach etwa zehn Zyklen eine Menge an Rückstandsmaterial ausgebildet hat, die ausreicht, um eine neue Ladung auszubilden.

[0052] Es lohnt sich nicht, die Behandlung des Rückstandsmaterials mehr als einmal zu wiederholen.

[0053] Das Verfahren wurde als diskontinuierliches Arbeitsverfahren beschrieben, kann jedoch auch als kontinuierliches Arbeitsverfahren in einem Reaktor durchgeführt werden, der mit passend abgedichteten Einrichtungen zum Laden des Materials versehen ist.

Patentansprüche

1. Verfahren zum Behandeln von Materialien, welche CH-Polymerketten aufweisen, welches die folgenden Schritte umfasst:

- Auslösen einer Verbrennung des Materials in einer von der Außenseite dichtend isolierten Umgebung mittels externer Einrichtungen;
- Abziehen der gasförmigen Verbrennungsprodukte aus der Umgebung, um dieselbe auf einen absoluten Druck im Bereich von 250 mm Hg zu bringen;
- Zuführen von verbrennungsförderndem Gas, während die Umgebung auf dem Druck und bei einer Temperatur in einem Bereich von 200°C gehalten wird;
- Kondensieren der erzeugten Gase und sammeln des Kondensats in einer nicht unter Druck stehenden Umgebung.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das verbrennungsfördernde Gas Sauerstoff oder Ozon ist und in einer Menge von 0,5 bis 1,5 Gewichts-% des behandelten Materials zugeführt wird.

3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Kondensat einer Schwefel-Separations-Behandlung unterzogen wird.

4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Kondensat oder die erzeugten Gase mit Kalziumkarbonat oder Natriumbikarbonat behandelt werden, um Chlor zu neutralisieren.

5. Vorrichtung zum Behandeln von Materialien, welche polymere CH-Ketten aufweisen, welche einen von der Außenseite dichtend isolierten Reaktor zum Aufnehmen des zu behandelnden Materials; eine Einrichtung zum Beladen des Reaktors; eine Einrichtung zum Abziehen und Entfernen der Prozessrückstände; eine Einrichtung zum Auslösen einer Verbrennung innerhalb des Reaktors; eine Einrichtung zur Bildung eines Vakuums mittels Saugen in dem Reaktor; eine Einrichtung zum Zuführen und Messen von Sauerstoff oder Ozon in den Reaktor; eine Einrichtung zum Kondensieren der von dem Reaktor abgezogenen Gase und eine Einrichtung zum Sammeln des Kondensats aufweist.

6. Vorrichtung nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass die Einrichtung zum Auslösen der Verbrennung ein Brenner ist.

7. Vorrichtung nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass der Brenner an der Unterseite des Reaktors angeordnet ist.

8. Vorrichtung nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass die Einrichtung zum Erzeugen des Vakuums in dem Reaktor einen Ventilator aufweist, welcher dafür vorgesehen ist, einen absoluten Druck von ungefähr 250 mm Hg in dem Reaktor zu erzeugen.

9. Vorrichtung nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass die Einrichtung zum Zuführen eines verbrennungsfördernden Gases in den Reaktor sich in die Unterseite des Reaktors öffnet.

10. Vorrichtung nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass sie einen Wasserzufuhr-Kondensator von bekannter Bauart aufweist.

11. Vorrichtung nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass sie eine Schwefelseparationseinrichtung aufweist.

Es folgt ein Blatt Zeichnungen

Anhängende Zeichnungen

FIG.1

