



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

Veröffentlichungsnummer : **0 132 612**
B1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag der Patentschrift :
30.09.87

(51) Int. Cl.⁴ : **C 10 G 1/10**

(21) Anmeldenummer : **84107378.6**

(22) Anmeldetag : **27.06.84**

(54) **Verfahren zur Herstellung flüssiger Kohlenwasserstoffe.**

(30) Priorität : **21.07.83 DE 3326284**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung :
13.02.85 Patentblatt 85/07

(45) Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung : **30.09.87 Patentblatt 87/40**

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

(56) Entgegenhaltungen :
DD-A- 144 171
GB-A- 1 372 400
GB-A- 2 084 182

(73) Patentinhaber : **Fried. Krupp Gesellschaft mit beschränkter Haftung**
Altendorfer Strasse 103
D-4300 Essen 1 (DE)

(72) Erfinder : **Coenen, Hubert, Dr.**
Wortbergrode 13
D-4300 Essen 1 (DE)
Erfinder : **Hagen, Rainer**
Bottroper Weg 14
D-1000 Berlin 27 (DE)

EP 0 132 612 B1

Anmerkung : Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents im Europäischen Patentblatt 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).

Beschreibung

Die Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zur Herstellung flüssiger Kohlenwasserstoffe aus Altreifen, Kabel-, Polyäthylen- und/oder Polypropylenabfällen, das bei einer Temperatur von 150 bis 500 °C durchgeführt wird. Zu den flüssigen Kohlenwasserstoffen, die nach diesem Verfahren hergestellt werden, gehören Alkane, Cycloalkane und Aromaten, welche einen Siedepunkt von 20 bis ca. 350 °C haben und deren Moleküle 5 bis ca. 30 Kohlenstoffatome enthalten. Die nach dem Verfahren hergestellten flüssigen Kohlenwasserstoffe können je nach dem Schwefel- und Chlorgehalt der Altreifen organische Schwefel- und Chlorverbindungen enthalten. Die flüssigen Kohlenwasserstoffe können als Heizöl bzw. zum Verschneiden von Heizöl oder als Chemierohstoff verwendet werden.

Altreifen gehören zu den Abfallprodukten des Kraftfahrzeuggewerbes und bestehen aus einer oder mehreren Gummimischungen, einem Wulstring und einem Gewebe. Die Gummimischung enthält Kautschuk, Ruß, Öle und Harze, Zinkoxid, Vulkanisationsbeschleuniger, Alterungsschutzmittel und Schwefel. Der Kautschuk besteht aus kettenförmigen Makromolekülen, die ineinander verschlungen und zusätzlich durch Schwefelatome verknüpft sind. Die Reifenherstellung erfolgt unter Verwendung von Naturkautschuk und synthetischem Kautschuk, wobei die synthetischen Kautschuksorten durch Polymerisation von Isopren, Butadien, Chlorbutadien und Copolymerisation von Butadien mit Styrol oder iso-Buten mit Isopren erzeugt werden. Der Ruß dient als Füllstoff und zur Verbesserung der Kautschukeigenschaften, denn er geht bei der Reifenherstellung mit dem Kautschuk eine sehr enge Bindung ein. Die Öle und Harze wirken als Weichmacher und verbessern die Verarbeitbarkeit der Kautschukmischung. Das Zinkoxid dient als Füllstoff und als Aktivator für die Vulkanisationsbeschleuniger. Der Wulstring stabilisiert den Reifen gegen radiale Kräfte und besteht aus Stahldraht oder Stahseil. Das im Reifen vorhandene Gewebe besteht aus Kunstfasern oder Stahldrähten. Der Gewichtsanteil der Gummimischung liegt in den Altreifen in der Regel zwischen 75 und 80 %.

Kabelabfälle entstehen bei der Verarbeitung und Erneuerung von Kabeln, die aus einem metallischen elektrischen Leiter, einer Kunststoffisolierung sowie einem Kunststoffmantel bestehen und zur Übertragung von Nachrichten oder elektrischer Energie verwendet werden.

Polyäthylen- und Polypropylenabfälle entstehen bei der Kunststoffherstellung und Kunststoffverarbeitung und fallen dort in verhältnismäßig reiner Form an. Diese reinen Abfälle können nach dem erfindungsgemäßen Verfahren zu flüssigen Kohlenwasserstoffen verarbeitet werden, während die im Hausmüll enthaltenen Polyäthylen- und Polypropylenabfälle dem erfindungsgemäßen Verfahren nicht zugeführt werden können, da sie nur schwer von den im Hausmüll enthaltenen

anderen Kunststoffen, insbesondere Polyvinylchlorid, getrennt werden können. Polyäthylen und Polypropylen werden durch Polymerisation von Äthen bzw. Propen erzeugt und enthalten neben den Polymerisaten insbesondere noch Füllstoffe.

Die schadlose Beseitigung der Altreifen ist schwierig und teuer. Altreifen werden heute in der Regel durch Verbrennung beseitigt, was entweder in besonders konstruierten Öfen oder in Müllverbrennungsanlagen erfolgt. Die Abgase der Verbrennungsanlagen, in denen Altreifen verbrannt werden, müssen insbesondere wegen des hohen ZnO- und SO₂-Gehalts entstaubt und entschwefelt werden. Außerdem ist bekannt, daß Altreifen durch Pyrolyseverfahren beseitigt und zu wiederverwendbaren Produkten verarbeitet werden können. Bei der Pyrolyse von Altreifen entsteht ein Pyrolysekoks, ein brennbares Pyrolysegas, das meist zur Deckung des Eigenenergiebedarfs des Pyrolyseverfahrens dient, und ein Pyrolyseöl, das als Heizöl eingesetzt wird. Die Polyäthylen- und Polypropylenabfälle werden meistens verbrannt. Die Kabelabfälle werden üblicherweise auf einer Mülldeponie abgelagert.

Die Verbrennungsverfahren haben den Nachteil, daß sie wegen der Beschaffenheit der Altreifen und Kunststoffabfälle nur schwierig durchführbar sind und daß die Verbrennungsabgase mit aufwendigen Verfahren gereinigt werden müssen. Der Nachteil der Pyrolyseverfahren besteht darin, daß ein sehr großer Teil der an sich wertvollen organischen Verbindungen verkocht und damit in einen weniger wertvollen Zustand überführt wird.

Aus der DE-A-2 922 553 ist ein Verfahren zur Umwandlung von Gummiabfällen in gasförmige und flüssige Brennstoffe bekannt, bei dem die Gummiabfälle in Rückständen der Erdölverarbeitung gelöst oder verflüssigt und anschließend bei Temperaturen von 450 bis 580 °C sowie einem Druck von 0,5 bis 11 at unter Bildung von Koks gekrackt werden. Dieses Verfahren hat den Nachteil, daß während des Krackens nicht nur gasförmige und flüssige Brennstoffe, sondern auch Koks in erheblicher Menge entsteht.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zu schaffen, mit dem Altreifen, Kabel-, Polyäthylen- und/oder Polypropylenabfälle schadlos beseitigt und zu wertvollen wiederverwendbaren flüssigen Kohlenwasserstoffen verarbeitet werden können, wobei das Entstehen von gasförmigen und koksartigen Zersetzungsprodukten weitgehend vermieden werden soll.

Die der Erfindung zugrundeliegende Aufgabe wird dadurch gelöst, daß die zerkleinerten Abfallstoffe bei einem Druck von $2-30 \times 10^6$ Pa (20 bis 300 bar) mit Benzin, Benzol, Toluol, Xylol, Äthylbenzol und/oder Wasser als Lösungsmittel behandelt werden, wobei das Gewichtsverhältnis der Abfallstoffe zum Lösungsmittel zwischen 1 : 3 und 1 : 30 liegt, daß die mit den flüssigen Kohlenwasserstoffen beladene Lösungsmittelphase ab-

getrennt sowie durch Druckerniedrigung oder durch Druck- und Temperaturerniedrigung destillativ in ihre Bestandteile zerlegt wird und daß das Lösungsmittel im Kreislauf geführt wird. Unter dem Einfluß des hohen Drucks und der hohen Temperatur erfolgt eine Spaltung der polymeren Moleküle, wobei insbesondere flüssige Kohlenwasserstoffe mit ca. 5 bis 30 Kohlenstoffatomen gebildet werden, ohne daß dabei eine merkliche Verkokung eintritt. Die flüssigen Kohlenwasserstoffe werden vom Lösungsmittel vergleichsweise schnell aufgenommen und abtransportiert. Die Weichmacher und Alterungsschutzmittel werden vom Lösungsmittel gelöst und unter dem Einfluß des Drucks und der Temperatur nur in geringem Umfang zersetzt. Der Ruß, die Füllstoffe, die Metalle und das Gewebe bleiben als fester unlöslicher Rückstand zurück, der auch die beim Verfahren eventuell entstehenden geringen Mengen der Verkokungsprodukte enthält. Das Verfahren hat den Vorteil, daß der größte Teil der in den Abfallstoffen vorhandenen organischen Verbindungen in flüssige wiederverwendbare Kohlenwasserstoffe umgewandelt wird. Die nach der Erfindung zu verwendenden organischen Lösungsmittel haben für die gebildeten flüssigen Kohlenwasserstoffe ein optimales Lösungsvermögen, während das nach der Erfindung zu verwendende Wasser Produkte mit niedrigerem Molekulargewicht liefert.

In weiterer Ausgestaltung der Erfindung ist vorgesehen daß die Druck- und Temperaturerniedrigung in mehreren Stufen erfolgt und daß die Bestandteile der beladenen Lösungsmittelphase in mehreren Fraktionen anfallen. Durch diese Verfahrensführung ist es möglich, die flüssigen Kohlenwasserstoffe in für verschiedene Anwendungszwecke geeignete Fraktionen zu zerlegen. Außerdem kann eine geeignete Fraktion dem erfindungsgemäßen Verfahren als Lösungsmittel wieder zugeführt werden.

Der Gegenstand der Erfindung wird nachfolgend anhand der Zeichnung und mehrerer Ausführungsbeispiele näher erläutert.

Im Reaktor 1 befindet sich eine Schüttung aus zerkleinerten Altreifen, Kabel-, Polyäthylen- und/oder Polypropylenabfällen. Durch die polyäthylen- und Polypropylenabfälle wird der Schwefel- und Chlorgehalt der Altreifen in vorteilhafter Weise verdünnt. Das Lösungsmittel wird im Wärmeaustauscher 6 auf die Verfahrenstemperatur von 150 bis 500 °C erhitzt und vom Kompressor 5 auf den Verfahrensdruck von $2-30 \times 10^6$ Pa (20 bis 300 bar) gebracht sowie in den Reaktor 1 gefördert. Das Lösungsmittel durchströmt den Reaktor 1 und führt die im Reaktor 1 gebildeten flüssigen Kohlenwasserstoffe sowie die in geringer Menge entstehenden gasförmigen Reaktionsprodukte ab. Am Kopf des Reaktors 1 wird die mit den flüssigen Kohlenwasserstoffen beladene Lösungsmittelphase abgenommen, im Entspannungsventil 2 entspannt, im Wärmeaustauscher 7 abgekühlt, im Trenngefäß 8 von den gasförmigen Reaktionsprodukten befreit und anschließend der Destillationskolonne 3 zugeführt. Am Fuß der

Destillationskolonne 3 werden die höher siedenden Kohlenwasserstoffe abgenommen, während die niedrig siedenden Kohlenwasserstoffe zusammen mit dem Lösungsmittel am Kopf der Destillationskolonne 3 abgezogen werden. Die niedrig siedende Fraktion wird anschließend im Wärmeaustauscher 9 abgekühlt und nach der Verflüssigung vom Kompressor 5 in den Reaktor 1 zurückgeführt. Es ist möglich, die Entspannung und Abkühlung der mit den flüssigen Kohlenwasserstoffen beladenen Lösungsmittelphase in mehreren Stufen durchzuführen, was in der Zeichnung nicht dargestellt ist. Aus dem Reaktor 1 wird der feste Rückstand entnommen, der die unlöslichen Bestandteile der eingesetzten Abfallstoffe sowie die Verkokungsprodukte enthält.

Beispiel 1

Altreifen und Kabelabfälle wurden so zerkleinert, daß Teilchen mit einer Kantenlänge von ca. 2 cm anfielen. 602 g dieser Teilchen wurden 4 Stunden mit Toluol bei 350 °C und 8×10^6 Pa (80 bar) behandelt. Anschließend wurde die mit den flüssigen Kohlenwasserstoffen beladene Lösungsmittelphase abgetrennt und auf 1×10^6 Pa (10 bar) entspannt sowie auf 310 °C abgekühlt. Dabei erfolgte eine Trennung in eine toluolhaltige flüssige Phase und in eine Gasphase, die in der Hauptsache aus Toluol bestand. Die flüssige Phase, die ca. 85 % Toluol enthielt, wurde zur Abtrennung des Toluols und der niedrig siedenden flüssigen Kohlenwasserstoffe nach Entspannen auf Atmosphärendruck destilliert. Nach der weitgehend quantitativen Abtrennung des Toluols blieb ein Extrakt in einer Menge zurück, die 65,1 Gew.-% der eingesetzten Teilchen betrug. Der Extrakt bestand überwiegend aus aliphatischen und aromatischen Kohlenwasserstoffen und hatte einen Schwefelgehalt von 1,43 Gew.-%. Weder im toluolfreien Extrakt noch im abdestillierten Toluol waren Kohlenwasserstoffe mit einer Molekülgröße unter C_{10} enthalten, wie eine gasschromatographische Analyse zeigte. Bei der IR-spektroskopischen Untersuchung des Extrakts wurden geringe Mengen Chlorkohlenwasserstoffe sowie organische Säuren und Ester identifiziert. Die Viskosität des Extrakts lag bei > 200 Pas ($> 200\,000$ cP), das mittlere Molekulargewicht betrug 240 g/mol und der Heizwert wurde mit 9 000 kcal/kg bestimmt. Der nach der Toluolbehandlung anfallende feste Rückstand war pulverförmig und bestand in der Hauptsache aus Ruß, ZnO, anderen Reifenfüllstoffen und Metallstücken. Sein Schwefelgehalt betrug 2,37 %, während der Schwefelgehalt der eingesetzten Teilchen bei 1,70 % lag. Bei der Toluolbehandlung wurden für 1 kg Ausgangsmaterial 12 kg Toluol eingesetzt, die weitgehend zurückgewonnen und im Kreislauf geführt werden können. Die im Ausgangsmaterial vorhandenen Metalle wurden im Rückstand in unveränderter Form gefunden. Dies ist ein Vorteil gegenüber einer Pyrolyse, die bei höheren Temperaturen durchgeführt wird. Dort schmelzen die in den Altreifen und Kabelabfällen vorhandenen Metalle

in unerwünschter Weise zusammen, während sie beim erfindungsgemäßen Verfahren mit mechanischen Trennverfahren unter geringem Energieaufwand aussortiert und einer Verwertung zugeführt werden können.

Beispiel 2

233 g zerkleinertes Polyäthylen wurde während 4 Stunden mit 3 kg/h Toluol bei 8×10^6 Pa (80 bar) und 315 °C behandelt. Dabei wurde nahezu die gesamte Polyäthylenmenge von der Lösungsmittelphase aufgenommen. Die Lösungsmittelphase wurde anschließend auf 0.1×10^6 Pa (1 bar) entspannt sowie auf 90 °C abgekühlt und zur Abtrennung des Toluols sowie der niedrig siedenden flüssigen Kohlenwasserstoffe destilliert. Das Toluol konnte bei der Destillation nahezu quantitativ zurückgewonnen werden.

Beispiel 3

193 g zerkleinertes Polypropylen wurde bei 10×10^6 Pa (100 bar) und 310 °C während 4 Stunden mit 3 kg/h Toluol behandelt. Nahezu das gesamte Polypropylen wurde dabei vom Lösungsmittel aufgenommen. Nach Abtrennung der beladenen Lösungsmittelphase wurde sie auf 0.1×10^6 Pa (1 bar) entspannt sowie auf 85 °C abgekühlt und dann zur Abtrennung des Toluols destilliert. Bei der Destillation konnte das Toluol nahezu quantitativ aus dem Extrakt entfernt und zurückgewonnen werden.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung flüssiger Kohlenwasserstoffe aus Altreifen, Kabel-, Polyäthylen und/oder Polypropylenabfällen, das bei einer Temperatur von 150 bis 500 °C durchgeführt wird, dadurch gekennzeichnet, daß die zerkleinerten Abfallstoffe bei einem Druck von $2-30 \times 10^6$ Pa (20 bis 300 bar) mit Benzin, Benzol, Toluol, Xylol, Äthylbenzol und/oder Wasser als Lösungsmittel behandelt werden, wobei das Gewichtsverhältnis der Abfallstoffe zum Lösungsmittel zwischen 1:3 und 1:30 liegt, daß die mit den flüssigen Kohlenwasserstoffen beladene Lösungsmittelphase abgetrennt sowie durch Druckerniedrigung oder durch Druck- und Temperaturerniedrigung destillativ in ihre Bestandteile zerlegt wird und daß das Lösungsmittel im Kreislauf

geführt wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Druck- und Temperaturerniedrigung in mehreren Stufen erfolgt und daß die Bestandteile der beladenen Lösungsmittelphase in mehreren Fraktionen anfallen.

Claims

1. A process for the preparation of liquid hydrocarbons from old tyres, cable, polyethylene and/or polypropylene wastes, which is performed at a temperature of 150 to 500 °C, characterized in that the comminuted waste materials are treated at a pressure of $2-30 \times 10^6$ Pa (20 to 300 bar) with benzine, benzene, toluene, xylene, ethyl benzene and/or water as a solvent, the weight ratio between the waste materials and the solvent being between 1:3 and 1:30; the solvent phase charged with the liquid hydrocarbons are separated and broken down into their components by distillation by lowering the pressure or by lowering the pressure and the temperature; and the solvent is circulated.

2. A process according to Claim 1, characterized in that the pressure and temperature are lowered in a number of stages and the components of the charged solvent phase are obtained in a number of fractions.

Revendications

1. Procédé de fabrication d'hydrocarbures liquides, à partir de vieux pneus et de déchets de câbles, de polyéthylène et/ou de polypropylène, appliqué à une température de 150 à 500 °C, caractérisé en ce que les déchets broyés sont traités sous une pression de $2 \text{ à } 30 \times 10^6$ Pa (20 à 300 bars) avec de l'essence, du benzol, du toluol, du xylol, de l'éthylbenzol et/ou de l'eau agissant comme solvants, le rapport des poids entre les déchets et le solvant étant compris entre 1:3 et 1:30, en ce que la phase solvant chargée d'hydrocarbures liquides est mise à part et séparée par distillation de température et de pression et en ce que le solvant est recyclé.

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'abaissement de la pression et de la température s'effectue en plusieurs stades et en ce que les constituants de la phase solvant chargée se séparent en plusieurs fractions.

