



(12) Ausschließungspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

(19) DD (11) 279 139 A5

4(51) B 03 B 7/00
B 03 B 9/00

PATENTAMT der DDR

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21)	AP B 03 B / 326 033 3	(22)	24.02.89	(44)	23.05.90
(31)	P3806365.4-24	(32)	27.02.88	(33)	DE

(71)	siehe (73)
(72)	Merz, Ludwig, Dr.; Niemann, Klaus, Dr.; Wenning, Hans-Peter, DE
(73)	VEBA OEL Entwicklungs-Gesellschaft mbH, 4650 Gelsenkirchen, DE
(74)	Internationales Patentbüro Berlin, Wallstraße 23/24, Berlin, 1020, DD

(54) Verfahren zur Weiterverarbeitung von durch Schwelung von Abfallstoffen u. dgl. gewonnenen flüssigen Produkten sowie Schwelteer und Schwelkoks durch Sumpfphasenhydrierung

(55) Verfahren; Weiterverarbeitung; Abfallstoffe; Schwelung; Sumpfphasenhydrierung; Katalysator; Additiv
 (57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Weiterverarbeitung von durch Schwelung von Abfallstoffen wie Kunststoffabfälle, kohlenwasserstoffbelastete Rückstände, kontaminierte Böden, Biomassen, Abschlämme u. dgl. gewonnenen flüssigen Produkten sowie Schwelteer und Schwelkoks durch Sumpfphasenhydrierung in Gegenwart eines Katalysators oder Additios. Das erfindungsgemäße Verfahren besteht darin, daß als Einwegkatalysator und/oder Einwegkatalysatorträger bzw. Additiv intern oder extern anfallender Schwelkoks oder Braunkohlenkoks, der mit katalytisch aktiven Metallen bzw. deren Salzen imprägniert sein kann, in Mengen von 0,5 Gew.-% bis 5 Gew.-% eingesetzt wird und die Druckhydrierung unter den typischen Bedingungen einer Sumpfphasenhydrierung oder einer kombinierten Sumpf-/Gasphasenhydrierung bei Wasserstoffdrücken von 20 bar bis 32 bar, Temperaturen von 250°C bis 500°C und Gas-Öl-Verhältnis von 100 Nm³/t bis 3000 Nm³/t erfolgt. Das erfindungsgemäße Verfahren ist in der chemischen Industrie anwendbar.

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Weiterverarbeitung von durch Schwelung von Abfallstoffen wie Kunststoffabfälle, kohlenwasserstoffbelastete Rückstände, kontaminierte Böden, Biomassen, Abschlämme u. dgl. gewonnenen flüssigen Produkten sowie Schwelteer und Schwelkoks durch Sumpffphasenhydrierung in Gegenwart eines Katalysators oder Additivs, **dadurch gekennzeichnet**, daß als Einwegkatalysator und/oder Einwegkatalysatorträger bzw. Additiv intern oder extern anfallender Schwelkoks oder Braunkohlenkoks, der mit katalytisch aktiven Metallen bzw. deren Salzen imprägniert sein kann, in Mengen von 0,5 Gew.-% bis 5 Gew.-% eingesetzt wird und die Druckhydrierung unter den typischen Bedingungen einer Sumpffphasenhydrierung oder einer kombinierten Sumpf-/Gasphasenhydrierung bei Wasserstoffdrücken von 20 bar bis 325 bar, Temperaturen von 250°C bis 500°C und Gas-Öl-Verhältnissen von 100 Nm³/t bis 3000 Nm³/t erfolgt.
2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Schwelung in einer Schweltrommel mit direkter oder indirekter Beheizung durchgeführt wird.
3. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß in der Schwelstufe gebildete saure Gase durch die Zugabe basischer Zusätze gebunden werden.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Weiterverarbeitung von durch Schwelung von Abfallstoffen wie Kunststoffabfälle, kohlenwasserstoffbelastete Rückstände, kontaminierte Böden, Biomassen, Abschlämme u. dgl. gewonnenen flüssigen Produkten sowie Schwelteer und Schwelkoks durch Sumpffphasenhydrierung in Gegenwart eines Katalysators oder Additivs.

Charakteristik des bekannten Standes der Technik

Die Niedertemperatur-Pyrolyse von Hausmüll, Industrie- und Gewerbemüll sowie Sonderabfallstoffen in einem geeigneten Reaktor, z. B. einem Drehrohrföfen, ist bekannt (vgl. DE-PS 2947293, EP-O 111081). Als Pyrolyseprodukte entstehen je nach Betriebsparametern der Anlage und Einsatzstoffen Schwelgas, -koks, -öl bzw. -teer.

Je nach Art und Herkunft der zu schwelenden Abfallprodukte sind in den Schwelprodukten die unterschiedlichsten Schadstoffe enthalten.

Neben den sogenannten systemimmanenten Schadstoffen, die in den Abfallprodukten bereits vor der Schwelung enthalten sind, müssen die prozeßspezifischen Schadstoffe besondere Beachtung finden. Unter den reduzierenden Bedingungen des Schwelprozesses entstehen neben den Hauptkomponenten Wasserstoff, Kohlenmonoxid, Kohlendioxid, Methan und Wasser Wasserstoffverbindungen wie Ammoniak, Schwefelwasserstoff, Zyanwasserstoff, Chlorwasserstoff und Fluorwasserstoff sowie unter anderem NO_x und Schwefeldioxid. Diese gasförmigen Schadstoffe können durch Zugabe basischer Zuschlagstoffe, z. B. Kalk, gebunden werden und verbleiben dann überwiegend im Schwelkoks (vgl. EP-O 111081). In Abhängigkeit von den Betriebsparametern des Schwelprozesses und den Einsatzstoffen können außerdem polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe, insbesondere polychlorierte Dibenzodioxine und polychlorierte Dibenzofurane entstehen. Beim Abkühlen der Schwelgase kondensieren diese Substanzen zusammen mit anderen gebildeten aromatischen und phenolischen Kohlenwasserstoffen aus. Um die Schweldämpfe von den enthaltenen Schadstoffen zu reinigen und um sie für die technische Weiterverwendungen nutzbar zu machen, schließen sich an die Pyrolyseverfahren zumeist ein oder mehrere Verfahrensschritte zur Aufarbeitung der Schwelprodukte an.

Ein Teil des Schwelgases wird in der Regel als Heizgas im Schwelprozeß verwandt. Dazu wird das Schwelgas zuvor in einem Gaswandler aufbereitet, derart, daß es bei etwa 1200°C über einem glühenden Kohlebett partiell oxidiert und anschließend dissoziiert wird (vgl. DE-OS 3317977). Die zu Rauchgasen verbrannten Pyrolysegase, die nicht zu Heizzwecken benötigt werden, werden gereinigt und über einen Kamin freigesetzt (vgl. EP-O 111081). In einem anderen Verfahren wird der Pyrolyse ein mittels elektrischer Widerstandsbeheizung beheizter Crackreaktor nachgeschaltet (vgl. DE-PS 2935669). Auch in dem Dokument DE-OS 3412582 wird ein der Schwelstufe nachgeschalteter Gaswandler beschrieben.

Ein anderes Verfahren zur Aufarbeitung von Schwelprodukten der Abfallpyrolyse ist die Behandlung in einer Schmelzkammer, in der die Hochtemperaturverbrennung erfolgt (vgl. DE-OS 3605693).

Schwelgase, die aus der Pyrolyse von Altreifen, Altkabeln oder Kunststoffen erhalten werden, werden nach DE-PS 2917293 einer weiteren Wärmebehandlung bei 900 K bis 1200 K in einem Rohrbündelreaktor unterzogen. In einer nachfolgenden Kondensationsstufe wird ein aromatenreiches Öl gewonnen, das als Chemie- und Mineralölrrohstoff einsetzbar ist.

Je nach Art und Zusammensetzung der zu schwelenden Abfallstoffe werden an den Pyrolyseprozeß veränderte Anforderungen gestellt. Die Wirtschaftlichkeit dieser Verfahren muß stets auch im Zusammenhang mit ihrer Umweltfreundlichkeit gesehen werden. Die Minimierung der Freisetzung von Schwermetallen, sauren Gasen und polyzyklischen chlorierten Kohlenwasserstoffen erfordert einen hohen technischen Aufwand. Die Pyrolyseprodukte lassen sich insbesondere bei heterogen zusammengesetzten Abfällen zumeist nur energetisch nutzen. Die Rückgewinnung wertvoller Chemikalien kommt unter wirtschaftlichen Gesichtspunkten bisher nur für bestimmte Arten von Sonderabfällen, wie z. B. Altreifen (vgl. DE-OS 2462495), in Frage.

Ziel der Erfindung

Mit der Erfindung wird ein Verfahren zur Weiterverarbeitung von durch Schwelung von Abfallstoffen gewonnenen flüssigen Produkten sowie Schwelteer und Schwelkoks durch Sumpffphasenhydrierung in Gegenwart eines Katalysators oder Addition zur Verfügung gestellt, welches die Möglichkeit bietet, Problemabfälle aufzuarbeiten und darüber hinaus Wertprodukte zurückzugewinnen.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde ein Verfahren bereitzustellen, bei dem Problemabfälle so aufgearbeitet werden können, daß keine Umweltbelastung durch polyzyklische Kohlenwasserstoffe bzw. Chlorkohlenwasserstoffe zu besorgen ist und daß darüber hinaus ein gewisser Anteil der anfallenden Produkte als Wertprodukte einer erneuten Nutzung zugeführt werden können.

Gemäß der Erfindung wird diese Aufgabe dadurch gelöst, daß die Merkmale des Kennzeichens von Patentanspruch 1 verwirklicht sind.

Das Verfahren ist besonders geeignet, Abfallstoffe, z. B. Kunststoff- und Kabelabfälle, Biomassen, industrielle Abschlämme, z. B. Lackabschlämme aus der Automobilindustrie, oder mit Chemikalien oder Altöl kontaminierte Böden aufzuarbeiten.

Die zur Aufarbeitung anfallenden Abfallstoffe werden nach einer möglichen Erhitzung in einem Vorreizer der Schweltrommel zugeführt. Diese wird in einer bevorzugten Ausgestaltung des Verfahrens indirekt über die Trommelwandungen beheizt. Als Heizgas dient in der Regel Rauchgas, das durch die Verbrennung des im Schwelprozeß anfallenden Schwelgases erzeugt wird. Dem Einsatz können bereits basische Zusätze, beispielsweise Kalk, zugesetzt werden, um während der Schwelung gebildete saure Gase zu binden. Die Menge und die Art der gebildeten bzw. freigesetzten sauren Gase richtet sich nach der Art der Einsatzstoffe. Unter anderem können SO_2 , NO_x sowie HCl bei der Aufarbeitung chlorhaltiger Abfälle entstehen.

Nach der Teilkondensation der aus der Schweltrommel abgeführten Schweldämpfe fallen eine Schwelöl- bzw. Schwelteer- sowie eine nicht kondensierbare Schwelgasfraktion an. Die während des Schwelprozesses gebildeten polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffe und Asphaltene sowie die sich in Gegenwart von Chlor bildenden polychlorierten Aromaten sind im Kondensat enthalten.

Der Schwelkoks wird direkt aus der Schweltrommel abgezogen. Er ist weitgehend frei von organischem Material und nicht auslaugbar mit Wasser.

Das erhaltene Schwelöl bzw. der Schwelteer wird nach Wärmetausch mit dem nach Ausschleusung der rückstandshaltigen Fraktion erhaltenen Abstrom aus der Sumpffphasenhydrierung in den Sumpffphasenreaktor eingespeist.

Die Sumpffphasenhydrierung erfolgt bei einem Druck von 20 bar bis 325 bar, einer Temperatur von 250°C bis 500°C und einem Gas-Öl-Verhältnis von $100 \text{ Nm}^3/\text{t}$ bis $3000 \text{ Nm}^3/\text{t}$.

Der bei der Pyrolyse anfallende Schwelkoks wird in einer bevorzugten Fahrweise in Mengen von 0,5 Gew.-% bis 5 Gew.-% als Einwegadditiv in der Sumpffphasenhydrierung eingesetzt. Der Schwelkoks ist hierfür besonders geeignet. Das kohlenstoffhaltige oberflächenreiche Material, das bei der Pyrolyse von Abfallstoffen anfällt, ist, sofern die aufzuarbeitenden Abfälle Schwermetalle enthalten, bereits mit diesen beladen oder könnte, falls notwendig, mit Schwermetalllösungen getränkt werden, um seine katalytische Wirksamkeit zu erhöhen.

Das den Sumpffphasenreaktor verlassende Produkt wird in an sich bekannter Weise über einen bei Reaktionsdruck und bei einer um vorzugsweise 20°C bis 50°C gegenüber der Reaktionstemperatur erniedrigten Temperatur betriebenen Heißabscheider geleitet. Hier werden die nichtkondensierten Kohlenwasserstoffe über Kopf und die rückstandshaltigen Sumpffprodukte 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 erneuten Pyrolyse in die Schweltrommel zurückgeführt werden.

An die vorbeschriebene Sumpffphasenhydrierung kann eine Gasphasenhydrierung zur Weiterverarbeitung der nichtkondensierten Reaktionsprodukte, die am Kopf des Heißabscheiders abgezogen worden sind, ohne Wiederaufheizung oder Druckentspannung direkt angekoppelt werden.

Als Hydriergas wird wasserstoffhaltiges Prozeßgas und/oder Frischwasserstoff eingesetzt. Der Gasphasenkatalysator ist beispielsweise ein handelsüblicher Raffinationskontakt.

Die Produktströme werden nach Durchlaufen der Gasphasenhydrierung durch intensiven Wärmeaustausch kondensiert und in einem Hochdruckkaltabscheider in eine flüssige Phase und eine Gasphase aufgetrennt. Ein Teil des gasförmig verbleibenden Anteils wird als Kreislaufgas in die Sumpffphasenhydrierung zurückgeführt. Das Raffinat wird destillativ weiter aufgetrennt. Das Abwasser wird über eine Entspannungsvorrichtung ausgeschleust. Es ist frei von polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen.

Unter den Bedingungen einer Druckhydrierung bei Temperaturen zwischen 250°C und 500°C werden auch die sonst thermisch relativ stabilen polyzyklischen z. T. chlorierten aromatischen Kohlenwasserstoffe in gesättigte Kohlenwasserstoffe umgewandelt.

Durch das erfindungsgemäße Verfahren bietet sich eine Möglichkeit, Problemabfälle aufzuarbeiten und darüber hinaus Wertprodukte zurückzugewinnen.

Das Verfahren gemäß der vorliegenden Erfindung wird anhand nachfolgender Beispiele näher erläutert.

Ausführungsbeispiele

Beispiel 1

Ein mit Rohöl kontaminierter Boden aus einem Raffinerietanklager, der 12 Gew.-% organisches Material enthält, wird in einer indirekt beheizten Drehtrommel bei einer Temperatur von 550°C pyrolysiert. Nach einer Verweilzeit von etwa 1 h in der Trommel wird ein fester Pyrolyserückstand gewonnen der frei von organischem Material und nicht auslaugbar mit Wasser ist. Zusätzlich fällt neben Schwelgas (etwa 1 % bezogen auf Einsatz) auch Schwelteer in einer Menge von 10 % an, der wie folgt charakterisiert wird:

Gehalt an Schwefel:	3,2 %
Gehalt an Stickstoff:	0,8 %
Gehalt an Ruß, Staub:	12 %
Gehalt an nicht siedenden Bestandteilen	45 %

Der erhaltene Schwelteer mit einem Gehalt an polychloriertem Biphenylen (PCB) von 1000 ppm und einem Anteil von 88% > 350°C siedend wird bei einer Temperatur von 450°C, einem Druck von 220 bar, einem Wasserstoff/Öl-Verhältnis von 2000 l/kg und einem spezifischen Durchsatz von 1 kg/l · h in der Sumpffphase hydriert. Als Additiv wird 1 % des fein gemahlene Schwelkoks zugesetzt.

Zur Neutralisation der gebildeten Salzsäure wird die doppelt stöchiometrische Menge Alkali dem Einsatzprodukt zugesetzt. Das organische gebundene Chlor wird quantitativ zu Kochsalz umgesetzt und mit dem Additiv ausgeschleust. Es ist aber auch möglich, die zuzugebende Menge Alkali als wäßrige Lösung oder zusammen mit Wasser in den Abstrom der Sumpffphasereaktion nach Passieren des sogenannten Heißabscheiders, z. B. die Zuführungsleitungen des Hochdruckkaltabscheiders, einzuspritzen. Die Bildung von Kohlenwasserstoffgasen beträgt 4%, der Wasserstoffverbrauch 60 l/kg; 55% des > 350°C siedenden Anteils wird zu Naphtha und Mitteldestillat umgewandelt. Das Gesamtflüssigprodukt ist wie folgt charakterisiert:

Gehalt an PCB:	0,1 ppm (Nachweisgrenze)
Gehalt an Schwefel:	0,1 %
Gehalt an Stickstoff:	0,1 %
Gehalt an Schwermetallen:	< 1 ppm (Nachweisgrenze)

Das Prozeßwasser der Sumpffphasenhydrierung ist frei von PCB (Nachweisgrenze 0,1 ppm) und Schwermetallen (Nachweisgrenze 1 ppm).

Beispiel 2

Ein getrockneter Klärschlamm mit 76% organischen Bestandteilen wird in einer indirekt beheizten Drehtrommel bei einer Temperatur von 500°C pyrolysiert. Nach einer Verweilzeit von etwa 1 h in der Trommel fällt ein fester Pyrolyserückstand an, bestehend aus den anorganischen Bestandteilen des Klärschlammes und dem gebildeten Koks. Neben 24 Gew.-% Schwelgas fallen 22 Gew.-% Schwelteer an, der wie folgt charakterisiert werden kann:

Teer + Staub	60 %
Aromaten	19 %
Aliphaten	21 %

Der Schwelteer mit einem Gehalt an Phenolen von 15% und einem Gehalt an polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAK) von 10% wird in der Sumpffphase bei einem Druck von 280 bar, einer Temperatur von 470°C, einem Wasserstoff/Öl-Verhältnis von 2000 l/kg und einem spezifischen Durchsatz von 1 kg/l · h in der Sumpffphase hydriert.

Als Additiv wird 1 % des fein gemahlene Schwelkoks zugesetzt. Die Heißabscheiderkopfdämpfe und die Heißabscheidersumpffdestillate werden in der direkt nachgeschalteten Gasphasenhydrierung an einem handelsüblichen Raffinationskontakt unter dem Druck der Sumpffphasenhydrierung, bei einer Temperatur von 390°C und einem spezifischen Reaktordurchsatz von 0,5 kg/kg/h weiter behandelt. Der verbleibende Hydrierrückstand der Sumpffphase wird zur erneuten Pyrolyse der Schweltr trommel zugeführt.

Das Prozeßwasser nach der Gasphasenhydrierung ist phenolfrei und frei von polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAK's). Das Gesamtflüssigprodukt ist wie folgt charakterisiert:

Gehalt an PAK's:	< 0,1 %
Gehalt an Phenolen:	< 10 ppm
Gehalt an Schwefel:	< 10 ppm
Gehalt an Stickstoff:	< 10 ppm

Das Pyrolyseöl wird einer kombinierten Sumpf-/Gasphasenhydrierung unterworfen. Das Pyrolysegas wird direkt dem Gasphasenreaktor zugeführt.