

(12) **Österreichische Patentanmeldung**

(21) Anmeldenummer: A 50494/2022 (51) Int. Cl.: **C10J 3/66** (2006.01)
(22) Anmeldetag: 07.07.2022 **C10J 3/00** (2006.01)
(43) Veröffentlicht am: 15.12.2023 **C08J 11/16** (2006.01)

(56) Entgegenhaltungen:
WO 2005047436 A1
WO 2010060862 A1
CN 106635115 B

(71) Patentanmelder:
DENKGRÜN Energie und Ressourcen GmbH
2345 Brunn am Gebirge (AT)

(74) Vertreter:
Vinazzler Julie LL.M.
1010 Wien (AT)

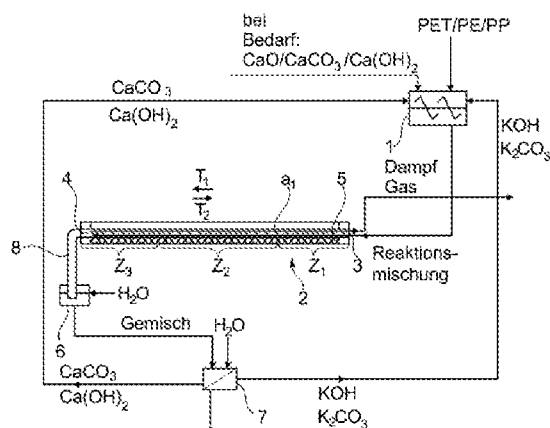
(54) **Verfahren zur Herstellung von Brenngas und/oder Synthesegas**

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Brenngas und/oder Synthesegas aus

- einem oder mehreren als Abfall angefallenen Kunststoff(en),
- einem oder mehreren als Abfall angefallenen Biopolymer(en),
- einem oder mehreren als Abfall angefallenen Monosaccharid(en) oder
- einem beliebigen Gemisch dieser Abfälle,

mit folgenden Schritten:

- a) Bilden einer Reaktionsmischung durch Vermischen des Abfalls bzw. der Abfälle mit zumindest einem basischen Hydrolysemittel oder zumindest einem in Wasser gelösten basischen Hydrolysemittel,
- b) Transport der Reaktionsmischung durch einen im Gegenstromprinzip betriebenen, erwärmten Rohrreaktor (2) mit einer Eingangsöffnung (3) und einer Ausgangsöffnung (4), wobei die Reaktionsmischung von der Eingangsöffnung (3) zur Ausgangsöffnung (4) transportiert wird und dabei im Rohrreaktor (2) derart erwärmt wird, dass aus der Reaktionsmischung ein Gasstrom, welcher Brenngas und/oder Synthesegas umfasst bzw. welcher Brenngas und/oder Synthesegas ist, und eine nicht gasförmige Stofffraktion gebildet werden und
- c) Abzug des Gasstromes aus dem Rohrreaktor (2) und Austrag der nicht gasförmigen Stofffraktion aus dem Rohrreaktor (2).



Zusammenfassung

5

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Brenngas und/oder Synthesegas aus

- einem oder mehreren als Abfall angefallenen Kunststoff(en),
 - einem oder mehreren als Abfall angefallenen Biopolymer(en),
 - 10 - einem oder mehreren als Abfall angefallenen Monosaccharid(en) oder
 - einem beliebigen Gemisch dieser Abfälle,
- mit folgenden Schritten:
- a) Bilden einer Reaktionsmischung durch Vermischen des Abfalls bzw. der Abfälle mit
 15 zumindest einem basischen Hydrolysemittel oder zumindest einem in Wasser gelösten
 basischen Hydrolysemittel,
 - b) Transport der Reaktionsmischung durch einen im Gegenstromprinzip betriebenen,
 erwärmten Rohrreaktor (2) mit einer Eingangsöffnung (3) und einer Ausgangsöffnung
 (4), wobei die Reaktionsmischung von der Eingangsöffnung (3) zur Ausgangsöffnung
 (4) transportiert wird und dabei im Rohrreaktor (2) derart erwärmt wird, dass aus der
 20 Reaktionsmischung ein Gasstrom, welcher Brenngas und/oder Synthesegas umfasst
 bzw. welcher Brenngas und/oder Synthesegas ist, und eine nicht gasförmige
 Stofffraktion gebildet werden und
 - c) Abzug des Gasstromes aus dem Rohrreaktor (2) und Austrag der nicht gasförmigen
 Stofffraktion aus dem Rohrreaktor (2).

Beschreibung

5

Verfahren zur Herstellung von Brenngas und/oder Synthesegas

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Brenngas und/oder Synthesegas aus

- 10 - einem oder mehreren als Abfall angefallenen Kunststoff(en),
 - einem oder mehreren als Abfall angefallenen Biopolymer(en),
 - einem oder mehreren als Abfall angefallenen Monosaccharid(en) oder
 - einem beliebigen Gemisch dieser Abfälle.
- 15 Aus der WO 2010/052179 A1 ist ein Verfahren zur Hydrolyse von Vinylcarbonsäureamid-Einheiten enthaltenden Polymerisaten bekannt. Die Polymerisate werden in einem wässrigen Medium in Gegenwart von Säuren oder Basen erhitzt und derart hydrolysiert. Als Base wird Lithiumhydroxid, Natriumhydroxid, Kaliumhydroxid, Calciumhydroxid oder Bariumhydroxid sowie bevorzugt eine wässrige Lösung von Kalium- oder
- 20 Natriumhydroxid eingesetzt. Aus den Polymerisaten und dem jeweiligen Hydrolysemittel wird eine wässrige Lösung oder Dispersion gebildet, welche kontinuierlich in einen Rohrreaktor eingeleitet wird. Die Temperatur im Rohrreaktor beträgt 130°C bis 250°C. Durch das Verfahren werden Vinylamineinheiten enthaltende Verbindungen hergestellt, wobei der Hydrolysegrad, insbesondere durch eine Anpassung der Verweilzeit der
- 25 Reaktionsmischung im Rohrreaktor, auf reproduzierbare Weise einstellbar sein soll. Die hydrolysierten Polymerisate, also die Vinylamineinheiten enthaltenden Verbindungen, dienen beispielsweise als Fixiermittel, Verfestigungsmittel, Flockungsmittel oder Retentionsmittel.
- 30 Aus der EP 0 054 871 A1 ist ein Verfahren zur Hydrolyse von Cellulose pflanzlicher Rohstoffe zu Glukose bekannt. Die Cellulose wird mit Säure imprägniert und kontinuierlich durch eine Hydrolysezone gefördert, in welcher die Cellulose mittels Hochdruckdampf

sowie unter plötzlicher Druckerhöhung auf eine Temperatur von über 250°C erwärmt wird. Bevorzugt erfolgt das Verfahren in einem als Schlaufenreaktor ausgebildeten Rohrreaktor, durch welchen eine Endloskolbenkette transportiert wird.

- 5 Verfahren der eingangs genannten Art sind grundsätzlich in unterschiedlichen Ausführungen bekannt. Bei diesen Verfahren werden üblicherweise Pyrolysegas, Pyrolyseöl und Pyrolysekoks gebildet, wobei Pyrolysegas, Pyrolyseöl und Pyrolysekoks in etwa gleichen Mengen anfallen. Pyrolysekoks findet hauptsächlich Anwendung in der Metallurgie, sein Anwendungsbereich ist daher deutlich begrenzt. Pyrolysegas und
- 10 Pyrolyseöl sind jedoch vielseitig einsetzbar, vor allem in der chemischen Industrie, und stellen in dieser Hinsicht interessante Wertstoffe dar. Die bisher bekannten Verfahren weisen einen geringen Kaltgaswirkungsgrad, welcher bekannter Weise das Verhältnis des Energieinhaltes des gebildeten Produktgases zum Energieinhalt des jeweiligen flüssigen bzw. festen Energieträgers vor der Vergasung wiedergibt, auf.

15

Der Erfindung liegt daher die Aufgabe zugrunde, bei einem Verfahren der eingangs genannten Art auf energetisch günstige Weise die Ausbeute an Brenngas und/oder Synthesegas zu erhöhen.

- 20 Gelöst wird die gestellte Aufgabe erfindungsgemäß durch ein Verfahren mit folgenden nacheinander ablaufenden Schritten:
- a) Bilden einer Reaktionsmischung durch Vermischen des Abfalls bzw. der Abfälle mit zumindest einem basischen Hydrolysemittel oder zumindest einem in Wasser gelösten basischen Hydrolysemittel,
- 25 b) Transport der Reaktionsmischung durch einen im Gegenstromprinzip betriebenen, erwärmten Rohrreaktor mit einer Eingangsöffnung und einer Ausgangsöffnung, wobei die Reaktionsmischung von der Eingangsöffnung zur Ausgangsöffnung transportiert wird und dabei im Rohrreaktor derart erwärmt wird, dass aus der Reaktionsmischung ein Gasstrom, welcher Brenngas und/oder Synthesegas umfasst bzw. welcher Brenngas
- 30 und/oder Synthesegas ist, und eine nicht gasförmige Stofffraktion gebildet werden und
- c) Abzug des Gasstromes aus dem Rohrreaktor und Austrag der nicht gasförmigen Stofffraktion aus dem Rohrreaktor.

Beim erfindungsgemäßen Verfahren erfolgt eine Hydrolyse und eine thermische Behandlung der Abfälle in einem kontinuierlich betriebenen Rohrreaktor unter dem jeweils vorherrschenden Druck.

5

Dabei werden die Moleküle jener Ausgangsstoffe, welche Heteroatome enthalten, durch das basische Hydrolysemittel in kleinere Moleküle (Moleküle mit deutlich kleinerer molarer Masse) zerlegt. Polymere, deren Moleküle Heteroatome enthalten, werden also depolymerisiert. Dabei werden in den meisten Fällen organische Salze (Salze organischer Verbindungen), insbesondere Carboxylate (Salze der Carbonsäuren), und weitere organische Verbindungen, beispielsweise Alkohole, gebildet. Vorteilhafter Weise wird bei Molekülen, welche als Heteroatome Halogenatome aufweisen, die Bildung von unerwünschten Halogenverbindungen, wie beispielsweise gasförmigem Chlorwasserstoff oder organischen Halogenverbindungen, zumindest im Wesentlichen verhindert. Der abgezogene Gasstrom ist daher frei bzw. im Wesentlichen frei von derartigen Halogenverbindungen. Weitere Details zu den bei der Hydrolyse stattfindenden chemischen Reaktionen sind unter Abschnitt 2.1 ausgeführt.

Die aus der Hydrolyse hervorgehenden kleineren Moleküle werden bei niedrigeren Temperaturen (üblicherweise bereits unter 300°C) vor allem in Gase, welche Teil des Brenn- und/oder Synthesegases sind, und Alkohole zersetzt. Dadurch wird die Ausbeute an Brenn- und/oder Synthesegas erhöht und die Entstehung von bei Raumtemperatur kondensierbaren organischen Verbindungen und festen Nebenprodukten (z.B. Kohlenstoff) deutlich reduziert, sodass sich das Verfahren durch einen besonders hohen Kaltgaswirkungsgrad auszeichnet.

Die Alkohole verdampfen und/oder kondensieren im Rohrreaktor – je nach lokaler Temperatur und lokalem chemischen Gleichgewicht – und wirken als Lösungsmittel für die Reaktionsmischung, wodurch die Reaktionskinetik verbessert wird. Die Alkohole tragen somit zu einer Homogenisierung der Reaktionsmischung bei. Ggf. werden Alkohole teilweise aus dem Rohrreaktor ausgetragen. Dringen die Alkohole im Rohrreaktor in einen

entsprechend hohen Temperaturbereich vor, werden auch diese zu weiteren Gasen zersetzt, welche ebenfalls einen Bestandteil des Brenn- und/oder Synthesegases bilden.

- Die organischen Salze, insbesondere die Carboxylate, werden in Schritt a) ebenfalls zu
 5 Gasen zersetzt, welche ebenfalls Bestandteile des Brenn- und/oder Synthesegases bilden.

- Ausgangsstoffe, deren Moleküle keine Heteroatome aufweisen, werden nicht hydrolysiert. Zu diesen gehören insbesondere Polyolefine, welche ab etwa 400°C thermisch zersetzt werden. Dabei werden kurzkettige, gasförmige organische Verbindungen, insbesondere
 10 Alkane und Alkene, gebildet. Zu diesen kurzkettigen gasförmigen organischen Verbindungen gehören im Rohrreaktor rückkondensierende organische Verbindungen sowie im Rohrreaktor nicht rückkondensierende organische Verbindungen, zu welchen insbesondere Ethen, Propen und Butene gehören. Die rückkondensierenden organischen Verbindungen werden in einem „kälteren“ Bereich des Rohrreaktors wieder flüssig, tragen
 15 zur Verbesserung der Reaktionskinetik bei und werden – falls sie in „wärmere“ Bereiche des Rohrreaktors vordringen, weiter zersetzt, insbesondere ebenfalls zu nicht rückkondensierenden organischen Verbindungen. Die nicht rückkondensierenden organischen Verbindungen werden als solche als Teil des Gasstromes ausgetragen.
- 20 Der aus dem Rohrreaktor abgezogene Gasstrom umfasst somit Brenngas und/oder Synthesegas aus einer überschaubaren Gruppe von Gasen.

Nachfolgend wird auf bevorzugte Ausführungen des Verfahrens eingegangen.

- 25 Gemäß einer bevorzugten Ausführung erfolgt das Bilden der Reaktionsmischung gemäß Schritt a) im Rohrreaktor. Dadurch lässt sich eine kompaktere Bauform der das Verfahren ausführenden Vorrichtung erreichen.

- Gemäß einer alternativen bevorzugten Ausführung erfolgt das Bilden der
 30 Reaktionsmischung gemäß Schritt a) in einem Mischer. Dies ermöglicht die Bildung einer besonders homogenen Reaktionsmischung und ist – je nach Ausgangsstoff – vor allem für

die nachfolgende Hydrolyse vorteilhaft, wodurch besonders hohe Ausbeuten von Brenn- und/oder Synthesegas erzielt werden.

Bevorzugter Weise wird das Verfahren derart ausgeführt, dass sich bei laufendem

- 5 Verfahren in Schritt b) an der Eingangsöffnung des Rohrreaktors eine Temperatur von 130°C bis 250°C, insbesondere von 150°C bis 200°C, einstellt. Bei solchen Temperaturen an der Eingangsöffnung wird das Verfahren energetisch besonders günstig betrieben.

Gemäß einer weiteren bevorzugten Ausführung wird in Schritt a) als basisches

- 10 Hydrolysemittel ein Hydroxid oder ein Carbonat der ersten oder zweiten Hauptgruppe des Periodensystems oder eine Mischung von zumindest zwei dieser Hydroxide und/oder Carbonate verwendet,
wobei in Schritt a) als basisches Hydrolysemittel bevorzugt Kaliumhydroxid, Natriumhydroxid, Kaliumcarbonat oder Natriumcarbonat oder ein Gemisch aus zumindest
15 zwei dieser Hydroxide und/oder Carbonate verwendet wird.

Gemäß einer weiteren bevorzugten Ausführung wird das Verfahren derart ausgeführt, dass sich bei laufendem Verfahren in Schritt b) an der Ausgangsöffnung des Rohrreaktors eine Temperatur von zumindest 700°C, insbesondere von zumindest 800°C, sowie bevorzugt

- 20 von höchstens 1000°C einstellt. Das sich dadurch im Rohrreaktor einstellende Temperaturprofil sorgt für eine Vielzahl vorteilhafter chemischer Vorgänge in der Reaktionsmischung, wie sie für das Ausführungsbeispiel detailliert unter Abschnitt 1.6 beschrieben sind. Zu diesen chemischen Vorgängen gehören die bereits erwähnte Hydrolyse, eine an diese anschließende thermische Zersetzung und Dampfreformierung
25 sowie eine im Endstadium stattfindende Verbrennung und Vergasung. Dadurch werden die Ausbeute an Brenngas und/oder Synthesegas sowie der Kaltgaswirkungsgrad weiter gesteigert.

Bei einer Kombination der beiden zuvor genannten bevorzugten Ausführungen, wobei das erwähnte bevorzugte basische Hydrolysemittel eingesetzt wird, besteht eine vorteilhafte Variante darin,

30

- i) dass der Abfall eine oder mehrere Verbindung(en) aus der Gruppe Calciumcarbonat, Calciumhydroxid, Magnesiumoxid, Magnesiumhydroxid und Magnesiumcarbonat enthält und/oder
 - ii) dass dem Abfall in Schritt a) eine oder mehrere Verbindung(en) aus der Gruppe Calciumcarbonat, Calciumhydroxid, Magnesiumoxid, Magnesiumhydroxid und Magnesiumcarbonat zugesetzt wird bzw. werden,
- wobei bei Variante i) und Variante ii) die aus dem Rohrreaktor in Schritt c) ausgetragene nicht gasförmige Stofffraktion Calciumoxid und/oder Magnesiumoxid umfasst und zur Kaustifizierung mit Wasser vermischt wird, sodass Calciumcarbonat und/oder Magnesiumcarbonat und im Wasser gelöstes Kaliumhydroxid und/oder im Wasser gelöstes Natriumhydroxid gebildet werden.

Die nicht gasförmige Stofffraktion ist dabei – bedingt durch die erwähnten Temperaturen von zumindest 700°C – eine feste Stofffraktion. Die Kaustifizierung stellt eine besonders vorteilhafte Ergänzung dar, weil sie auf einfache Weise die „Rückgewinnung“ des Hydrolysemittels bzw. die Herstellung eines für das Verfahren geeigneten Hydrolysemittels aus den entsprechenden, beim Verfahren anfallenden Verbindungen gestattet. Es fallen daher kaum Nebenprodukte an.

Bei der letztgenannten vorteilhaften Variante ist es bevorzugt, wenn in Schritt a) dem Abfall von der Kaustifizierung stammendes Calciumcarbonat und/oder Magnesiumcarbonat und/oder von der Kaustifizierung stammendes, im Wasser gelöstes Kaliumhydroxid und/oder im Wasser gelöstes Natriumhydroxid zugesetzt wird bzw. werden.

Eine weitere bevorzugte Ausführung ist, dadurch gekennzeichnet, dass der Rohrreaktor vor dem erstmaligen Transport der Reaktionsmischung gemäß Schritt b) derart vorgewärmt wird, dass die Temperatur an der Ausgangsöffnung 800°C bis 900°C beträgt.

Eine weitere bevorzugte Ausführung ist dadurch gekennzeichnet, dass an der Ausgangsöffnung des Rohrreaktors ein Brenner vorgesehen ist, mittels welchem unter Luft- und/oder Sauerstoffzufuhr in Schritt b) als Teil der nicht gasförmigen Stofffraktion anfallender Kohlenstoff entzündet und verbrannt wird, wobei der Rohrreaktor vorzugsweise

vor dem erstmaligen Transport der Reaktionsmischung gemäß Schritt b) mit dem Brenner erwärmt wird. In der Folge wird über das Boudouard-Gleichgewicht die Bildung von Kohlenstoffmonoxid (Bestandteil von Synthesegas) begünstigt. Die in Schritt c) ausgetragene nicht gasförmige Stofffraktion ist daher vorteilhafterweise frei bzw. nahezu
 5 frei von Kohlenstoff. Dies ist insbesondere auch für die bevorzugt vorgesehene Kaustifizierung günstig.

Bei der letztgenannten bevorzugten Ausführung besteht eine vorteilhafte Variante darin, dass der Brenner nach Entzünden des Kohlenstoffs abgestellt wird und unter fortlaufender
 10 Luft- und/oder Sauerstoffzufuhr, welche insbesondere über den Brenner erfolgt, der anfallende Kohlenstoff verbrannt wird. Dies sorgt für eine autotherme Betriebsweise des Rohrreaktors, welche energetisch besonders günstig ist. Das Abstellen des Brenners erfolgt dabei insbesondere durch Kappen der Brennstoffzufuhr.

15 Eine weitere bevorzugte Ausführung besteht darin, dass das Hydrolysemittel in Schritt a) in der für eine vollständige Hydrolysereaktion stöchiometrisch erforderlicheren Menge oder im Überschuss zugegeben wird, wobei der Überschuss vorzugsweise bis zu 120% der stöchiometrisch erforderlichen Menge beträgt. Dies begünstigt eine hohe Ausbeute an Brenngas und/oder Synthesegas.

20 Außerdem ist es vorteilhaft, wenn in Schritt b) die Verweilzeit der Reaktionsmischung im Rohrreaktor 15 Minuten bis 180 Minuten, besonders bevorzugt 30 Minuten bis 120 Minuten, beträgt. Eine solche Verweilzeit ist für die Bildung von Brenn- und/oder Synthesegas von Vorteil.

25 Bevorzugter Weise ist der Rohrreaktor ein Drehrohrföfen.

Eine weitere bevorzugte Ausführung ist, dadurch gekennzeichnet,

- dass die eingesetzten als Abfall angefallenen Kunststoffe ausgewählt sind aus der
 30 Gruppe Polyethylen (PE-LD/PE-LLD und PE-HD), Polypropylen (PP), Polyvinylchlorid (PVC) und Polystyrol (PS), Polyethylenterephthalat (PET), Polyamide (PA), Polycarbonate (PC), Polystyrol (PS), Polyisobutylen (PIB), Polytetrafluorethylen

(PTFE), Polyvinylacetat, Polyvinylalkohol, Polyvinylether, Poly(metha)acrylsäure, Polyacrylsäureester, Polymethylmethacrylat (PMMA), Polyacrylnitril (PAN), Polyacrylamid, Polyoxymethylene (POM), Polyurethane (PUR) und weiterer Polyolefine,

- 5 - wobei die als Abfall angefallenen Kunststoffe insbesondere Hohlkörper, wie Flaschen, besonders bevorzugt PET-Flaschen, oder Kanister, Folien, Platten, Styropor, Schaumstoffe und sonstige Kunststoffverpackungen oder Kunststoffbehälter sind.

10 Besonders bevorzugt ist es, wenn der eingesetzte Abfall aus PET-Flakes gebildet ist oder solche enthält.

Eine weitere bevorzugte Ausführung ist dadurch gekennzeichnet,

- 15 - dass die eingesetzten als Abfall angefallenen natürlichen Biopolymere ausgewählt sind aus der Gruppe Fettsäuren, Cellulose, Proteine, Peptide, Polysaccharide, Lipide, Polyhydroxyalkanoate, Cutin, Subergin und Lignin,
- wobei die als Abfall angefallenen natürlichen Biopolymere insbesondere von Lebensmittelresten, Papierabfall, Klärschlamm, Schlachtabfall, Gülle oder von Tierkot stammen.

20 Eine weitere bevorzugte Ausführung ist dadurch gekennzeichnet, dass die eingesetzten als Abfall angefallenen Monosaccharide von Lebensmittelresten, beispielsweise von nicht vollständig geleerten Fruchtsaftpackungen oder von Obstabfall, stammen.

25 Eine weitere bevorzugte Ausführung ist dadurch gekennzeichnet, dass der eingesetzte Abfall feste Bestandteile umfasst oder von solchen gebildet ist, wobei die festen Bestandteile einen Siebdurchmesser von höchstens 20,0 mm, insbesondere von höchstens 15,0 mm, besonders bevorzugt von höchstens 10,0 mm, aufweisen.

30 Weitere Merkmale, Vorteile und Einzelheiten der Erfindung werden nun anhand der Zeichnung, die schematisch ein Ausführungsbeispiel der Erfindung zeigt, näher beschrieben. Dabei zeigen

Fig. 1 ein schematisches Fließbild eines Verfahrens und

Fig. 2 ein zum Verfahren gehörendes Reaktionsschema.

- 5 Die Erfindung befasst sich mit einem Verfahren zur Herstellung von Brenngas und/oder Synthesegas aus als Abfall angefallenen Kunststoffen, Biopolymeren oder Monosacchariden bzw. aus einer beliebigen Kombination dieser Abfälle.

1. Ausführungsbeispiel des Verfahrens

- 10 In der nachfolgenden Beschreibung werden für die Kunststoffe Polyethylenterephthalat, Polyethylen sowie Polypropylen die bekannten Kurzzeichen gemäß der entsprechenden Norm verwendet. Somit ist Polyethylenterephthalat durch PET, Polyethylen durch PE und Polypropylen durch PP abgekürzt.

15 *1.1 Ausgangsstoff des Verfahrens*

- Beim Ausführungsbeispiel erfolgt die Herstellung von Brenn- und Synthesegas aus einem als Schüttgut vorliegenden Kunststoffgemisch, welches hauptsächlich aus sogenannten „PET-Flakes“ sowie aus geringen Mengen PE- und/oder PP-Partikeln besteht. Dieses Kunststoffgemisch wurde aus einem hauptsächlich aus leeren PET-Einwegflaschen
20 gebildeten Kunststoffabfall erhalten. Die PET-Einwegflaschen stammen aus Wertstoffsammelcontainern, in welchen sich neben PET-Einwegflaschen weitere Kunststoffabfälle, beispielsweise Kunststoffkanister aus PE und dergleichen, befinden können, sodass die PET-Einwegflaschen meist gemischt mit anderen Kunststoffen anfallen.
- 25 PET-Einwegflaschen weisen bekannter Weise einen Flaschenkörper aus PET sowie einen Schraubverschluss aus PE oder PP auf und können mit Etiketten aus Papier oder Kunststoff, insbesondere aus PP, versehen sein. Die den PET-Einwegflaschen zugrundeliegenden Kunststoffe (PET, PE, PP) können Füllstoffe enthalten, welche insbesondere zur Verbesserung mechanischer Eigenschaften, zum Strecken sowie zum
30 Färben zugesetzt sind. Zu diesen Füllstoffen gehören vor allem Calciumoxid (CaO), Calciumcarbonat (CaCO₃), Calciumhydroxid (Ca(OH)₂), Magnesiumoxid (MgO),

Magnesiumhydroxid ($\text{Mg}(\text{OH})_2$), Magnesiumcarbonat (MgCO_3), Dolomitstein ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$), Holzmehl und Steinmehl.

5 Beim Ausführungsbeispiel wird davon ausgegangen, dass die den PET-Einwegflaschen sowie den etwaigen weiteren Kunststoffabfällen zugrundeliegenden Materialien als Füllstoffe zumindest Calciumoxid (CaO) und/oder Calciumcarbonat (CaCO_3) und/oder Calciumhydroxid ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) enthalten.

10 Der die PET-Einwegflaschen umfassende Kunststoffabfall wird zerkleinert (geschreddert), sodass ein Gemisch aus PET-Bruchstücken („PET-Flakes“), PE- und/oder PP-Partikeln, von Etiketten stammenden Papierpartikeln und von sonstigem Kunststoffabfall stammenden Kunststoffpartikeln erhalten wird. Mittels eines Sink-/Schwebeverfahrens werden die PET-Flakes aus dem Gemisch abgetrennt, wobei die erhaltene Suspension Wasser, PET-Flakes sowie weiterhin geringe Mengen PE- und/oder PP-Partikeln enthält.

15 Die PET-Flakes werden getrocknet und die Papierpartikel werden ausgeblasen, sodass das den Ausgangsstoff bildende Kunststoffgemisch aus PET-Flakes und geringe Mengen PE- und/oder PP-Partikeln erhalten wird.

1.2 Grundsätzliche Anmerkungen zum Verfahren

20 Wie Fig. 1 zeigt, wird das Kunststoffgemisch (in Fig. 1 PET/PE/PP) in einen Mischer 1, beispielsweise einen Schneckenmischer, eingebracht. Ferner wird in den Mischer 1 in Wasser gelöstes Kaliumhydroxid (in Fig. 1 KOH, nachfolgend als Kaliumhydroxidlösung bezeichnet) sowie bei Bedarf, wie noch erläutert wird (siehe 1.4), Calciumcarbonat (in Fig. 1 CaCO_3) und/oder Calciumoxid (in Fig. 1 CaO) und/oder Calciumhydroxid (in Fig. 1 $\text{Ca}(\text{OH})_2$) eingebracht. Im Mischer 1 liegt vorzugsweise die jeweilige

25 Umgebungstemperatur, welche insbesondere 15°C und 35°C beträgt, vor. Der Mischer 1 wird daher bevorzugt in keiner Weise temperiert. Im Mischer 1 wird eine förderbare Reaktionsmischung gebildet, die in einen erwärmten Drehrohrofen 2 aufgegeben wird, in welchem – wie noch erläutert wird (siehe 1.3 und 1.6.1) - unter anderem eine alkalische

30 Hydrolyse der PET-Moleküle der PET-Flakes mit Kaliumhydroxid stattfindet.

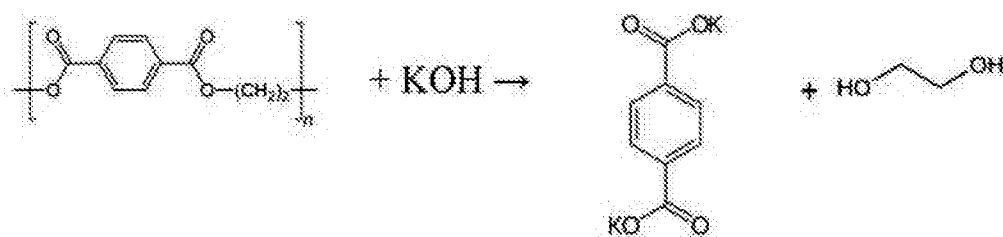
Fig. 2 zeigt ein Reaktionsschema, welches im Zuge des Verfahrens auftretende Calcium- und Kaliumverbindungen zeigt. Das Reaktionsschema gibt die zugehörigen, stattfindenden chemischen Reaktionen, auf welche noch detailliert eingegangen wird (siehe 1.6 und 1.7), nicht vollständig wieder. In der nachfolgenden Beschreibung wird mehrfach auf das

5 Reaktionsschema verwiesen.

1.3 Hydrolyse

Für eine vollständige alkalische Hydrolyse der PET-Moleküle ist in der Reaktionsmischung eine entsprechende Menge an Kaliumhydroxid erforderlich. Zur Abschätzung der für die
10 vollständige alkalische Hydrolyse erforderlichen Menge an Kaliumhydroxid wird die bei der alkalischen Hydrolyse von PET stattfindende Reaktion (Reaktionsgleichung 1) betrachtet. Die PE- und/oder PP-Partikeln sind an der Hydrolyse nicht beteiligt.

Reaktionsgleichung 1 (in Fig. 2 RG1):



15

Kaliumhydroxid wird als Kaliumhydroxidlösung entweder in stöchiometrisch erforderlicher Menge (Menge, die für die vollständige Hydrolyse erforderlich ist) oder im Überschuss zugegeben, wobei der Überschuss vorzugsweise bis zu 120% der
20 stöchiometrisch erforderlichen Menge beträgt. Da die Kaliumhydroxidlösung neben Kaliumhydroxid noch Wasser enthält, ist von dieser – gegenüber der erforderlichen Menge an reinem Kaliumhydroxid - eine entsprechend größere Menge zuzugeben. Die Kaliumhydroxidlösung ist bevorzugt eine gesättigte Kaliumhydroxidlösung oder enthält zumindest 90% der bei 20°C in Wasser maximal löslichen Menge an Kaliumhydroxid.

25

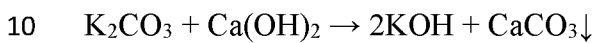
Die PET zugrundeliegende Wiederholeinheit $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}_4$ weist eine molare Masse von 192,17 g/mol und Kaliumhydroxid (KOH) weist eine molare Masse von 56,11 g/mol auf. Gemäß dem stöchiometrischen Verhältnis der Reaktionsgleichung 1 beträgt die stöchiometrisch

erforderliche Menge an Kaliumhydroxid zirka 0,6 Gramm pro Gramm PET (Berechnung: $(56,11 \cdot 2) / 192,17 \approx 0,58 \approx 0,60$).

1.4 Kaustifizierung (chemische Grundlagen)

- 5 Die für die alkalische Hydrolyse eingesetzte Kaliumhydroxidlösung wird mittels der als „Kaustifizierung“ bekannten chemischen Reaktion aus Kaliumcarbonat (K_2CO_3) und Calciumhydroxid ($Ca(OH)_2$) erzeugt (Reaktionsgleichung 2).

Reaktionsgleichung 2 (in Fig. 2: RG2):



- Wie durch die zwei miteinander gekoppelten Kreisläufe in Fig. 2 angedeutet ist, werden die an der Kaustifizierung beteiligten Verbindungen (Kaliumcarbonat (K_2CO_3) und Calciumhydroxid ($Ca(OH)_2$) im Zuge des Verfahrens gebildet, wobei Calcium und Kalium „im Kreis geführt“ werden. Dabei treten verschiedene Calciumverbindungen und verschiedene Kaliumverbindungen auf. Damit eine für die Kaustifizierung ausreichende Menge Calciumhydroxid ($Ca(OH)_2$) vorhanden ist, ist in der aus dem Mischer 1 (Fig. 1) austretenden Reaktionsmischung eine an die dieser enthaltene Menge an Kaliumhydroxid angepasste Menge Calciumcarbonat ($CaCO_3$) und/oder Calciumoxid (CaO) und/oder Calciumhydroxid ($Ca(OH)_2$) zur Verfügung zu stellen. Wie noch erläutert wird (siehe 1.6), wird sowohl durch Calciumcarbonat ($CaCO_3$) als auch durch Calciumoxid (CaO) und Calciumhydroxid ($Ca(OH)_2$) das für die Kaustifizierung erforderliche Calciumhydroxid ($Ca(OH)_2$) bereitgestellt.

25 1.5 Bildung einer Reaktionsmischung

- Das in den Mischer 1 eingebrachte Kunststoffgemisch (in Fig. 1 PET/PP/PE) kann als Füllstoff(e) bereits eine derart große Menge Calciumverbindungen ($CaCO_3$, CaO , $Ca(OH)_2$) enthalten, dass diese die für die Kaustifizierung erforderliche Menge an Calciumhydroxid ($Ca(OH)_2$) bereitstellen. In diesem Fall ist es nicht erforderlich, zusätzlich Calciumverbindungen in den Mischer 1 einzubringen. Ist die im Kunststoffgemisch enthaltene Menge der genannten Calciumverbindung(en) in dieser Hinsicht nicht ausreichend, wird eine oder werden mehrere dieser Calciumverbindungen, insbesondere als

Pulver, zusätzlich in den Mischer 1 eingebracht. Dabei wird bevorzugt von der Kaustifizierung stammendes Calciumcarbonat (CaCO_3) bzw. bei der Kaustifizierung nicht verbrauchtes, überschüssiges Calciumhydroxid (Ca(OH)_2) verwendet (Fig. 2: RG2, vergl. Reaktionsgleichung 2 oben).

5

Zum erstmaligen Anfahren des Verfahrens kann von einer oder mehreren anderen Quelle(n) stammendes, zusätzliches Calciumcarbonat (CaCO_3) und/oder Calciumoxid (CaO) und/oder Calciumhydroxid (Ca(OH)_2) in den Mischer 1 eingebracht werden (Fig. 1: bei Bedarf CaO / CaCO_3 / Ca(OH)_2 , Fig. 2: Pfeil P_1). Ferner kann zum erstmaligen Anfahren des Verfahrens von einer oder mehreren anderen Quelle(n) stammendes Kaliumhydroxid, insbesondere als Kaliumhydroxidlösung, in den Mischer 1 eingebracht werden.

10

Zusätzlich eingebrachtes Calciumcarbonat (CaCO_3) ist in der Kaliumhydroxidlösung praktisch unlöslich und liegt daher nahezu komplett als Feststoff vor. Zusätzlich eingebrachtes Calciumoxid (CaO) wird in der Kaliumhydroxidlösung in Calciumhydroxid (Ca(OH)_2) umgewandelt, wobei dieses in der Kaliumhydroxidlösung ebenfalls schlecht löslich ist und daher zumindest größtenteils pulverförmig ausfällt. Zusätzlich eingebrachtes Calciumhydroxid (Ca(OH)_2) liegt daher zumindest größtenteils pulverförmig vor.

15

Im Mischer 1 wird eine förderbare Reaktionsmischung (Suspension) aus Wasser, gelöstem Kaliumhydroxid, PET-Flakes, PE- und/oder PP-Partikeln und - je nach Füllstoff und Zusatz - Calciumcarbonat (CaCO_3) und/oder Calciumhydroxid (Ca(OH)_2) gebildet. Die Reaktionsmischung wird aus dem Mischer 1 in den bereits erwähnten Drehrohren 2 geleitet.

20

1.6 Drehrohren 2 (Aufbau des Drehrohrens 2 und Vorgänge im Drehrohren 2)

Der Drehrohren 2 ist insbesondere in bekannter Weise ausgeführt, weist zumindest eine, insbesondere genau eine, Eingangsöffnung 3, zumindest eine, insbesondere genaue eine, Ausgangsöffnung 4, einen im Bereich der Ausgangsöffnung 4 befindlichen Brenner zur Beheizung (nicht gezeigt), insbesondere einen Gasbrenner oder einen Ölbrenner, sowie in seinem Inneren befindliche Mahlkörper 5 auf und ist in ebenfalls bekannter Weise um eine Rotationsachse a_1 drehbar. Bevor die Reaktionsmischung erstmalig in den Drehrohren 2

30

aufgegeben wird, wird der Drehrohrofen 2 angefahren. Dabei wird der Drehrohrofen 2 derart mit dem Brenner vorgewärmt, dass sich an der Ausgangsöffnung 4 eine Temperatur von insbesondere 800°C bis 900°C einstellt.

- 5 Nach dem Anfahren wird der Drehrohrofen 2 autotherm (genauere Erläuterungen siehe unter Abschnitt 1.6.3), kontinuierlich, unter dem jeweils vorherrschenden Druck sowie nach dem Gegenstromprinzip betrieben, sodass sich aus der Reaktionsmischung zwei getrennte Phasen – nämlich eine gasförmige Phase aus den sich bildenden Gasen (nachfolgend als Gasstrom bezeichnet) und eine die verbleibende Reaktionsmischung
- 10 darstellende Phase aus den flüssigen und/oder festen Bestandteilen (nachfolgend auch als nicht gasförmige Stofffraktion bezeichnet) – bilden und zwischen diesen getrennten Phasen eine direkt Übertragung von Wärme stattfindet. Die Rotationsachse a_1 des Drehrohrofens 2 ist gegenüber der Horizontalen derart geneigt (nicht gezeigt), dass der Transport der nicht gasförmigen Stofffraktion von der Eingangsöffnung 3 zur Ausgangsöffnung 4
- 15 (Transportrichtung gemäß Pfeil T_1) und der Transport des Gasstromes in Richtung Eingangsöffnung 3 erfolgt (Transportrichtung gemäß Pfeil T_2). Über die Ausgangsöffnung 4 wird Luft zugeführt.

- Die aus dem Mischer 1 stammende Reaktionsmischung wird über die Eingangsöffnung 3 in
- 20 den bereits vorgewärmten Drehrohrofen 2 gleitet. Der kontinuierliche Betrieb des Drehrohrofens 2 erfolgt derart, dass sich an der Eingangsöffnung 3 eine Temperatur von 130°C bis 250°C, insbesondere von 150°C bis 200°C, einstellt. Zwischen der Eingangsöffnung 3 und der Ausgangsöffnung 4 stellt sich im Betrieb des Drehrohrofens 2 automatisch ein Temperaturprofil ein, wobei die Temperatur von der Eingangsöffnung 3
- 25 zur Ausgangsöffnung 4 ansteigt und sich an der Ausgangsöffnung 4 eine Temperatur von insbesondere 800°C bis 900°C einstellt. Wie noch genauer erläutert wird, finden bei diesen Temperaturen Verbrennungs- und Oxidationsvorgänge statt (siehe Abschnitt 1.6.3). Mit einer in an sich bekannter Weise spektroskopischen Überwachung durch ein im Bereich der Ausgangsöffnung 4 befindliches Schauglas kann auf einfache Weise sichergestellt werden,
- 30 dass die Verbrennungs- und Oxidationsvorgänge stattfinden und daher die erwähnte Temperatur von 800°C bis 900°C vorherrscht. Während des Betriebes kann die Temperatur

an der Eingangsöffnung 3 mittels der über die Ausgangsöffnung 4 zugeführten Luftmenge erforderlichenfalls geregelt werden.

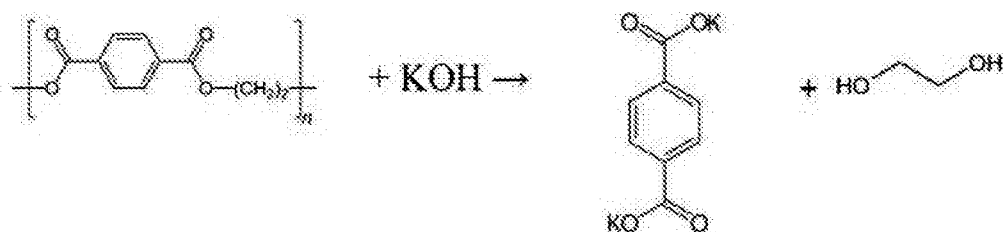
Der Drehrohrofen 2 wird von der Reaktionsmischung (nicht gasförmige Stofffraktion)

- 5 kontinuierlich durchströmt, sodass diese dem erwähnten Temperaturprofil ausgesetzt und somit mit fortschreitender Bewegung durch den Drehrohrofen 2 in Richtung Ausgangsöffnung 4 immer stärker erwärmt wird. In der Reaktionsmischung finden in Abhängigkeit der jeweils vorherrschenden Temperatur verschiedene Vorgänge, insbesondere verschiedene chemische Reaktionen, statt. Zur Erläuterung dieser Vorgänge wird der Drehrohrofen 2 formal in eine Trocknungs- und Hydrolysezone Z_1 , eine 10 Reformierungs- und Thermolysezone Z_2 und eine Verbrennungs- und Vergasungszone Z_3 unterteilt. Ausgehend von der Eingangsöffnung 3 durchläuft die Reaktionsmischung als erstes die Trocknungs- und Hydrolysezone Z_1 , nachfolgend die Reformierungs- und Thermolysezone Z_2 und als letztes die Verbrennungs- und Vergasungszone Z_3 . Die genaue 15 Lage und Erstreckung der Zonen stellt sich im kontinuierlichen Betrieb des Drehrohrofens 2 von selbst ein, wobei die benachbarten Zonen abschnittsweise überlagert sind. Da der Drehrohrofen 2 kontinuierlich betrieben wird, finden die erwähnten Vorgänge parallel (gleichzeitig) bzw. teilweise parallel (gleichzeitig) statt.

20 1.6.1 Trocknungs- und Hydrolysezone Z_1

Die Trocknungs- und Hydrolysezone Z_1 erstreckt sich über einen Temperaturbereich von 130°C bis 300°C. In der Trocknungs- und Hydrolysezone Z_1 findet die bereits erwähnte alkalische Hydrolyse gemäß der Reaktionsgleichung 1 statt.

- 25 Reaktionsgleichung 1 (in Fig. 2: RG1):



Die PET-Moleküle der PET-Flakes werden mit dem Kaliumhydroxid der Kaliumhydroxidlösung alkalisch hydrolysiert. Dabei werden die PET-Moleküle depolymerisiert, also in Moleküle mit kleinerer molarer Masse „zerlegt“, wobei ein organisches Kaliumsalz (in Fig. 2: org. K-Salz), nämlich Kaliumthepththalat, und ein

5 Alkohol, nämlich Ethylenglycol (Ethan-1,2-diol), gebildet werden. Ferner wird Wasserdampf gebildet, welcher vom mit der Kaliumhydroxidlösung mitgelieferten Wasser stammt. Der Ethylenglycol liegt teilweise gasförmig (Siedetemperatur 197°C) vor und wird gemeinsam mit dem gebildeten Wasserdampf als Teil des Gasstromes aus dem

10 Drehrohrfen 2 abgezogen. Der abgezogene Ethylenglycol bildet ein Produkt des Verfahrens. Ein Teil des Ethylenglycols verbleibt in flüssiger Form in der Reaktionsmischung und wirkt als Lösungsmittel für PET, wodurch die Reaktionsmischung zusätzlich homogenisiert und die Kinetik der Hydrolysereaktion verbessert werden.

Das ebenfalls vorhandene PE und PP schmilzt (Anm.: Schmelzpunkt von PP beträgt ca.

15 160°C, Schmelzpunkt von PE beträgt – je nach PE-Typ - zirka 45°C bis 145°C) und vermischt sich mit dem gebildeten Ethylenglycol und mit aus der Reformierungs- und Thermolysezone Z₂ stammenden, in der Trocknungs- und Hydrolysezone Z₁ rückkondensierenden organischen Verbindungen. Calciumcarbonat (CaCO₃) und/oder Calciumhydroxid (Ca(OH)₂) bleiben unverändert. Die Reaktionsmischung liegt am Ende

20 der Trocknungs- und Hydrolysezone Z₁ als zähflüssige Masse vor.

Die von der Trocknungs- und Hydrolysezone Z₁ in die Reformierungs- und Thermolysezone Z₂ weitertransportierte Reaktionsmischung (nicht gasförmige Stofffraktion) umfasst daher Ethylenglycol, PE, PP, das organische Kaliumsalz

25 (Kaliumthepththalat), die rückkondensierenden organischen Verbindungen sowie - je nach Zusatz, wie erwähnt – Calciumcarbonat (CaCO₃) und/oder Calciumhydroxid (Ca(OH)₂).

1.6.2 Reformierungs- und Thermolysezone Z₂

Die Reformierungs- und Thermolysezone Z₂ erstreckt sich über einen Temperaturbereich

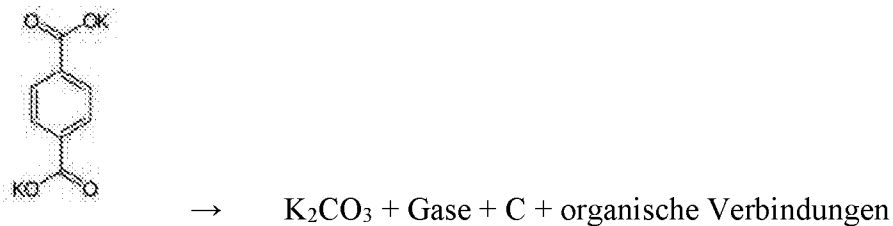
30 von 300°C bis 600°C.

- PE und PP werden beginnend ab ca. 400°C thermisch zersetzt (depolymerisiert, „thermisches Cracken“), wobei kurzkettige, gasförmige organische Verbindungen, insbesondere Alkane und Alkene, gebildet werden. Diese kurzkettigen gasförmigen organischen Verbindungen weisen derart verschiedene Siedepunkte auf, dass sie in der
- 5 Trocknungs- und Hydrolysezone Z₁ rückkondensierbare organische Verbindungen sowie in der Trocknungs- und Hydrolysezone Z₁ nicht rückkondensierende, daher in dieser weiterhin gasförmige, organische Verbindungen, zu welchen insbesondere Ethen, Propen und Butene gehören, umfassen.
- 10 Die rückkondensierbaren organischen Verbindungen kondensieren zumindest großteils in der Trocknungs- und Hydrolysezone Z₁ (entspricht den unter Abschnitt 1.6.1 erwähnten rückkondensierenden organischen Verbindungen). Ferner können kleine Mengen der rückkondensierbaren organischen Verbindungen als Teil des Gasstromes ausgetragen werden. In der Reformierungs- und Thermolysezone Z₂ gebildete, in der Trocknungs- und
- 15 Hydrolysezone Z₁ rückkondensierende organische Verbindungen dringen erneut in die Reformierungs- und Thermolysezone Z₂ vor und werden in dieser insbesondere zu weiteren kurzkettigen, organischen Verbindungen zersetzt, sodass nach und nach die erwähnten, in der Trocknungs- und Hydrolysezone Z₁ nicht rückkondensierenden, organischen Verbindungen gebildet werden.
- 20 Die nicht rückkondensierenden organischen Verbindungen werden als solche als Teil des Gasstromes aus dem Drehrohrofen 2 ausgetragen oder unterliegen im Drehrohrofen 2 einer Dampfreformierung, auf welche noch eingegangen wird.
- 25 Ethylenglycol wird ebenfalls thermisch zersetzt, wobei Gase, insbesondere Wasserstoff (H₂), Kohlenstoffmonoxid (CO), Ethen und Ketone, gebildet werden und diese Gase als Teil des Gasstromes ausgetragen werden oder ebenfalls einer Dampfreformierung unterliegen.
- 30 Das organische Kaliumsalz (Kaliumthephthalat) wird ab zirka 500°C in Kaliumcarbonat (K₂CO₃), in Gase, beispielsweise Wasserstoff, Kohlenstoffmonoxid und gasförmige organische Verbindungen, sowie in amorphen Kohlenstoff (C) zerlegt (Reaktionsgleichung

3), wobei aus dem organischen Kaliumsalz noch diverse nicht ohne weiters definierbare, hochsiedende organische Verbindungen gebildet werden können. Die Gase werden als Teil des Gasstromes aus dem Drehrohrföfen 2 ausgetragen oder unterliegen ebenfalls einer Dampfreformierung.

5

Reaktionsgleichung 3 (Fig. 2: RG 3):



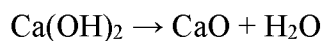
Bei der bereits erwähnten in der Reformierungs- und Thermolysezone Z_2 stattfindenden Dampfreformierung werden insbesondere Anteile der jeweils gebildeten gasförmigen organischen Verbindungen mit vorhandenem Wasserdampf zu Synthesegas (= Kohlenstoffmonoxid (CO) und Wasserstoff (H_2)) umgesetzt. Das Synthesegas wird mit dem Gasstrom ausgetragen und bildet somit ein weiteres Produkt des Verfahrens.

15 Calciumcarbonat (CaCO_3) bleibt unverändert erhalten.

Calciumhydroxid ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) wird ab einer Temperatur von zirka 580°C zersetzt (Reaktionsgleichung 4). Der sich dabei bildende Wasserdampf wird aus dem Drehrohrföfen 2 ausgetragen und/oder nimmt ebenfalls an der Dampfreformierung teil.

20

Reaktionsgleichung 4 (Fig. 2: RG4):



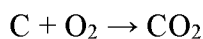
Die von der Reformierungs- und Thermolysezone Z_2 in die Verbrennungs- und Vergasungszone Z_3 weitertransportierte Reaktionsmischung (nicht gasförmige Stofffraktion) umfasst daher Kaliumcarbonat (K_2CO_3), amorphen Kohlenstoff (C), je nach Zusatz - wie erwähnt - Calciumcarbonat (CaCO_3) und/oder Calciumoxid (CaO) sowie etwaige hochsiedende organische Verbindungen.

25

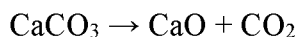
1.6.3 Verbrennungs- und Vergasungszone

Die Verbrennungs- und Vergasungszone Z₃ erstreckt sich über einen Temperaturbereich von 600°C bis 900°C. Insbesondere wird die Temperatur durch die Luftzufuhr derart geregelt, dass das Kaliumcarbonat (K₂CO₃) in der Verbrennungs- und Vergasungszone Z₃ in fester Form vorliegt (Anm.: Der Schmelzpunkt von Kaliumcarbonat liegt bei ca. 891°C). In der Verbrennungs- und Vergasungszone Z₄ bleibt das Kaliumcarbonat (K₂CO₃) insbesondere unverändert, der amorphe Kohlenstoff (C) wird mit Sauerstoff, welcher von der über die Ausgangsöffnung 3 zugeführten Luft stammt, verbrannt (Reaktionsgleichung 5), etwaige hochsiedende organische Verbindungen verbrennen und Calciumcarbonat (CaCO₃) wird ab zirka 800°C in Calciumoxid (CaO) und Kohlenstoffdioxid (CO₂) gespalten (Reaktionsgleichung 6, Fig. 2: RG 6). Ferner stellt sich das bekannte Boudouard-Gleichgewicht zwischen Kohlenstoffdioxid (CO₂), Kohlenstoffmonoxid (CO) und glühendem Kohlenstoff (C) ein (Reaktionsgleichung 7). Wie ebenfalls bekannt, sind bei zirka 680°C Kohlenstoffmonoxid (CO) und Kohlenstoffdioxid (CO₂) etwa zu gleichen Teilen vorhanden.

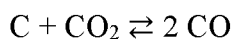
Reaktionsgleichung 5:



Reaktionsgleichung 6 (Fig. 2: RG 6):



Reaktionsgleichung 7:



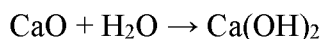
Die für die Verbrennungsreaktion gemäß Reaktionsgleichung 5 erforderliche initiale Zündung des Kohlenstoffes erfolgt mittels des bereits erwähnten Brenners. Nach Entzünden des Kohlenstoffes wird der Brenner abgestellt, insbesondere durch Kappen der Brennstoffzufuhr. Unter fortlaufender Luft- und/oder Sauerstoffzufuhr wird der Kohlenstoff verbrannt. Diese Verbrennungsreaktion ist exotherm und liefert die für die bereits erläuterten Vorgänge im Drehrohrofen 2 erforderliche Wärme, sodass nach Zünden des Kohlenstoffes eine autotherme Betriebsweise sichergestellt ist.

Kohlenstoffdioxid (CO₂) und/oder Kohlenstoffmonoxid (CO) werden bzw. wird als Teil des Gasstromes aus dem Drehrohrofens 2 ausgetragen. Etwaig bereits als Calciumoxid (CaO) in die Verbrennungs- und Vergasungszone Z₄ eingebrachtes Calciumoxid (CaO) sowie in der Verbrennungs- und Vergasungszone Z₄ gebildetes Calciumoxid (CaO) bleiben als Calciumoxid (CaO) erhalten.

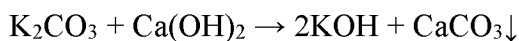
1.7 Kaustifizierung (Verfahrensvorgänge)

Am Ende des Drehrohrofens 2, also am Ende der Verbrennungs- und Vergasungszone Z₃, ist die verbleibende Reaktionsmischung (nicht gasförmige Stofffraktion) eine pulverförmige, feste Stofffraktion aus Kaliumcarbonat (K₂CO₃) und Calciumoxid (CaO), welche aus dem Drehrohrofens 2 über die Ausgangsöffnung 4 herausgefördert und über ein zumindest im Wesentlichen luftdicht an die Ausgangsöffnung 4 angeschlossenes Transportrohr 8 in ein mit Wasser befülltes, zur Umgebung an seiner Oberseite geöffnetes Gefäß 6 transportiert wird. Das Transportrohr 8 taucht mit einem Ende in das Wasser ein, sodass dieses Ende unter Wasser liegt, wodurch eine „Abdichtung“ des Drehrohrofens 2 erreicht wird. Zum Gefäß 6 führt ein Wasserzulauf (in Fig. 1 H₂O), sodass in dieses jederzeit Wasser nachgefüllt werden kann. Im Gefäß 6 reagiert das Calciumoxid (CaO) mit dem Wasser (H₂O) zu Calciumhydroxid (Ca(OH)₂) (Reaktionsgleichung 8, Fig. 2: RG8). Das gebildete Calciumhydroxid (Ca(OH)₂) reagiert mit dem Kaliumcarbonat (K₂CO₃) weiter zu festem Calciumcarbonat (CaCO₃) und Kaliumhydroxid (KOH), welches mit dem Wasser eine Kaliumhydroxidlösung (KOH) bildet (Reaktionsgleichung 2, Fig. 2: RG2). Da Calciumhydroxid (Ca(OH)₂) in Wasser deutlich besser löslich ist als Calciumcarbonat (CaCO₃), erfolgt eine nahezu vollständige Fällungsreaktion, Calciumcarbonat (CaCO₃) fällt also aus.

Reaktionsgleichung 8:



Reaktionsgleichung 2:



Im Gefäß 6 wird daher ein Gemisch aus Kaliumhydroxidlösung (KOH), festem Calciumcarbonat (CaCO_3) und – je nach vorhandener Menge an Calciumhydroxid (Ca(OH)_2) und an Kaliumcarbonat (K_2CO_3) – Calciumhydroxid (Ca(OH)_2) bzw. Kaliumcarbonat (K_2CO_3) erhalten. Gemäß Reaktionsgleichung 2 nicht umgesetztes, überschüssiges Calciumhydroxid (Ca(OH)_2) bleibt als festes Calciumhydroxid (Ca(OH)_2) erhalten. Gemäß Reaktionsgleichung 2 nicht umgesetztes, überschüssiges Kaliumcarbonat (K_2CO_3) liegt gemeinsam mit dem Kaliumhydroxid (KOH) gelöst in Wasser vor.

Das Gemisch wird aus dem Gefäß 6 in eine Filtereinrichtung 7 geleitet, mittels welcher die feste Phase (Calciumcarbonat (CaCO_3) und etwaiges Calciumhydroxid (Ca(OH)_2)) von der flüssigen Phase (Kaliumhydroxidlösung (KOH) und etwaiges gelöstes Kaliumcarbonat (K_2CO_3)) abgetrennt wird.

Die feste Phase (Calciumcarbonat (CaCO_3) und etwaiges Calciumhydroxid (Ca(OH)_2)) wird bevorzugt mit Wasser gewaschen, wodurch etwaige von „Störstoffen“ (Fremdstoffen) stammende Sulfate, Chloride und Phosphate ausgewaschen werden. Die feste Phase wird zum Mischer 1 geleitet und in der erforderlichen Menge, wie bereits erläutert (vergl. 1.4), aufgegeben.

Die flüssige Phase (Kaliumhydroxidlösung (KOH) und etwaiges gelöstes Kaliumcarbonat (K_2CO_3)) wird, falls erforderlich aufkonzentriert, insbesondere durch Verdampfen von Wasser, zum Mischer 1 geleitet und in der erforderlichen Menge, wie bereits erläutert (vergl. 1.3), aufgegeben. Die Aufkonzentrierung erfolgt derart, dass bevorzugt eine gesättigte Kaliumhydroxidlösung oder eine Kaliumhydroxidlösung, welche zumindest 90% der bei 20°C in Wasser maximal löslichen Menge an Kaliumhydroxid enthält, gebildet wird.

Etwaiges mit der Kaliumhydroxidlösung (KOH) in den Mischer 1 eingebrachtes Kaliumcarbonat (K_2CO_3) reagiert im Mischer 1 gemäß Reaktionsgleichung 2, bildet daher Kaliumhydroxid (KOH) und Calciumcarbonat (CaCO_3), welche den bereits erläuterten Reaktionen unterliegen (vergl. Fig. 2).

1.8 Produkte des Verfahrens

Der aus dem Drehrohrofen 2 abgezogene Gasstrom umfasst beim beschriebenen Ausführungsbeispiel Ethylenglycol, Wasserdampf, nicht rückkondensierende, gasförmige organische Verbindungen (wie Ethen, Propen und Butene), weitere Gase (beispielsweise

5 Wassersstoff und gasförmige organische Verbindungen), Kohlenstoffdioxid und/oder Kohlenstoffmonoxid, Ketone sowie gegebenenfalls kleine Mengen der erwähnten im Drehrohrofen 2 rückkondensierbaren gasförmigen organischen Verbindungen, welche jedoch nicht rückkondensieren und vom Gasstrom „mitgerissen“ und daher ebenfalls

10 ausgetragen werden.

Die weitere Aufbereitung des abgezogenen Gasstromes erfolgt in an sich bekannter Weise, beispielsweise durch Kondensation einzelner Gase und/oder durch eine Destillation. Die jeweiligen Gase können in an sich bekannter Weise energetisch oder stofflich verwertet werden. Etwaige ausgetragenen, kondensierbaren gasförmigen organischen Verbindungen

15 können alternativ durch Kondensation abgeschieden und in den Drehrohrofen 2 zurückgeführt werden, insbesondere in die Reformierungs- und Thermolysezone Z₂, und unterliegen dort den erläuterten Vorgängen, werden daher zu Gasen, welche weitere Produkte des Verfahrens bilden, zersetzt.

20 Das gesamte Verfahren läuft vorzugsweise kontinuierlich ab.

Die Erfindung ist auf das beschriebene Ausführungsbeispiel nicht beschränkt.

2. Weitere Verfahrensvarianten

25 Nachfolgend wird auf verschiedene Varianten des Verfahrens eingegangen.

2.1 Ausgangsstoffe des Verfahrens

Mögliche Ausgangsstoffe für das Verfahren sind

- als Abfall angefallene Kunststoffe,
- 30 - als Abfall angefallene natürliche Biopolymere (biogene Biopolymere),
- als Abfall angefallene Monosaccharide und
- beliebige Gemische dieser Abfälle.

Zu den als Abfall anfallenden Kunststoffen gehören insbesondere die Standardkunststoffe (Massenkunststoffe), zu welchen bekannter Weise Polyethylen (PE-LD/PE-LLD und PE-HD), Polypropylen (PP), Polyvinylchlorid (PVC) und Polystyrol (PS) gehören. Zu den als
 5 Abfall anfallenden Kunststoffen gehören ferner insbesondere Polyethylenterephthalat (PET), Polyamide (PA), Polycarbonate (PC), Polystyrol (PS), Polyisobutylen (PIB), Polyvinylacetat, Polyvinylalkohl, Polyvinylether, Poly(metha)acrylsäure, Polyacrylsäureester, Polymethylmethacrylat (PMMA), Polyacrylnitril (PAN), Polyacrylamid, Polyoxymethylene (POM), Polyurethane (PUR) und noch nicht erwähnte
 10 Polyolefine.

Die als Abfall anfallenden Kunststoffe sind insbesondere Hohlkörper, wie Flaschen oder Kanister, Folien, Platten, Styropor, Schaumstoffe und sonstige Kunststoffverpackungen oder Kunststoffbehälter.

15

Die erwähnten Kunststoffe enthalten üblicherweise Füllstoffe, welche insbesondere Calcium- und/oder Magnesiumverbindungen sind und zu welchen vor allem Calciumcarbonat (CaCO_3), Calciumhydroxid ($\text{Ca}(\text{OH})_2$), Magnesiumoxid (MgO), Magnesiumhydroxid ($\text{Mg}(\text{OH})_2$), Magnesiumcarbonat (MgCO_3) und Dolomit
 20 ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$) gehören. Die Kunststoffe können jeweils einen oder mehrere Füllstoff(e) enthalten. Die Reaktionen der Magnesiumverbindungen (MgO , $\text{Mg}(\text{OH})_2$, MgCO_3) sind analog zu den im Rahmen des Ausführungsbeispiels erläuterten Reaktion der Calciumverbindungen. Bei Dolomit ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$) reagiert sowohl das Calcium als auch Magnesium entsprechend. Dolomit kann in dieser Hinsicht also als ein Magnesiumcarbonat
 25 (MgCO_3) und Calciumcarbonat (CaCO_3) umfassendes Gemisch aufgefasst werden.

Ferner können die Kunststoffe Füllstoffe enthalten, welche keine Calcium- oder Magnesiumverbindungen sind, beispielsweise Quarzmehl, Holzmehl, Steinmehl, Aluminiumpulver, Graphit, Glasfasern oder Mikroglaskugeln.

30

Quarzmehl, Steinmehl und Glasfasern werden im Zuge des Verfahrens chemisch nicht verändert und daher an der Ausgangsöffnung 4 des Drehrohrofens 2, welcher in

verallgemeinerter Form ein Rohrreaktor ist (siehe unten), mit der festen Stofffraktion ausgetragen und können in an sich bekannter Weise abgetrennt werden, beispielsweise mittels der beim Ausführungsbeispiel vorgesehenen Filtereinrichtung 7. Holzmehl und Graphit werden zu Gasen zersetzt und verlassen den Drehrohrofen 2 gemeinsam mit dem Gasstrom. Aus Aluminiumpulver werden Wasserstoff und feste Aluminiumverbindungen gebildet. Der Wasserstoff wird als Teil des Gasstromes und die Aluminiumverbindungen werden als Teil der festen Stofffraktion ausgetragen.

Die Kunststoffe können frei von Heteroatomen sein. Hierzu zählen insbesondere sämtliche Polyolefine.

Die Kunststoffe können Heteroatome, insbesondere Sauerstoff, Stickstoff, Chlor, Silizium, Schwefel usw., enthalten. Zu diesen Kunststoffen gehören beispielsweise PET, PVC und PUR.

Geeignete natürliche Biopolymeren sind insbesondere Fettsäuren, Cellulose, Proteine, Peptide, Polysaccharide, Lipide, Polyhydroxyalkanoate, Cutin, Subergin und Lignin. Diese stammen beispielsweise aus Lebensmittelresten, Papierabfällen, Klärschlamm, Schlachtabfälle, Gülle oder Tierkot. Die Biopolymere enthalten in der Regel ebenfalls Heteroatome, beispielsweise Phosphor in Form von Phosphaten. Die in Klärschlamm befindlichen Biopolymere enthalten Phosphor als Phosphate sowie Stickstoff. Proteine können beispielsweise Schwefel enthalten.

Als Abfall anfallende Monosaccharide stammen beispielsweise aus Fruchtsaftpackungen oder von Obstabfall. Monosaccharide enthalten bekannter Weise Sauerstoffatome.

Aus den Molekülen heteroatomhaltiger Ausgangsstoffe werden bei der alkalischen Hydrolyse - je nach Hydrolysemittel (siehe weiter unten) – ein organisches Kaliumsalz und/oder ein organisches Natriumsalz gebildet.

Bei Sauerstoffatome aufweisenden Molekülen, wie beispielsweise bei PET, werden durch die alkalische Hydrolyse ein organisches Kaliumsalz und/oder ein organisches Natriumsalz sowie ein Alkohol gebildet.

- 5 Bei Chloratome aufweisenden Molekülen, wie beispielsweise bei PVC, können bei der alkalischen Hydrolyse über eine S_N2 -Reaktion - je nach Hydrolysemittel (siehe weiter unten) - Kaliumchlorid und/oder Natriumchlorid sowie der Alkohol Polyvinylalkohol gebildet werden. Ein alternativer Reaktionsweg von Chloratome aufweisenden Molekülen besteht in einer Eliminierungsreaktion, bei welcher eine ungesättigte organische
- 10 Verbindung und Chlorwasserstoff (HCl) gebildet werden. Die ungesättigte organische Verbindung wird mit dem Gasstrom ausgetragen. Chlorwasserstoff reagiert - je nach Hydrolysemittel (siehe weiter unten) - sofort zu Kalium- und/oder Natriumchlorid weiter. Bei Chloratome aufweisenden Molekülen gelingt es somit, in der Reformierungs- und Thermolysezone Z_2 gebildeten Chlorwasserstoff (HCl) abzufangen und derart den Austrag
- 15 von Chlorwasserstoff mit dem Gasstrom zu verhindern bzw. weitgehend zu verhindern. Der abgezogene Gasstrom ist daher vorteilhafter Weise frei oder zumindest weitgehend frei von Chlorwasserstoff.

- Das bzw. die jeweilige(n) gebildete(n) Natrium- und/oder Kaliumsalz(e) wird bzw. werden
- 20 ausgetragen.

- Stickstoffatome aufweisende Moleküle, wie beispielsweise PUR, werden durch die alkalische Hydrolyse in Alkohol, Diamine und Ammoniak gespalten. Die Entstehung unerwünschter, komplexer organischer Stickstoffverbindungen wird verhindert bzw.
- 25 unterdrückt.

- Bei Schwefelatome aufweisenden Molekülen wird durch die alkalische Hydrolyse ein Sulfid gebildet, welches im Drehrohrofen 2 (verallgemeinert Rohrreaktor, siehe unten) zu Sulfat oxidiert und in der Filtereinrichtung 7 ausgewaschen wird.

30

Bei Phosphoratome aufweisenden Molekülen werden Phosphate bzw. Apatite in der Filtereinrichtung 7 ausgetragen.

Die Ausgangsstoffe können mitunter große Menge Wasser enthalten. Insbesondere Klärschlamm kann zu großen Teilen aus Wasser bestehen. Es ist bevorzugt, wenn der Ausgangsstoff maximal zu 50% aus Wasser besteht.

5

2.2 Produkte des Verfahrens

Der abgezogene Gasstrom umfasst Brenngas und/oder Synthesegas oder ist Brenngas bzw. Synthesegas. Unter „Synthesegas“ wird ein hauptsächlich Kohlenstoffmonoxid und Wasserstoff enthaltendes Gasgemisch verstanden. Unter „Brenngas“ wird ein Gasgemisch
 10 verstanden, welches als brennbare Bestandteile Verbindungen in beliebiger Kombination aus der Gruppe Wasserstoff, Kohlenstoffmonoxid, Alkene, Alkane und Alkohole umfasst. Ferner umfasst Brenngas nicht brennbare Bestandteile, zu welchen insbesondere Kohlenstoffdioxid, Stickstoff (bei Verwendung von Luft als Vergasungsmittel) und Wasserdampf gehören. Die Zusammensetzung des Gasstromes bzw. des Brenngases bzw.
 15 des Synthesegases variiert je nach eingesetztem Ausgangsstoff.

2.3 Hydrolysemittel

Für die alkalische Hydrolyse geeignete Hydrolysemittel sind Hydroxide oder Carbonate der ersten und zweiten Hauptgruppe des Periodensystems, insbesondere Kaliumhydroxid
 20 (KOH), Natriumhydroxid (NaOH), Kaliumcarbonat (K_2CO_3), Natriumcarbonat (Na_2CO_3) bzw. Gemische von diesen. Wird Natriumhydroxid (NaOH) oder Natriumcarbonat (Na_2CO_3) eingesetzt, ist es bevorzugt, wenn die maximale Temperatur in der Verbrennungs- und Vergasungszone Z_3 unterhalb des Schmelzpunktes von Natriumcarbonat (Na_2CO_3) 854°C liegt. Das Hydrolysemittel kann als wässrige Lösung
 25 oder, falls der Ausgangsstoff ausreichend Wasser enthält, als Feststoff, insbesondere als Pulver, zugeführt werden. Ein in dieser Hinsicht üblicherweise ausreichend Wasser enthaltender Ausgangsstoff ist beispielsweise Klärschlamm. Wird als Hydrolysemittel eine wässrige Lösung eingesetzt, ist die Menge an Hydroxid(en) und/oder Carbonat(en) bevorzugt derart, dass das bzw. die Hydroxid(e) und/oder das bzw. die Carbonat(e) in
 30 zumindest 90% der bei 20°C jeweils maximal löslichen Menge enthalten sind. Insbesondere ist das Hydrolysemittel mit dem bzw. den jeweiligen Hydroxid(en) und/oder dem bzw. den jeweiligen Carbonat(en) gesättigt.

Das Hydrolysemittel wird in der für eine vollständige Hydrolysereaktion stöchiometrisch erforderlicheren Menge oder im Überschuss zugegeben. Der Überschuss beträgt vorzugsweise bis zu 120% der stöchiometrisch erforderlichen Menge. Die stöchiometrisch erforderliche Menge an Hydrolysemittel wird empirisch oder analytisch ermittelt. Bei einer analytischen Ermittlung wird die Zusammensetzung des Ausgangsstoffes analysiert und nachfolgend die stöchiometrisch erforderliche Menge an Hydrolysemittel errechnet. Ob das Hydrolysemittel in stöchiometrisch erforderlicher Menge oder im Überschuss vorhanden ist, kann anhand der Zusammensetzung des Brenngases und/oder Synthesegases überwacht werden. Eine Änderung der Zusammensetzung des Brenngases und/oder Synthesegases sowie eine geringere Ausbeute an Brenngas und/oder Synthesegas – jeweils bei gleichbleibenden Ausgangsstoff - weist auf eine nicht vollständige Hydrolyse hin. Die Menge an Hydrolysemittel kann bei Bedarf geregelt (geändert) werden.

2.4 Kaustifizierung

Die Kaustifizierung kann auch beim Einsatz von Natriumhydroxid (NaOH), Kaliumcarbonat (K_2CO_3) oder Natriumcarbonat (Na_2CO_3) bzw. beim Einsatz der entsprechenden Gemische (siehe Abschnitt 2.3) durchgeführt werden. Bei der Kaustifizierung entsteht bekannter Weise das jeweilige Hydroxid, also Natriumhydroxid (NaOH) oder Kaliumhydroxid (KOH). Je nach Hydrolysemittel wird bzw. werden daher Kalium und/oder Natrium „im Kreis geführt“.

Sind Magnesiumverbindungen (stammen insbesondere von in den Kunststoffen enthaltenen, erwähnten Füllstoffen) im Ausgangsprodukt enthalten, findet die Kaustifizierung auch mit den Magnesiumverbindungen statt. Je nach Ausgangsprodukt wird daher Calcium und/oder Magnesium „im Kreis geführt“, wobei die entsprechenden Calcium- bzw. Magnesiumverbindungen auftreten. Sich bildendes Magnesiumhydroxid ($Mg(OH)_2$) wird ab zirka 350°C in Magnesiumoxid (MgO) und Wasser zersetzt, wobei ab zirka 600°C das Gleichgewicht auf der Seite des Magnesiumoxides (MgO) liegt. Damit die Kaustifizierung abläuft, ist eine ausreichende Menge entsprechender Magnesiumverbindungen – analog wie beim Ausführungsbeispiel für die Calciumverbindungen erläutert – zur Verfügung zu stellen.

Dem Mischer 1 können, ggf. ergänzend zu den von der Kaustifizierung stammenden Verbindungen, die genannten Magnesiumverbindungen und/oder die genannten Calciumverbindungen sowie ein Hydrolysemittel von einer oder mehreren anderen

- 5 Quelle(n) zugeführt werden. Beispielsweise kann separat erworbenes Calciumcarbonat (CaCO_3) eingesetzt werden.

Außerdem kann auf die Kaustifizierung verzichtet werden.

10 2.5 Rohrreaktor und Mischer

Der beim Ausführungsbeispiel erwähnte Drehrohrföfen ist ein spezieller Rohrreaktor.

Anstelle des Drehrohrföfens kann ein anders gestalteter, insbesondere gerade ausgeführter Rohrreaktor mit einer Eingangsöffnung und einer Ausgangsöffnung eingesetzt werden. Der Rohrreaktor eignet sich zum Zuführen, Mischen und Transport einer Reaktionsmischung
15 sowie zum Abzug eines Gasstromes und einer nicht gasförmigen Stofffraktion. Der Rohrreaktor ist somit von einer Reaktionsmischung kontinuierlich durchströmbär. Unter einem „geraden Rohrreaktor“ wird ein nicht als Schlaufenreaktor ausgeführter Rohrreaktor verstanden.

- 20 Der Rohrreaktor muss nicht drehbar sein und kann zum Mischen und zum Transport der nicht gasförmigen Stofffraktion geeignete in an sich bekannter Weise ausgeführte Einbauten aufweisen. Auf die beim Ausführungsbeispiel erwähnten Mahlkörper kann verzichtet werden. Bevorzugt befinden sich im Rohrreaktor jedoch Mahlkörper, da diese den Mischvorgang in der Reaktionsmischung verbessern, daher zur Homogenisierung
25 beitragen sowie die bei entsprechend hohen Temperaturen anfallenden Feststoffe zerkleinern und damit deren Austrag aus dem Rohrreaktor begünstigen.

Auf einen dem Rohrreaktor vorgeschalteten Mischer kann verzichtet werden, wobei in diesem Fall die Aufgabe der Ausgangsstoffe und des Hydrolysemittels direkt über die

- 30 Eingangsöffnung des jeweiligen Rohrreaktors erfolgt, sodass die Ausgangsstoffe und das Hydrolysemittel erst im Rohrreaktor vermischt werden. Die Reaktionsmischung wird bei dieser Variante somit im Rohrreaktor gebildet.

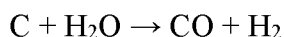
2.6 Betriebsweise des Rohrreaktors

Der Rohrreaktor wird derart betrieben, dass sich an der Eingangsöffnung des Rohrreaktors eine Temperatur von 130°C bis 250°C, insbesondere von 150°C bis 200°C, einstellt. Der Rohrreaktor kann autotherm nach dem Gegenstromprinzip, wie beim Ausführungsbeispiel erläutert, oder allotherm nach dem Gegenstromprinzip betrieben werden.

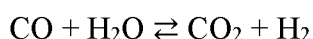
Bei der autothermen Betriebsweise laufen exotherme und eine endotherme Reaktion parallel ab, wobei die Vorgänge im Rohrreaktor unabhängig von einer äußeren Wärmezufuhr sind.

Bei der allothermen Betriebsweise erfolgt eine äußere Wärmezufuhr, beispielsweise mittels einer Elektroheizung. Bei der allothermen Betriebsweise wird im Gegensatz zur autothermen Betriebsweise kein Oxidationsmittel (Sauerstoff aus der Luft) in den Rohrreaktor zugeführt, sodass sich keine Verbrennungs- und Vergasungszone Z_3 im Rohrreaktor ausbildet. Der anfallende amorphe Kohlenstoff reagiert daher nicht gemäß den obigen Reaktionsgleichungen 5 und 7 weiter. Wird nichts weiter unternommen, enthält die aus dem Rohrreaktor ausgetragene nicht gasförmige Stofffraktion bei entsprechender Temperatur im Rohrreaktor amorphen Kohlenstoff. Bevorzugter Weise wird bei allothermer Betriebsweise am Ausgang des Rohrreaktors als Oxidationsmittel Wasser bzw. Wasserdampf in den Rohrreaktor eingebracht, sodass ein Synthesegas gebildet wird (Reaktionsgleichung 9). In der Folge findet die Wassergas-Shift-Reaktion (Reaktionsgleichung 10) statt, wodurch Kohlenstoffdioxid (CO_2) gebildet wird. Ferner stellt sich das Boudouard-Gleichgewicht (Reaktionsgleichung 7) ein.

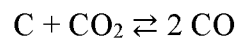
Reaktionsgleichung 9:



Reaktionsgleichung 10:



Reaktionsgleichung 7:



Bevorzugter Weise beträgt die Verweilzeit der Reaktionsmischung im Rohrreaktor 15 Minuten bis 180 Minuten, besonders bevorzugt 30 Minuten bis 120 Minuten.

5

Der Rohrreaktor wird unter dem jeweils vorherrschenden Druck betrieben (d.h. keine Druckbeaufschlagung und keine Druckreduzierung (kein Vakuum)).

5 Bezugszeichenliste

10	1	Mischer
	2	Drehrohröfen
	3	Eingangsöffnung
	4	Ausgangsöffnung
	5	Mahlkörper
15	6	Gefäß
	7	Filtereinrichtung
	8	Transportrohr
	a ₁	Rotationsachse
	P ₁	Pfeil
20	T ₁	Pfeil (Transportrichtung)
	T ₂	Pfeil (Transportrichtung)
	Z ₁	Trocknungs- und Hydrolysezone
	Z ₂	Reformierungs- und Thermolysezone
	Z ₃	Verbrennungs- und Vergasungszone
25		

5 Patentansprüche

- 10 1. Verfahren zur Herstellung von Brenngas und/oder Synthesegas aus
- einem oder mehreren als Abfall angefallenen Kunststoff(en),
 - einem oder mehreren als Abfall angefallenen Biopolymer(en),
 - einem oder mehreren als Abfall angefallenen Monosaccharid(en) oder
 - einem beliebigen Gemisch dieser Abfälle,
- 15 mit folgenden Schritten:
- a) Bilden einer Reaktionsmischung durch Vermischen des Abfalls bzw. der
Abfälle mit zumindest einem basischen Hydrolysemittel oder zumindest einem
in Wasser gelösten basischen Hydrolysemittel,
 - b) Transport der Reaktionsmischung durch einen im Gegenstromprinzip
20 betriebenen, erwärmten Rohrreaktor (2) mit einer Eingangsöffnung (3) und einer
Ausgangsöffnung (4), wobei die Reaktionsmischung von der Eingangsöffnung
(3) zur Ausgangsöffnung (4) transportiert wird und dabei im Rohrreaktor (2)
derart erwärmt wird, dass aus der Reaktionsmischung ein Gasstrom, welcher
Brenngas und/oder Synthesegas umfasst bzw. welcher Brenngas und/oder
25 Synthesegas ist, und eine nicht gasförmige Stofffraktion gebildet werden und
 - c) Abzug des Gasstromes aus dem Rohrreaktor (2) und Austrag der nicht
gasförmigen Stofffraktion aus dem Rohrreaktor (2).
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Bilden der
30 Reaktionsmischung gemäß Schritt a) im Rohrreaktor (2) erfolgt.

3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Bilden der Reaktionsmischung gemäß Schritt a) in einem Mischer (1) erfolgt.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass dieses
5 derart ausgeführt wird, dass sich bei laufendem Verfahren in Schritt b) an der Eingangsöffnung (3) des Rohrreaktors (2) eine Temperatur von 130°C bis 250°C, insbesondere von 150°C bis 200°C, einstellt.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass in
10 Schritt a) als basisches Hydrolysemittel ein Hydroxid oder ein Carbonat der ersten oder zweiten Hauptgruppe des Periodensystems oder eine Mischung von zumindest zwei dieser Hydroxide und/oder Carbonate verwendet wird, wobei in Schritt a) als basisches Hydrolysemittel bevorzugt Kaliumhydroxid (KOH), Natriumhydroxid (NaOH), Kaliumcarbonat (K_2CO_3) oder Natriumcarbonat
15 (Na_2CO_3) oder ein Gemisch aus zumindest zwei dieser Hydroxide und/oder Carbonate verwendet wird.
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass dieses
20 derart ausgeführt wird, dass sich bei laufendem Verfahren in Schritt b) an der Ausgangsöffnung (4) des Rohrreaktors (2) eine Temperatur von zumindest 700°C, insbesondere von zumindest 800°C, sowie bevorzugt von höchstens 1000°C einstellt.
7. Verfahren nach Anspruch 5 unter Verwendung des in Schritt a) bevorzugten, basischen Hydrolysemittels sowie nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet,
25
 - i) dass der Abfall eine oder mehrere Verbindung(en) aus der Gruppe Calciumcarbonat ($CaCO_3$), Calciumhydroxid ($Ca(OH)_2$), Magnesiumoxid (MgO), Magnesiumhydroxid ($Mg(OH)_2$) und Magnesiumcarbonat ($MgCO_3$) enthält und/oder
 - 30 ii) dass dem Abfall in Schritt a) eine oder mehrere Verbindung(en) aus der Gruppe Calciumcarbonat ($CaCO_3$), Calciumhydroxid ($Ca(OH)_2$),

- Magnesiumoxid (MgO), Magnesiumhydroxid ($\text{Mg}(\text{OH})_2$) und Magnesiumcarbonat (MgCO_3) zugesetzt wird bzw. werden, wobei bei Variante i) und Variante ii) die aus dem Rohrreaktor (2) in Schritt c) ausgetragene nicht gasförmige Stofffraktion Calciumoxid (CaO) und/oder Magnesiumoxid (MgO) umfasst und zur Kaustifizierung mit Wasser vermischt wird, sodass Calciumcarbonat (CaCO_3) und/oder Magnesiumcarbonat (MgCO_3) und im Wasser gelöstes Kaliumhydroxid (KOH) und/oder im Wasser gelöstes Natriumhydroxid (NaOH) gebildet werden.
8. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass in Schritt a) dem Abfall von der Kaustifizierung stammendes Calciumcarbonat (CaCO_3) und/oder Magnesiumcarbonat (MgCO_3) und/oder von der Kaustifizierung stammendes, im Wasser gelöstes Kaliumhydroxid (KOH) und/oder im Wasser gelöstes Natriumhydroxid (NaOH) zugesetzt wird bzw. werden.
9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass der Rohrreaktor (2) vor dem erstmaligen Transport der Reaktionsmischung gemäß Schritt b) derart vorgewärmt wird, dass die Temperatur an der Ausgangsöffnung (4) 800°C bis 900°C beträgt.
10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass an der Ausgangsöffnung (4) des Rohrreaktors (2) ein Brenner vorgesehen ist, mittels welchem unter Luft- und/oder Sauerstoffzufuhr in Schritt b) als Teil der nicht gasförmigen Stofffraktion anfallender Kohlenstoff entzündet und verbrannt wird, wobei der Rohrreaktor (2) vorzugsweise vor dem erstmaligen Transport der Reaktionsmischung gemäß Schritt b) mit dem Brenner erwärmt wird.
11. Verfahren nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass der Brenner nach Entzünden des Kohlenstoffs abgestellt wird und unter fortlaufender Luft- und/oder Sauerstoffzufuhr, welche insbesondere über den Brenner erfolgt, der anfallende Kohlenstoff verbrannt wird.

12. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass das Hydrolysemittel in Schritt a) in der für eine vollständige Hydrolysereaktion stöchiometrisch erforderlicheren Menge oder im Überschuss zugegeben wird, wobei
5 der Überschuss vorzugsweise bis zu 120% der stöchiometrisch erforderlichen Menge beträgt.
13. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, dass in Schritt b) die Verweilzeit der Reaktionsmischung im Rohrreaktor (2) 15 Minuten
10 bis 180 Minuten, besonders bevorzugt 30 Minuten bis 120 Minuten, beträgt.
14. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, dass der Rohrreaktor (2) ein Drehrohrföfen (2) ist.
15. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 14, dadurch gekennzeichnet,
15 - dass die eingesetzten als Abfall angefallenen Kunststoffe ausgewählt sind aus der Gruppe Polyethylen (PE-LD/PE-LLD und PE-HD), Polypropylen (PP), Polyvinylchlorid (PVC), Polyethylenterephthalat (PET), Polyamide (PA), Polycarbonate (PC), Polystyrol (PS), Polyisobutylen (PIB), Polyvinylacetat,
20 Polyvinylalkohol, Polyvinylether, Poly(metha)acrylsäure, Polyacrylsäureester, Polymethylmethacrylat (PMMA), Polyacrylnitril (PAN), Polyacrylamid, Polyoxymethylene (POM), Polyurethane (PUR) und weitere Polyolefine,
- wobei die als Abfall angefallenen Kunststoffe insbesondere Hohlkörper, wie Flaschen, besonders bevorzugt PET-Flaschen, oder Kanister, Folien, Platten,
25 Styropor, Schaumstoffe und sonstige Kunststoffverpackungen oder Kunststoffbehälter sind.
16. Verfahren nach Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, dass der eingesetzte Abfall aus PET-Flakes gebildet ist oder solche enthält.
30
17. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 16, dadurch gekennzeichnet,

- dass die eingesetzten als Abfall angefallenen natürlichen Biopolymere ausgewählt sind aus der Gruppe Fettsäuren, Cellulose, Proteine, Peptide, Polysaccharide, Lipide, Polyhydroxyalkanoate, Cutin, Subergin und Lignin,
- wobei die als Abfall angefallenen natürlichen Biopolymere insbesondere von Lebensmittelresten, Papierabfall, Klärschlamm, Schlachtabfall, Gülle oder von Tierkot stammen.

18. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 17, dadurch gekennzeichnet, dass die eingesetzten als Abfall angefallenen Monosaccharide von Lebensmittelresten, beispielsweise von nicht vollständig geleerten Fruchtsaftpackungen oder von Obstabfall, stammen.

19. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 18, dadurch gekennzeichnet, dass der eingesetzte Abfall feste Bestandteile umfasst oder von solchen gebildet ist, wobei die festen Bestandteile einen Siebdurchmesser von höchstens 20,0 mm, insbesondere von höchstens 15,0 mm, besonders bevorzugt von höchstens 10,0 mm, aufweisen.

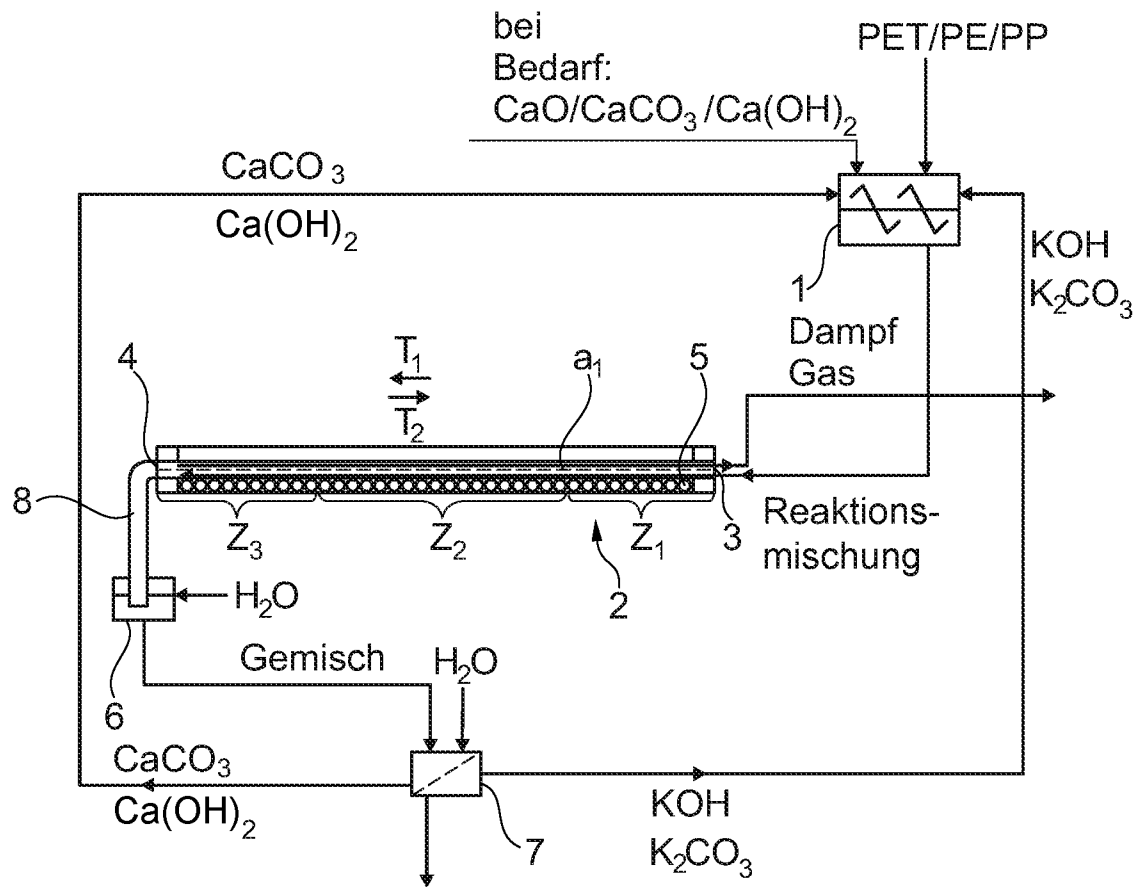


Fig. 1

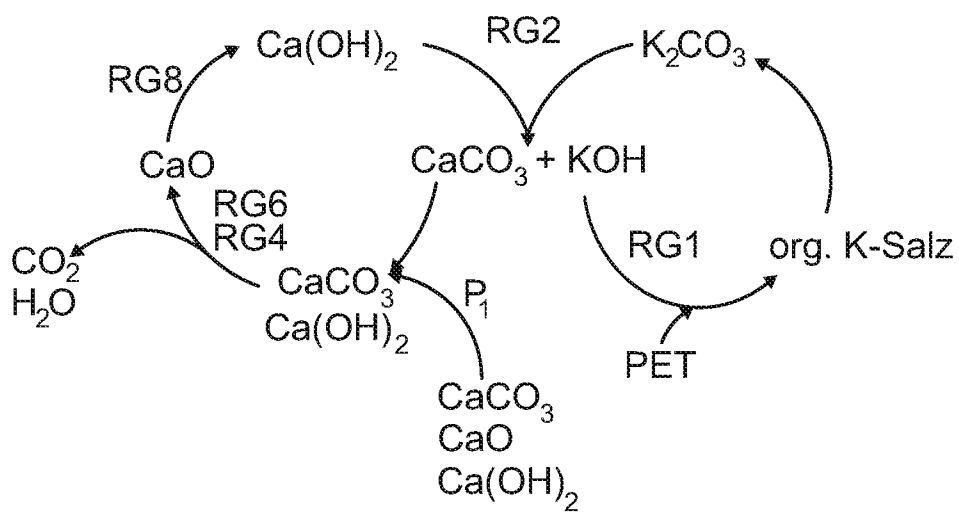


Fig. 2

5 Neue Patentansprüche

- 10 1. Verfahren zur Herstellung von Brenngas und/oder Synthesegas aus
- einem oder mehreren als Abfall angefallenen Kunststoff(en),
 - einem oder mehreren als Abfall angefallenen Biopolymer(en),
 - einem oder mehreren als Abfall angefallenen Monosaccharid(en) oder
 - einem beliebigen Gemisch dieser Abfälle,
- 15 mit folgenden Schritten:
- a) Bilden einer Reaktionsmischung durch Vermischen des Abfalls bzw. der
- Abfälle mit zumindest einem basischen Hydrolysemittel oder zumindest einem
- in Wasser gelösten basischen Hydrolysemittel, wobei als basisches
- Hydrolysemittel Kaliumhydroxid (KOH), Natriumhydroxid (NaOH),
- 20 Kaliumcarbonat (K_2CO_3) oder Natriumcarbonat (Na_2CO_3) oder ein Gemisch aus
- zumindest zwei dieser Hydroxide und/oder Carbonate verwendet wird,
- i) wobei der Abfall eine oder mehrere Verbindung(en) aus der Gruppe
- Calciumcarbonat ($CaCO_3$), Calciumhydroxid ($Ca(OH)_2$),
- Magnesiumoxid (MgO), Magnesiumhydroxid ($Mg(OH)_2$) und
- 25 Magnesiumcarbonat ($MgCO_3$) enthält und/oder
- ii) wobei dem Abfall in Schritt a) eine oder mehrere Verbindung(en) aus
- der Gruppe Calciumcarbonat ($CaCO_3$), Calciumhydroxid ($Ca(OH)_2$),
- Magnesiumoxid (MgO), Magnesiumhydroxid ($Mg(OH)_2$) und
- Magnesiumcarbonat ($MgCO_3$) zugesetzt wird bzw. werden,
- 30 b) Transport der Reaktionsmischung durch einen im Gegenstromprinzip
- betriebeenen, erwärmten Rohrreaktor (2) mit einer Eingangsöffnung (3) und einer
- Ausgangsöffnung (4), wobei die Reaktionsmischung von der Eingangsöffnung

- (3) zur Ausgangsöffnung (4) transportiert wird und dabei im Rohrreaktor (2) derart erwärmt wird, dass aus der Reaktionsmischung ein Gasstrom, welcher Brenngas und/oder Synthesegas umfasst bzw. welcher Brenngas und/oder Synthesegas ist, und eine nicht gasförmige Stofffraktion gebildet werden, wobei das Verfahren derart ausgeführt wird, dass sich bei laufendem Verfahren in Schritt b) an der Ausgangsöffnung (4) des Rohrreaktors (2) eine Temperatur von zumindest 700°C, insbesondere von zumindest 800°C, sowie bevorzugt von höchstens 1000°C einstellt,
- 5 c) Abzug des Gasstromes aus dem Rohrreaktor (2) und Austrag der nicht gasförmigen Stofffraktion aus dem Rohrreaktor (2), wobei die aus dem Rohrreaktor (2) in Schritt c) ausgetragene nicht gasförmige Stofffraktion Calciumoxid (CaO) und/oder Magnesiumoxid (MgO) umfasst und zur Kaustifizierung mit Wasser vermischt wird, sodass Calciumcarbonat (CaCO₃) und/oder Magnesiumcarbonat (MgCO₃) und im Wasser gelöstes Kaliumhydroxid (KOH) und/oder im Wasser gelöstes Natriumhydroxid (NaOH) gebildet werden.
- 10
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Bilden der Reaktionsmischung gemäß Schritt a) im Rohrreaktor (2) erfolgt.
- 20
3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Bilden der Reaktionsmischung gemäß Schritt a) in einem Mischer (1) erfolgt.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass dieses derart ausgeführt wird, dass sich bei laufendem Verfahren in Schritt b) an der Eingangsöffnung (3) des Rohrreaktors (2) eine Temperatur von 130°C bis 250°C, insbesondere von 150°C bis 200°C, einstellt.
- 25
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass in Schritt a) dem Abfall von der Kaustifizierung stammendes Calciumcarbonat (CaCO₃) und/oder Magnesiumcarbonat (MgCO₃) und/oder von der Kaustifizierung stammendes, im Wasser gelöstes Kaliumhydroxid (KOH) und/oder im Wasser gelöstes Natriumhydroxid (NaOH) zugesetzt wird bzw. werden.
- 30

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass der Rohrreaktor (2) vor dem erstmaligen Transport der Reaktionsmischung gemäß Schritt b) derart vorgewärmt wird, dass die Temperatur an der Ausgangsöffnung (4) 800°C bis 900°C beträgt.
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass an der Ausgangsöffnung (4) des Rohrreaktors (2) ein Brenner vorgesehen ist, mittels welchem unter Luft- und/oder Sauerstoffzufuhr in Schritt b) als Teil der nicht gasförmigen Stofffraktion anfallender Kohlenstoff entzündet und verbrannt wird, wobei der Rohrreaktor (2) vorzugsweise vor dem erstmaligen Transport der Reaktionsmischung gemäß Schritt b) mit dem Brenner erwärmt wird.
8. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass der Brenner nach Entzünden des Kohlenstoffs abgestellt wird und unter fortlaufender Luft- und/oder Sauerstoffzufuhr, welche insbesondere über den Brenner erfolgt, der anfallende Kohlenstoff verbrannt wird.
9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass das Hydrolysemittel in Schritt a) in der für eine vollständige Hydrolysereaktion stöchiometrisch erforderlichen Menge oder im Überschuss zugegeben wird, wobei der Überschuss vorzugsweise bis zu 120% der stöchiometrisch erforderlichen Menge beträgt.
10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass in Schritt b) die Verweilzeit der Reaktionsmischung im Rohrreaktor (2) 15 Minuten bis 180 Minuten, besonders bevorzugt 30 Minuten bis 120 Minuten, beträgt.
11. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass der Rohrreaktor (2) ein Drehrohrföfen (2) ist.
12. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet,

- dass die eingesetzten als Abfall angefallenen Kunststoffe ausgewählt sind aus der Gruppe Polyethylen (PE-LD/PE-LLD und PE-HD), Polypropylen (PP), Polyvinylchlorid (PVC), Polyethylenterephthalat (PET), Polyamide (PA), Polycarbonate (PC), Polystyrol (PS), Polyisobutylen (PIB), Polyvinylacetat, Polyvinylalkohol, Polyvinylether, Poly(metha)acrylsäure, Polyacrylsäureester, Polymethylmethacrylat (PMMA), Polyacrylnitril (PAN), Polyacrylamid, Polyoxymethylene (POM), Polyurethane (PUR) und weitere Polyolefine,
- wobei die als Abfall angefallenen Kunststoffe insbesondere Hohlkörper, wie Flaschen, besonders bevorzugt PET-Flaschen, oder Kanister, Folien, Platten, Styropor, Schaumstoffe und sonstige Kunststoffverpackungen oder Kunststoffbehälter sind.

5

10

13. Verfahren nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, dass der eingesetzte Abfall aus PET-Flakes gebildet ist oder solche enthält.

15

14. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet,

20

- dass die eingesetzten als Abfall angefallenen natürlichen Biopolymere ausgewählt sind aus der Gruppe Fettsäuren, Cellulose, Proteine, Peptide, Polysaccharide, Lipide, Polyhydroxyalkanoate, Cutin, Suberin und Lignin,
- wobei die als Abfall angefallenen natürlichen Biopolymere insbesondere von Lebensmittelresten, Papierabfall, Klärschlamm, Schlachtabfall, Gülle oder von Tierkot stammen.

25

15. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 14, dadurch gekennzeichnet, dass die eingesetzten als Abfall angefallenen Monosaccharide von Lebensmittelresten, beispielsweise von nicht vollständig geleerten Fruchtsaftpackungen oder von Obstabfall, stammen.

30

16. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 15, dadurch gekennzeichnet, dass der eingesetzte Abfall feste Bestandteile umfasst oder von solchen gebildet ist, wobei die festen Bestandteile einen Siebdurchmesser von höchstens 20,0 mm,

insbesondere von höchstens 15,0 mm, besonders bevorzugt von höchstens 10,0 mm, aufweisen.