

(19)



SUOMI - FINLAND

(FI)

PATENTTI- JA REKISTERIHALLITUS

PATENT- OCH REGISTERSTYRELSEN

FINNISH PATENT AND REGISTRATION OFFICE

(10) FI 854502 A7

**(12) JULKISEKSI TULLUT PATENTTIHAKEMUS
PATENTANSÖKAN SOM BLIVIT OFFENTLIG
PATENT APPLICATION MADE AVAILABLE TO THE
PUBLIC**

(21) Patenttihakemus - Patentansökan - Patent application **854502**

(51) Kansainvälinen patenttiluokitus - Internationell patentklassifikation -
International patent classification
C10G 1/06

(22) Tekemispäivä - Ingivningsdag - Filing date **15.11.1985**

(23) Saapumispäivä - Ankomstdag - Reception date **15.11.1985**

(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig - Available to the public **23.05.1986**

(43) Julkaisupäivä - Publiceringsdag - Publication date **12.06.2019**

(32) (33) (31) Etuoikeus - Prioritet - Priority

22.11.1984 DE P3442506.3

(71) Hakija - Sökande - Applicant

1 • Union Rheinische Braunkohlen Kraftstoff Ag, Postfach 1663, Wesseling, SAKSA, (DE)

(72) Keksijä - Uppfinnare - Inventor

1 • Giehr, Axel, BRD, SAKSA, (DE)

2 • Höver, Hermann, BRD, SAKSA, (DE)

3 • Keim, Karl-Heinz, BRD, SAKSA, (DE)

4 • Korff, Joachim, BRD, SAKSA, (DE)

5 • Neuwirth, Otto, BRD, SAKSA, (DE)

(74) Asiamies - Ombud - Agent

Leitzinger Oy, High Tech Center, Tammasaarekatu 1, 00180 Helsinki

(54) Keksinnön nimitys - Uppfinningens benämning - Title of the invention

Menetelmä hiiltä sisältävien jätteiden ja biomassojen käsittelymiseksi.

Förfarande för behandling av kol innehållande avfall och biomassa.

Hiiltä sisältävien jätteiden ja biomassojen jatkokäsittelymenetelmä. - Förfarande för fortsättbehandling av kol innehållande avfall och biomassa.

Esillä olevan keksinnön kohteena on hiiltä sisältävien jätteiden ja biomassan jatkokäsittelymenetelmä hydraamalla nämä korotetussa lämpötilassa ja vähintään 1 barin vety-paineessa.

Julkisuudessa ja ammattipiireissä on tunnettua, että maailmanlaajuisesti muodostuva jäte kuormittaa ympäristöä yhä enemmän. Jo vuosikymmeniä on tähän asti varastoitu jätettä kaatopaikkoihin, esimerkiksi hylättyihin sorakuoppiin, kaivoskuoppiin ja muihin paikkoihin. Pitkiin aikoihin ei tällöin ole otettu huomioon jätteen kemiallista rakennetta ja sen pitkäaikaisia vaikutuksia maaperään ja pohjaveteen. Viime aikoina on määrättyjä jätteitä varastoitunk. erikoiskaatopaikkoihin. Kaatopaikat pyritään tällöin tiivistämään pohjaveden ja maaperän suhteen. Pitkällä tähtäyksellä on kuitenkin myös tällöin pelättävissä ympäristövaaroja.

Ammattipiirit ovat sen vuoksi jo jonkin aikaa tehokkaasti pyrkineet jätteen jatkokäsittelymiseen tai jalostamiseen, ensiksikin ympäristön säästämiseksi ja toiseksi siksi, että jätteistä saataisiin arvokkaita tuotteita. Siten julkaisussa "The Oil and Gas Journal", 25.12.1978, s. 80, on kuvattu pilotlaitos-jossa keinoaineet voidaan muuntaa pyrolysoimalla kaasuiksi ja öljyiksi.

"Hydrocarbon Processing", huhtikuu 1979, s. 183, -julkaisussa on kuvattu erityisesti erityisjätteille tarkoitettu polttolaitos. Myös keinoaineiden biokemiallista hajottamista on tutkittu (kts. esimerkiksi "European Chemical News", 10.9. 1979, s. 28). "Chemical Engineering", 13.8.1979, s. 41, -julkaisussa on kuvattu menetelmä, jossa vaaralliset

jätteet valetaan kovettuviin materiaaleihin, esimerkiksi sementtiin. Tärkeimmistä menetelmistä on esitetty katsaus julkaisussa "Chemical and Engineering News", 1.10.1979, s. 34. Siinä on erityisesti kuvattu biomassojen, nimittäin puujätteiden ja vastaavien kaasutusta hiilimonoksidiksi ja vedyksi. Tämän kirjoituksen sivun 36 vasemmalla palstalla on kuvattu myös koeohjelma, jossa hienonnettu puu vesisuspensiossa saatetaan reagoimaan vedyn kanssa, kun mukana on katalyyttinä Raney-nikkeliä.

"Europa Chemie", 25, 1979, s. 417, -julkaisussa on kuvattu menetelmä, jolla lajittelemattomat muovijätteet plastisoidaan ja puristetaan. Jätteiden leijukerros poltto on kuvattu julkaisussa "Chemische Industrie", XXXII, huhtikuu 1980, s. 248. Jätteiden ja biomassojen muuntaminen kuumentamalla veden ja alkalien kanssa on kuvattu "Chemistry International", 1980, n:o 4, s. 20, -julkaisussa. Tämän lisäksi on olemassa lukuisia muita julkaisuja.

Viime aikoina on ennen kaikkea kehitetty edelleen polttoa mitä modernimmissa laitoksissa ja rakennettu suurlaitoksia, jotka toimivat tällä menetelmällä. Vaikkakin tällaisiin laitoksiin on yhdistetty pölyn poisto ja savukaasujen pesu, jätteiden reaktio hiilidioksidiksi (ja vedeksi) on väistämätön ongelma.

Hiilidioksidin muodostuminen ei ole toivottavaa, erityisesti ottaen huomioon hiilidioksidin rikastuminen ilmakehässä. Lisäksi huolellisessakin puhdistuksessa pääsee ilmakehään pieniä määriä haitallisia aineita, kuten esimerkiksi raskasmetalleja, SO_2 , NO_x jne.

Myös pyrolyysiä on joskus suoritettu teknisessä mitassa (kts. esimerkiksi "Vereinigte Wirtschaftsdienste GmbH", 4.10.1985, s. 9). Pyrolyysin haittoina on kuitenkin se, että muodostuu pääosaltaan kaasumaisia tuotteita

ja erittäin likaavaa koksijätettä.

Jätteen ja biomassan jalostusongelmaa ei siten ole vielä tyydyttävästi ratkaistu.

Esillä oleva keksintö tuo esiin yllättävän, tekniikan tasoon verrattuna oleellisesti edullisemman tämän ongelman ratkaisun, erityisesti ottaen huomioon, että saadaan hyvin suuri määrä arvokkaita tuotteita. Keksinnön kohteena on hiiltä sisältävien jätteiden ja biomassojen jatkokäsittelymenetelmä, jolle on tunnusomaista, että hiiltä sisältävät jätteet ja/tai biomassat saatetaan reagoimaan vedyn ja/tai vetyä sisältävien kaasujen ja/tai vetyä siirtävien yhdisteiden kanssa lämpötila-alueella 75 - 600°C, 1- 600 barin, parhaiten 2 - 500 barin paineessa ja 1 minuutin - 8 tunnin, parhaiten 15 minuutin - 6 tunnin viipymällä.

Keksinnön mukainen menetelmä mahdollistaa jätteiden, joista epäorgaaniset ainesosat, kuten lasi, metallit, kivimateriaalit ja vastaavat on poistettu, jalostamisen ilman enempää lajittelua arvokkaiksi hiilivedyiksi, so. C₁-C₄-hiilivetykaasuiksi, bensiinialueilla kiehuviksi hiilivedyiksi ja keskiraskaiksi ja raskaiksi öljyiksi, joita voidaan käyttää dieselöljynä ja lämmitystarkoituksiin. Esilajitellut materiaalit voidaan keksinnön mukaisesti jalostaa erityisesti myös siten, että alkuperältään synteettiset hiilipitoiset jätteet, kuten esimerkiksi muoviseokset, kumit, renkaat, tekstiilijätteet ainakin karkeasti erotetaan kasviperäisestä osasta tai biomassaosasta ja sen jälkeen suoritetaan erillinen hydrauskäsittely, mahdollisesti yhdessä teollisuusjätteiden, kuten esimerkiksi lakka- ja värijätteiden ja orgaanisten kemikaalien, teollisuuden tuotantojätteiden, autoteollisuuden orgaanis-synteettisten repimisjätteiden, puhdistamolietteen tai jäteöljyjen ja vastaavien kanssa. Tällöin

voidaan osittain erottaa suuri osa muista jätteistä, kuten paperista, elintarvikejätteistä, maatalous- ja metsätalousjätteistä, puusta, kasveista ja vastaavista, joita kuitenkin tietyssä määrin jää synteettiseen osaan.

Kotitalousjäte voidaan siten jalostaa esimerkiksi siten, että muovit, kumit, tekstiilijätteet ja vastaavat erotetaan ainakin karkeasti ja eriteltynä käsitellään hydraamalla tai esimerkiksi yhdessä vanhojen renkaiden ja/tai muovin ja/tai teollisuuden kemiallijätteiden ja/tai jäteöljyjen tai vastaavien kanssa.

Keksinnön mukaisissa olosuhteissa voidaan erittäin hyvin jalostaa arvokkaiksi nestemäisiksi tuotteiksi myös synteettiset yksittäiset komponentit. Keksinnön mukaisella menetelmällä voidaan myös erittäin hyvin hydrata yhdessä mainitut jätteet tai jäteseos hiilen ja hiiliainesten kanssa, kuten esimerkiksi kivihiiliöljyjäännosten, kivihiiliöljyjen, pyrolyysiöljyjen, maaöljyn, maaöljyjäännosten, muiden maaöljyainesten, öljyliuskeen, öljyliuskeainesten, öljyhiekan, bitumin ja vastaavien tai näiden aineiden seosten kanssa.

Edellä mainittujen epäorgaanisten materiaalien erottaminen hiilipitoisista materiaaleista voidaan suorittaa keksinnön tason mukaisesti. Nämä epäorgaaniset materiaalit voidaan viedä kaatopaikalle, mikäli niitä ei käsitellä edelleen. Myös jättemateriaalien ja biomassojen hienontaminen ja erottaminen voidaan suorittaa tekniikan tason mukaisesti. Mikäli laiterajoitukset eivät ole esteenä, voidaan keksinnön mukainen menetelmä suorittaa myös epäorgaanisten materiaalien läsnäollessa.

Jätteiden ne ainesosat, joita ei voida muuntaa hiilivedyiksi, kuten esimerkiksi rikki, typpi, happi ja halogeenit yhdisteidensä muodossa, saadaan hydrausreaktorina kaasui-

maisina vety-yhdisteinä, so. tuotteet ovat H_2S , NH_3 , HCl , H_2O jne.

Nämä yhdisteet voidaan tekniikan tason mukaisesti erottaa kaasupesujen avulla ja mahdollisesti johtaa jatkokäsittelyyn.

Esillä olevan keksinnön mukaisesti vältetään myös poltossa syntyneiden vaarallisten aineiden, kuten esimerkiksi NO_x :n, SO_2 :n tai dioksiinien muodostuminen. Vaarattomasti voidaan käsitellä myös vaikeasti poltettavia muoveja, kuten polyvinyylikloridia.

Hiilipitoisten jätteiden hydraus voidaan suorittaa erittäin hyvin tuloksin ilman katalyyttejä. Määrättyjen kiehumisalueiden reagoinnin ja selektiivisyyden suhteen voidaan osaksi saada vielä parempia tuloksia katalyyttien läsnäollessa, esimerkiksi raudan, molybdeenin, nikkelin, koboltin, volframin ja muiden hydrausaktiivisten metallien ja/tai niiden yhdisteiden läsnäollessa, jolloin nämä voivat muodostua yksittäisistä tai vähintään kahdesta tällaisesta komponentista ja metallit ja/tai niiden yhdisteet voivat olla kantajilla, esimerkiksi alumiinioksidilla, piidioksidilla, alumiinisilikaateilla, zeoliiteilla ja muilla ammattimiehen tuntemilla kantajilla tai kantajaseoksilla tai myös ilman kantajaa. Sellaisenaan ovat sopivia myös määrättyt zeoliitit.

Muita sopivia katalyyttejä voivat olla nk. jäte-katalyytit, kuten esimerkiksi lieskauunikoksi, Winklerkaasuttimen pöly, pölyt ja tuhkat, joita muodostuu kaasutettaessa hiilimetaaniksi (HKV-pöly), mutta myös rautaoksideja sisältävät seokset, esimerkiksi punalieju, Bayer-massa, Lux-massa, rautateollisuudesta saadut pölyt ja muut, jolloin nämä materiaalit voivat olla annostellut myös hydrausaktiivisten metallien ja/tai metalliyhdisteiden

kanssa, erityisesti raskasmetallisuolojen, kuten esimerkiksi rautasuolojen tai kromin, sinkin, molybdeenin, wolframin, mangaanin, nikkelin, koboltin suolojen kanssa, edelleen myös alkali- ja maa-alkali- jne. sekä näiden yhdisteiden seosten kanssa. Katalyytit voivat ainakin osittain olla esikäsiteltyjä sulfidoimalla. Hydrauskäsittely voi tapahtua laajoissa paine- ja lämpötilarajoissa, nimittäin väleillä 75 - 600°C ja 1 - 600 baria.

Synteettisten jätteiden, kuten muovien, muoviseosten, kumien, renkaiden, tekstiilijätteiden, teollisuusjätteiden ja vastaavien sekä niiden seosten hydrauskäsittely käyttämällä katalyyttejä tai ilman niitä, jolloin voidaan toimia sekoitusöljyjen läsnäollessa sekä seoksina hiilen, hiiliainesten, maaöljyn, maaöljyjäännösten, muiden maaöljyjäännösten, öljyliuskeen, öljyliuskeainesten, öljyhiekan ja sen ainesosien, bitumien ja saman tapaisten aineiden kanssa, tapahtuu 30 - 500 barin paineessa, parhaiten 50 - 450 barin paineessa. Lämpötila on 200 - 600°C, parhaiten 200 - 540°C, viipymä 1 minuutti - 8 tuntia, parhaiten 15 minuuttia - 6 tuntia.

Hydrauskaasuna voidaan käyttää erilaisia vetylaatuja: erittäin hyvin sopivia ovat vetylaadut, joita syntyy hiilivetypitoisten materiaalien kaasutusreaktioissa vesihöyryn kanssa, myös silloin, kun näissä on mukana esimerkiksi hiilimonoksidia, hiilidioksidia, rikkivetyä, metaania, etaania, vesihöyryä jne. Tällaiset materiaalit voivat olla mineraaliöljyjen jalostuksesta saatuja jäännöksiä tai peräisin hiilestä, puusta, turpeesta tai esimerkiksi hydraamalla suoritettua hiilen jalostuksen jäännöksistä. Sopivia ovat myös biomassat tai kotitalousjätteestä erotetut kasviperäiset osat. Erittäin hyvin sopivia ovat luonnollisesti myös puhtaat H₂-laadut, kuten esimerkiksi elektrolyysivety. Siten voidaan keksinnön mukaisesti esimerkiksi kotitalousjäte ensin erottaa

kasviperäiseen ja synteettiseen osaan ja sen jälkeen johtaa kasviperäinen osa kaasutukseen vedyn muodostamista varten, kun taas synteettinen osa käsitellään hydraamalla. Kasviperäinen osa voidaan myös johtaa käymiseen tai muuhun käsittelyyn.

Syöttötuote, josta yleensä on poistettu suurin osa epäorgaanisista materiaaleista ja joka mahdollisesti on kuivattu, hienonnettu tai sulatettu tai sekoitettu sekoitusöljyn tai muiden lisäaineiden kanssa, viedään sellaisenaan tai katalyytin kanssa sekoitettuna reaktiolämpötilaan ja käsitellään reaktiovyöhykkeessä hydrauskaasulla. Niissä tapauksissa, joissa korotetussa lämpötilassa muodostuu pumpattavissa oleva puuro jo sekoitus-säiliössä, voidaan syöttöaines pumpata hydraukseen. Pumpattavissa olevan puuron muodostamista varten voidaan lisätä nk. sekoitusöljyä, jota muodostuu prosessissa ja joka voi olla peräisin laitoksen eri lähteistä, sekoitusöljy voi olla myös muuta öljyä, joka ei ole peräisin laitoksesta.

Lopuksi voidaan lisätä vielä myös vettä tai höyryä. Pumpattavissa oleva puuro voi syntyä myös lisäämällä esimerkiksi maaöljykomponentteja, bitumia tai hiili-komponentteja. Syöttöaines voidaan kuljettaa hydrausreaktoriin kuitenkin myös esimerkiksi kuljetuskierukoiden ja muiden tekniikan tasoa vastaavien kuljetuslaitteiden avulla.

Reaktiovyöhyke voi muodostua yhdestä tai useammasta peräkkäin tai rinnakkain kytketystä reaktorista. Reaktorin (reaktoreiden) perään on kytketty mahdollisesti, yleensä vähintään yksi kuumaerotin, kuten tunnetaan pohjafaasin hydrauksesta, jossa erottimessa tapahtuu erottaminen kuumaerottimen lämpötilassa kaasumaisiin komponentteihin, jotka poistetaan, ja kuumaerottimen pohjajakeeseen.

Kaasumaiset osat jäähdytetään, jolloin saadaan nestemäisiä hiilivetyjä, jotka jatkokäsitellään tekniikan tason mukaisesti, kuten esimerkiksi seuraavissa hydraavissa hajotusvaiheissa tai raffinoitivaiheissa ja erottamalla tislamalla. Nämä voidaan osaksi kuitenkin palauttaa sekoitettavaksi syöttöaineksen kanssa. Kondensoitumattomista kaasuista poistetaan pesujen avulla H_2S , NH_3 , HCl , mahdollisesti myös CO ja CO_2 .

Saadun kaasun vety voidaan palauttaa hydrauskaasuna hydrausreaktoriin (reaktoreihin). Kaasumaisissa tuotteissa olevien alempien hiilivetyjen jalostus esimerkiksi höyrydeformoimalla on myös mahdollista, jolloin saadaan lisää vetyä.

Kuumaerottimen kaasufaasista saadut tuotteet, erityisesti normaaliolosuhteissa nestemäiset tuotteet, voidaan, kuten edellä on jo mainittu, johtaa raffinoitivaiheeseen, joka yleensä toimii hydraavasti. Tällöin voidaan vielä mukana olevat pienet heteroatomit sisältävät yhdistemäärät täydellisesti jatkokäsitellä hydraamalla niin, että tämän jälkeen tuotteet eivät käytännöllisesti katsoen sisällä rikkiä, typpeä ja halogeeneja. Korkeammalla kiehuvat osat voidaan johtaa ainakin yhteen krakkauslaitokseen, erityisesti hydrokrakkauslaitokseen. Tarvittaessa voidaan käsittelystä palauttaa myös määrätyt osat jälleen jätteen hydraukseen tai kohtaan ennen jätteen hydrausta.

Kuumaerottimen pohjajae voidaan jatkokäsitellä eri tavoin, esimerkiksi tyhjötislaamalla, jolloin tyhjötislauksen pohjajae voidaan johtaa kaasutukseen vedyksi ja hiili-monoksidiksi. Kaasutuksessa muodostuneet kaasut yhdistetään tässä tapauksessa edullisesti edellä kuvattuihin pesuihin ja kaasun jatkokäsittelyyn. Tyhjötislauksen jäännös voidaan kuitenkin myös koksata tai deasfaltoida tai

jatkokäsittelä muilla tekniikan tason mukaisilla menetelmillä. Saadut jäännökset ja tuhkat sisältävät metalliset epäpuhtaudet, jotka voidaan tekniikan tason mukaisesti varastoida. Ne voidaan kuitenkin myös johtaa metallien talteenottoon metalliteollisuuteen tai mahdollisesti käyttää katalyytteinä jätteen hydrauksessa. Kuumaerottimen pohjajakeelle tai -jäännökselle voidaan kuitenkin suorittaa myös ylikriittinen uutto, esimerkiksi propaanilla, butaanilla tai korkeammalla kiehuvilla hiilivedyillä, jotka itse voidaan ottaa esillä olevasta menetelmästä. Tällöin voidaan uuttoaaine ainakin osittain johtaa jo itse hydrausreaktoreihin, jotta saavutettaisiin haluttu uuttamisaste. Kuumaerottimen pohjajaetta voidaan käyttää myös sekoitusöljynä, kuten myös tyhjötislauksen jäännöstä, erityisesti deasfaltoinnin jälkeen.

Kuvio 1 esittää esimerkkimäisesti keksinnön mukaista menetelmää esimerkkimäisine vaiheineen.

Kuvio 2 esittää esimerkkiä keksinnön mukaisesta menetelmästä, jossa on eteenkytketty liuotinkäsittely.

Kuvio 3 esittää jäteöljyn raffinoinnin yhdistämistä keksinnön mukaiseen menetelmään.

Kuvio 4 esittää yksittäisten jakeiden saantojen riippuvuutta lämpötilasta.

Seuraavassa on yksityiskohtaisesti selvitetty kuviota 1:

Jäteaineet tulevat sekoituslaitteeseen 1 hienontamisen jälkeen, jolloin tarvittaessa syöttöaines voidaan vielä jauhaa laitteeseen 1 liittyen tai ennen laitetta 1. Lisäksi säiliöön 1 voidaan johtaa sekoitusöljyä, joka saadaan talteenotetuista nestetuotteista 2, tai muualta

saatua öljyä 2a.. Edelleen säiliöön 1 voidaan lisätä katalyyttiä 3. Syöttöaines hydrataan reaktorissa 5 joltamalla vetyä 4 tai vetyä sisältävää kaasua.

Reaktorin 5 asemesta voidaan käyttää myös useampaa reaktoria. Reaktorista 5 hydrattu tuote tulee kuumaerottimeen 6. Täällä tapahtuu erottaminen kuumaerottimen lämpötilassa kaasun muodossa oleviksi tuotteiksi 7, jotka tulevat lämmönvaihtimen 8 kautta erottimeen 9. Erottimessa 9 poistetaan jäähdyttämisen jälkeen nestemäiset tuotteet, kun taas kaasumaiset tuotteet poistuvat huipusta.

Nestemäiset tuotteet jatkokäsittelään tavalliseen tapaan, esimerkiksi tislaamalla tai mahdollisesti ^{hydrauslohkaisemalla} hydrauslohkaisemalla raskasöljyosa tai raffinoimalla.

Kaasuista poistetaan kohdassa 10 mukana seuraavat H_2S -, NH_3 -, HCl -, CO_2 -määrät ja muut saateaineet. Vety johdetaan kiertoon ja edelleen hydrausreaktoriin tai ennen sitä sijaitsevaan kohtaan. Kaasumaiset hiilivedyt voidaan myös erottaa ja osa hiilivedystä tai mahdollisesti ne kokonaan voidaan muuntaa höyryreformoimalla 11 ja hiilimonoksidiksi.

Nestemäinen tuote poistetaan kuumaerottimen pohjalta ja johdetaan esimerkiksi tyhjötislaukseen 12. Täältä saadaan lisää öljyä 13, joka myös voidaan käyttää jäteöljynä.

Tyhjötislauksen pohja voidaan esimerkiksi koksata kohdassa 14. Myös koksauksesta huipun kautta poistetut tuotteet 15 viedään laitoksen kaasumaisten ja nestemäisten tuotteiden jatkokäsittelyyn. Saatu koksi 16, joka sisältää myös tuhka-ainekset, mukaanlukien metallit, voidaan viedä kaasutukseen 17 tai se voidaan tekniikan tason mukaisesti vastaavasti varastoida tai käyttää osittain katalyyttinä koostumuksesta riippuen.

Tynjötislauksen pohja voidaan vaihtoehtoisesti kaasuttaa suoraan kohdassa 17. Saadut kaasut 18 tulevat laitoksen kaasun käsittelyyn, kun taas saatu tuhka 19 tai noki voidaan varastoida tai polttaa tai johtaa jatkojalostukseen, esimerkiksi metalliteollisuuteen tai se voidaan osittain käyttää katalyytteinä koostumuksesta riippuen.

Lisävaihtoehto on, että kuumaerottimen sisältö uutetaan ylikriittisellä kaasulla. Tähän soveltuvat esimerkiksi propaani, butaani, naftaleikkeet, mutta myös korkeamman kiehumispään hiilivetyleikkeet. Uute jatkokäsittelään tavalliseen tapaan. Jäljelle jäänyt jäännös voidaan jatkokäsitellä, kuten kuumaerottimen pohja tai jäännös. Erityisesti useampaa peräkkäin kytkettyä hydrausreaktoria käytettäessä voidaan uuttoaaine johtaa jo ainakin osittain itse reaktoreihin.

Jos syöttötuotteet sisältävät suhteellisen paljon hetero-atomeja, kuten rikkiä, typpeä tai halogeeneja, voidaan erottimesta 9 saatu nestemäinen tuote ensin raffinoida 20, yleensä hydraamalla. Raffinoitu tuote johdetaan tislaukseen 21, mutta kuitenkin myös tisle voidaan raffinoida. Tislauksen pohja voidaan lohkaista krakkausvaiheessa 22 alhaalla kiehuviksi tuotteiksi 23.

Kuviossa 1 esitetty käsittely on esimerkkimäinen eikä rajoita jätteen keksinnön mukaista hydrauskäsittelyä, koska hydrausreaktoreista saatavien tuotteiden tekniikan taso käsittää lukuisia muunnelmia.

Jätteiden hydrauskäsittelyssä voidaan käyttää myös jäteöljyjä tai jäteöljykäsittelyn jäännöksiä, kuten kuviossa 3 on esimerkkimäisesti esitetty.

Kiinteiden aineiden, veden ja vastaavien erottamiseksi voidaan jäteöljy syöttää esimerkiksi varastotankista

1 fysikaaliseen ja/tai kemialliseen erotus- tai puhdistuslaitokseen 2. Näin esipuhdistettu tuote voidaan linjan 3 kautta syöttää hydrausreaktoriin 4 tai raffinointiin 7. Hydrauksen kuumaerottimesta 5 saadut kaasumaiset tai nestemäiset tuotteet voidaan johtaa linjan 6 kautta jäteöljyn raffinointiin 7. Raffinoidun jäteöljyn tislauksen 8 pohja voidaan linjan 9 kautta myös syöttää reaktoriin 4.

Hydrattavat jätteet otetaan varastosta 10, josta ne tulevat ensin hienonnus- ja sekoitussäiliöön 11 kohdan 12 syöttöaineksen kanssa reaktoriin 4. Kohdan 13 kautta voidaan lisätä esimerkiksi muita raskaita mineraali- tai hiiliperäisiä öljyjä. Kuumaerottimen pohja tai jäännös voidaan syöttää kaasutukseen 15 esimerkiksi linjan 14 kautta.

Keksinnön mukaisesti voidaan hydrauskäsittelyn eteen kytkeä myös liuotinkäsittely sopivilla liuottimilla, esimerkiksi vetyä siirtävillä liuottimilla, minkä jälkeen voidaan joko liuenneesta ja liukenemattomasta osasta muodostuva koko seos syöttää hydrausreaktoriin tai liuotuslaitteen jälkeen tapahtuu liuunneen ja liukenemattoman osan erottaminen ja liuos tai liukenematon osa johdetaan hydrausreaktoriin (reaktoreihin). Peräänkytketyn tislauksen avulla voidaan liuotin tavalliseen tapaan palauttaa. Erotettu, liukenematon kiintoaines voidaan myös johtaa kaasutukseen tai koksaukseen.

Myös tässä keksinnön mukaisessa menetelmän muunnoksessa voidaan syöttöaines hydrata seoksena hiilen ja/tai hiiliainesten ja/tai maaöljyjäännösten ja/tai maaöljyn tai vastaavien kanssa.

Myös tähän jätteiden keksinnön mukaiseen jatkojalostukseen ovat mahdollisia lukuisat laitemuunnokset, jotka vastaavat

tekniikan tasoa.

Sopivia liuottimia ovat esimerkiksi tetraliini, antraseeniöljy, isopropanoli, kresolia sisältävät öljyt, dekaliini, naftaliini, tetrahydrofuraani, dioksaani, kuitenkin myös esimerkiksi maaöljyperäiset, hiiliperäiset tai itse laitoksesta peräisin olevat hiilivedyt ja öljyt ja happea sisältävät hiilivedyt ja öljyt. Lopuksi voidaan lisätä myös vettä tai höyryä.

Liuotinten keksinnön mukaista käyttöä on selvitetty lähemmin esimerkkimäisesti kuviossa 2:

Säiliössä 1 hienonnettu materiaali ainakin osittain liuotetaan tai suspendoidaan korotetussa lämpötilassa. Laitteessa 2 voidaan erottaa liukenematon aines, joka johdetaan jatkokäittelyyn esimerkiksi koksaukseen 3 tai kaasutukseen 4. Liuos tai suspensio hydrataan tämän jälkeen hydrausreaktorissa (reaktoreissa) 5. Parhaiten käytetään vetyä siirtävää liuotinta, kuten esimerkiksi tetraliinia, dekaliinia, antraseeniöljyä, kreosoottiöljyä tai myös korkealla kiehuvia öljyjä jne. niin, että hydraus voidaan suorittaa myös alhaisissa vetypaineissa aina 1 barin vetypainealueelle asti. Viipymä ja vetypaine määrätään keksinnön mukaisessa hydrauksessa toisistaan riippuen. Hydraustuote voidaan tavalliseen tapaan jatkokäsitellä, esimerkiksi tislaamalla (6).

Toisessa esimerkissä toimitaan antraseeniöljyn läsnäollessa, jolloin hydrattava jättemateriaali, mahdollisesti seoksena hiilimateriaalien ja/tai mineraalimateriaalien kanssa ensin liuotetaan lisäämällä vahvoja happoja, esimerkiksi fluorivetyä ja/tai p-tolueenisulfonihappoa noin 370 - 420°C:ssa ja mahdollisesti liukenemattomien materiaalien erottamisen jälkeen hydrataan 75 - 220°C:ssa, parhaiten 150 - 200°C:ssa ja 1 - 5 barin vetypaineessa, parhaiten

1 - 2 barin vetypaineessa lisäämällä suoloja SbCl_5 , SbF_5 jne. sekä HF , kuten HCl , jotka sopivat vahvojen kompleksisten happojen muodostamiseen. Seuraavassa hydrausvaiheessa voidaan tyydyttämättömät tuotteet muuntaa tyydytetyiksi.

Esimerkiksi myös SRC-(Solvent Refined Coal)-hiilihydrauksen olosuhteissa voidaan jätteet, mahdollisesti seoksena biomassojen sekä mahdollisesti seoksena hiili- ja mineraalimateriaalien kanssa, kuten esimerkiksi maaöljyjäännösten kanssa, saattaa reagoimaan niin, että saadaan korkeat saannot tislattavia öljyjä. Sopivat olosuhteet liuotusvaiheissa ovat $380 - 480^\circ\text{C}$. Hydrausvaiheessa toimitaan yleensä $350 - 450^\circ\text{C}$:ssa ja 110 - 250 barin paineessa, parhaiten 120 - 220 barin paineessa, jolloin voidaan käyttää tavanomaisia hydrauskatalyyttejä.

Hakijan suorittamat tutkimukset ovat osoittaneet, että hydraavalle hiili- ja maaöljyjäännösten käsittelylle kehitetyt menetelmät sopivat myös hiiltä sisältävien, aivan erilaisia materiaaleja sisältävien jäteseosten, erityisesti jätteiden synteettisen osan, mahdollisesti seoksena hiili- ja mineraalimateriaalien kanssa, hydraavaan lohkaisemiseen, myös silloin, kun nämä ovat yksittäisissä, mahdollisesti muunnetuissa muodoissa.

Esimerkkejä tällaisista menetelmistä ovat, niihin kuitenkin rajoittumatta: H-Oil-menetelmä (HRI Inc. and Texaco Development Corp.), Canmet-menetelmä (Partec Lvalin Inc./Petro Canada), LC-Fining-menetelmä (Lummus Crest. Inc.) Veba Kombikrack-menetelmä (VEBA), VEBA LO-krakkausmenetelmä (VEBA), RCD Unibon-menetelmä (UOP Process Division Research Co./UOP Co.), Resifining-menetelmä (Exxon Research and Engineering Co.), Unicracking- ja Unicracking/HDS-menetelmä (Union Oil of California), HC Unibon-menetelmä (UOP Process Division of UOP Inc.), Isocracking-menetelmä

(Chevron Research Co.), Heavy Oil Cracking-menetelmä (Phillips Petroleum), Dynacracking-menetelmä (Hydrocarbon Research Inc.), Linde-Hydrokonverter-menetelmä jne.

Niissä tapauksissa, joissa näissä menetelmissä on kyse kiinteäkerroskatalyytti-menetelmistä, voidaan keksinnön mukaisesti hydrauskäsitellä ainakin liukoinen jäte, esimerkiksi hiilivetyöljy ja maaöljy tai niiden komponentit.

Keksinnön mukaisesti voidaan jäteseoksia hydrata myös siten, että kasviperäisen ja synteettisen jätteen seokset, joihin mahdollisesti on lisätty biomassaa, saatetaan reagoimaan eri vaiheissa olosuhteissa, joissa toisaalta tapahtuu oleellisesti kasviperäisen osan tai paperiosan ja biomassaosan hydrolyyttinen ja hydraava reaktio ja toisaalta synteettisen orgaanisen jätteen hydrausreaktio. Molemmat vaiheet voidaan suorittaa myös vetyä luovuttavan liuottimen läsnäollessa.

Hydrauskäsittelyn ensimmäinen vaihe voi siten tapahtua hydrauskatalyyttien läsnäollessa ja 1 - 150 barin, parhaiten 25 - 60 barin paineessa, jolloin parhaiten toimitaan veden ja muiden proottisten liuottimien, kuten esimerkiksi alkoholien läsnäollessa. Tämän jälkeen voidaan liuotinuuton avulla erottaa pääasiassa kasviperäisestä osasta saadut öljyt, minkä jälkeen osa, jota hydraus ei ole lohkaissut, voidaan lohkaista 2. vaiheessa jo kuvatuissa olosuhteissa myös hydraamalla.

Vaiheittainen käsittely voi tapahtua myös siten, että kasviperäiset osat tai paperiosat tai biomassat lohkaistaan hydrolyyttisesti ensimmäisessä vaiheessa, esimerkiksi alkalien tai happojen läsnäollessa, jolloin tämä reaktio voi mahdollisesti tapahtua hiilimonoksidin läsnäollessa ja parhaiten veden ja/tai muiden proottisten liuottimien, kuten esimerkiksi alkoholien läsnäollessa, ja toisessa

vaiheessa saatetaan reagoimaan hydraamalla synteettinen tai pääosaltaan synteettinen osa.

Vaihtoehtoisesti voidaan jäte- ja/tai biomassasta erottaa kasviperäiseen osaan ja synteettiseen osaan ja käsitellä erillään kuvatuissa olosuhteissa.

Myös näissä tapauksissa voidaan toimia käyttämällä katalyyttejä tai myös ilman niitä. Mahdollisesti voidaan ennen toista vaihetta suorittaa kuivaus.

"Vaiheet" on esillä olevassa keksinnössä ymmärrettävä siten, että jokin määrätty vaihe, kuten esimerkiksi edellä mainittu ensimmäinen vaihe, jossa hydralyyttisesti hajotetaan kasviperäinen osa, voi itse muodostua useammasta, rinnakkain tai peräkkäin kytketystä vaiheesta.

Seuraavissa esimerkeissä saatiin hyviä tuloksia toimittaessa taulukoissa 1 - 7 ei-annetuissa koeolosuhteissa, jotka olivat 50 - 500 barin paine, 200 - 600°C ja 1 minuutin - 8 tunnin viipymä: Taulukkoon 1 kootut kokeet suoritettiin autoklaavissa 450°C:ssa ja 100 barin paineessa (kylmänä) synteetikaasuvedyllä. Sekoitusöljynä käytettiin krakkaus-tyhjötislettä jätteesseen nähden suhteessa 3:7. Viipymä oli 4 tuntia. Katalyyttiä ei käytetty.

Taulukko 1

Syöttö	Rea- goinut	CO-CO ₂	Hiilivety		
			C ₁ -C ₄ HV paino-%	Kiehu- misp. <390°C paino-%	Kiehu- misp. <390°C paino-%
Muovijäte ¹	99,5	0,5-3	1-6	42-93	0,5-56,5
Viherjäte ²	99,3	2	2	82	14
Vaahtomuovi ³	98	19	10	52	19
Mattopohjat	97	1-6	10-35	35-52	7-54
Polyetyleenin, polypropyleenin, polystyreenin seos	99,7	0,5	1	93	5,5
Renkaiden polyetyleenin pleksilasin seos	98,5	3	4	58	35

- 1 Polyetyleeni, polypropyleenin, polyakrylaatin, kautsun, renkaiden ja polystyreenin seos
- 2 Synteettiset orgaaniset jätekomponentit, muk. PVC, jätteidenerotuslaitoksien päivänäytteestä
- 3 Polyuretaani/polystyreeni

Polystyreeni kohottaa aromaattien osuutta. Käytetyillä muovijäteseoksilla aromaattien osuus oli noin 25 paino-%.

Analogisia tuloksia saadaan korotetussa vetypaineessa, jolloin voidaan käyttää lyhyempiä viipymiä.

Taulukkoon 2 on koottu tulokset jätteidenerotuslaitoksesta saadun synteettisen osan, jossa on 15 paino-% klooripitoisia polymeerejä, hydrauskäsittelystä hydrausajan funktiona

450°C:ssa. Paine oli 200 baria (kylmänä). Seoksen lisäkomponenttina käytettiin viimeistä koetta lukuunottamatta käytettyä koneöljyä suhteessa jätteeseen 1:2,3. Katalyyttiä ei käytetty.

Taulukko 2

Reaktio- aika tuntia	Reagoinut HV (%), jonka kp. 390°C	Hiilivety/kiehumisalue			
		C ₁ -C ₄ HV paino-%	<180°C paino-%	180-390°C paino-%	>390°C paino-%
2	59	1	24	34	41
4	81	2	34	45	19
4 ¹	86	21	47	18	14
4 ²	89,5	28,5	47	14	10,5
6	97	21	56	20	3
6 ³	99	23	65	11	1

- 1 2 tunnin kuluttua jäähdytettiin, laskettiin välillä
paine pois ja nostettiin uudelleen 2 bar H₂-paineeseen.
2 Bitumilisäys, jolloin jätteen suhde bitumiin 2:1.
3 "Oman öljyn" (180 - 390°C) kanssa.

Taulukko 2 osoittaa, että hiilivetyjen, joiden kiehumispiste on <180°C, saanto kasvaa 4 paino-%:sta (2 tuntia) 65 paino-%:iin (6 tuntia), kun taas korkealla kiehuvan jakeen, jonka kiehumisalue on >390°C, osuus laskee 21 paino-%:sta 1 paino-%:iin. Jos jaetta, jonka kiehumisalue on 180 - 390°C, käytetään "omana öljynä" seoksena jätesyötön kanssa, niin myös tämä oma öljy reagoi lähes kvantitatiivisesti alhaalla kiehuviksi hiilivedyiksi.

Peräänkytketyn hydrausraffinoinnin avulla voidaan tuotejakeiden halogeenipitoisuus poistaa lähes kvantitatiivisesti (1 ppm). Koko hiilivetytuote voidaan hydrausraffinoida myös sellaisenaan.

Esimerkiksi viherjätteen synteettisestä jätteestä saatu, välillä 180 - 390°C kiehuva hiilivetyjäte, joka sisälsi 2400 ppm klooria, hydrausraffinoitiin 50 barin vetypaineessa ja 270°C:ssa. Klooria ei voitu osoittaa saadusta tuotteesta.

Kuviossa 4 on esitetty yksittäisten jakeiden saannon riippuvuus lämpötilasta 2 tunnin viipymällä. Oleellisesti samantapaisia tuloksia saadaan, kun käytetään synteettistä jätettä lisäämättä sekoitusöljyä ja kun yhdessä jätteen kanssa käytetään maaöljyn jäännösöljyä. Myös tällöin jäte reagoi lähes kvantitatiivisesti, jolloin samanaikaisesti tapahtuu maaöljyjäännöksen hydrauslohkeaminen. Myös ruskohiilen ja kivihiilen seoksia voidaan hydrauslohkaista hyvin tuloksin. Näin tapahtuu myös muiden mineraliöljyjen läsnäollessa.

Taulukoissa 3 ja 4 on annettu tulokset, jotka saatiin hydrattaessa synteettisten jäteainesten, mukaanlukien PVC:n seosta, joka oli saatu jätteidenerotuslaitteen päivänäytteestä ja joka sisälsi 10 - 50 paino-% kasviperäistä osaa, sekä synteettisen jätteen seosta, joka sisälsi 20 - 60 paino-% jätepaperia. Toimittiin 450°C:ssa 200 barin paineessa ja 4 tunnin viipymällä käyttämättä katalyyttejä. Käytettiin hiilihydrauksesta saatua tyhjötislettä jäte:VD-suhteessa 3:1. Annettujen tuotteiden lisäksi muodostui vettä, jota taulukoissa ei ole annettu.

Taulukko 3

Syöttö Synteettinen osa: kasvi- peräinen osa (märkä) vi- herjätteestä	Rea- goinut	CO/CO ₂ paino-%	C ₁ -C ₄ HV paino-%	Kp. <390°C paino-%	Kp. >390°C paino-%
9 : 1	99,5	3	3	79	15
8 : 2	99,6	4	5	74	17
1 : 1	99,6	7	10	63	20
2 : 8 kasviperäinen osa kuivana	78	5	16	50	29

Taulukko 4

Syöttö Synteettinen osa: jätapa- periosa (märkä) vi- herjätteestä	Rea- goinut	CO/CO ₂ paino-%	C ₁ -C ₄ HV paino-%	Kp. <390°C paino-%	Kp. >390°C paino-%
80 : 20	99,5	5	5	65	25
66 : 34	99,5	7	11	49	33
40 : 60	99,5	13	9	41	37

Taulukossa 5 on annettu reaktio ja saanto katalyyteistä riippuen. Toimittiin 450°C:ssa 200 barin paineessa ja 4 tunnin viipymällä. Lisäkomponentteina käytettiin käytettyä akseliöljyä jäte-suhteessa 1:2. Jätteenä käytettiin jätteidenerotuslaitoksen synteettistä orgaanista osaa. Valittiin sellaiset olosuhteet, että voitiin verrata aikaisempiin taulukoihin. Samankaltaisia tuloksia saadaan kuitenkin myös muuttamalla olosuhteita.

Taulukko 5

Katalysaattori	Reaktio HV:ksi, jonka kp. <390°C	Kiehumisalue			
		C ₁ -C ₄ HV paino-%	<180°C paino-%	180-390°C paino-%	>390°C paino-%
-	81,4	2	38	45	15
Ni/Mo/Al ₂ O ₃	88	1	41	46	12
Ni/Mo/alumiini- silikaatti	98	114	58	26	2
Fe(II)asetyyli- asetonaatti	92	11	38	43	8
Ni(II)asetaaatti	92	9	33	50	8
Lieskauunikoksi +5 paino-% FeSO ₄	90	6	53	31	10

Taulukko osoittaa, että myös hydrauskatalyyteillä, kuten Ni/Mo/alumiinisilikaatilla voidaan saavuttaa erittäin korkeita reaktioita, jolloin samanaikaisesti saadaan suuri osa jakeita, joiden kiehumispistealue on alle 390°C. Rauta- ja nikkeli-katalyyteillä voidaan saada erityisen suuri osa yhdisteitä, joiden kiehumisalue

on 180 - 390°C, kun taas sellaisilla katalyyteillä kuin lieskauunikoksi ja FeSO_4 voidaan saada suuri osa yhdisteitä, joiden kiehumispistealue on <180°C. Muuttamalla lämpötilaa, painetta ja viipymää voidaan myös muuttaa annettuja selektiivisyyksiä.

Jatkuvatoimisissa kokeissa saatettiin 2 tunnin viipymällä 450°C:ssa ja 200 barin paineessa ragoimaan 2 kg/tunti synteettis-orgaanista jätettä maaöljyjäännösöljyssä suhteessa 30:70, jolloin toimitettiin ilman katalyyttiä, käyttämällä Ni/Mo/alumiinisilikaattia ja käyttämällä lieskauunikoksi/ FeSO_4 -katalyyttiä. Taulukko 6 osoittaa, että tällöin voitiin vielä huomattavasti parantaa taulukoissa 2 ja 5 saatuja tuloksia. Kokeiden kesto aika oli kulloinkin yli 700 tuntia.

Taulukko 6

Katalysaattori	Reaktio HV:ksi, jonka kp. <390°C	Kiehumisalue			
		$\text{C}_1\text{-C}_4$ HV paino-%	<180°C paino-%	180-390°C paino-%	>390°C paino-%
-	88	1,5	39,5	47	12
Ni/Mo/Al.- silikaatti	99	10	65	24	1
Lieskauunikoksi +5 paino-% FeSO_4	93	4	58	31	7

Samanlainen tulos saatiin käyttämällä käytettyä koneöljyä maaöljyjäännösöljy-lisäyksen asemesta. Vielä hieman parempia tuloksia saatiin lisäämällä 25 paino-% maaöljyjäännösöljyä ja 75 paino-% "omaa öljyä" (180 - 390°C),

kuten käy ilmi taulukosta 7.

Taulukko 7

Katalysaattori	Reaktio HV:ksi, jonka kp. <390°C	Kiehumisalue			
		C ₁ -C ₄ HV paino-%	<180°C paino-%	180-390°C paino-%	>390°C paino-%
~ 1,4 ~	89	2	38	49	11
Ni/Mo/Al.- silikaatti	99	7	68	24	1
Lieskauunikoksi +5 paino-% FeSO ₄	95	3	62	30	5

Koska vedyn merkitys yhä kasvaa ja sitä jo nykyään valmistetaan lukuisissa yrityksissä, olkoonpa sitten synteisi-
kaasun valmistuksen kautta, elektrolysoimalla tai fotoelektro-
lysoimalla, ja sitä voidaan lisäksi kuljettaa suuria
etäisyyksiä putkilinjojen avulla, voidaan lukuisiin
valittuihin paikkoihin, ennen kaikkea asutuskeskusten
läheisyyteen rakentaa esillä olevan keksinnön mukaisesti
suuria laitoksia, jotka voivat pitää huolen koko alueen
jätteistä, jolloin samalla voidaan välttää kaatopaikat,
erityisesti myös erikoiskaatopaikat ja välttää jätteiden
poltto, joka, kuten edellä on kuvattu, aiheuttaa vielä
lisää ratkaisemattomia ongelmia. Erona jätteidenpoltto-
laitoksiin, jotka tuovat mukanaan suuren CO-kuormituksen,
ja pyrolyysilaitokseen, joissa syntyy suuria määriä
kaasuja, keksinnön mukaisessa menetelmässä tuotetaan
arvokkaita nestemäisiä tuotteita, jolloin kulutustuotteiden
kierrättäminen tulee mahdolliseksi entistä paremmalla
tavalla.

Tekniikan tason kuvauksessa on jo todettu, että ammattimiehet ovat nähneet vaivaa muilla suunnilla, mutta että pakottavasta tarpeesta huolimatta tähän mennessä ei ole tyydyttävästi kyetty pääsemään jätteistä eroon. Esillä oleva keksintö on sen sijaan yhdellä kertaa tuonut esiin erinomaisen ratkaisun.

Patenttivaatimukset

1. Menetelmä hiiltä sisältävän jätteen hydraavaa käsittelyä varten, lukuunottamatta menetelmää jätekumin hydraavaa krakkausta varten) rikin kanssa synergistisesti vaikuttavan katalyysaattorin läsnäollessa, joka muodostuu rautayhdisteestä, johon on lisätty metallia valittuna ryhmästä Cr, Mo, M, Se ja Te, saattamalla reagoimaan vedyn ja/tai vetyä sisältävän kaasun ja/tai vetyä siirtävän yhdisteen (vetyä lahjoittavan liuottimen) kanssa, t u n n e t t u siitä, että hiiltä sisältävien synteettistä tai pääasiassa synteettistä alkuperää olevien jätteiden seos hydraavasti reagoimaan vedyn ja/tai vetyä sisältävän kaasun kanssa lämpötilassa 200 - 600°C, edullisesti 200 - 540°C paineessa 30 - 500 bar, edullisesti 50 - 450 bar ja viipymäajan ollessa 1 minuutti - 8 tuntia, edullisesti 15 minuuttia - 6 tuntia ja käytettäessä vetyä lahjoittavaa liuotinta saatetaan hydraavasti reagoimaan lämpötilassa 75 - 500°C, edullisesti 80 - 480°C ja paineessa 1 - 300 bar.

2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että ensimmäinen vaihe suoritetaan vetyä lahjoittavan liuottimen kanssa tai ilman proottisen liuottimen, erityisesti veden, läsnäollessa, paineessa 1 - 150 bar ja lämpötilassa 75 - 500°C.

3. Patenttivaatimuksen 1 ja 2 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että käytetään sekoitusöljyä.

4. Patenttivaatimusten 1 - 3 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että hydrattavat jätteet saatetaan reagoimaan seoksena maaöljyn ja/tai maaöljykomponenttien, erityisesti maaöljyjätteiden ja/tai hiilen ja/tai hiilikomponenttien ja/tai öljyliuskeen ja/tai öljyliuskekomponenttien ja/tai öljyhiiekka-utteen ja/tai bitumin ja/tai asfaltin ja asfalteenin kanssa seoksena.

5. Patenttivaatimuksen 1 - 4 mukainen menetelmä, t u n n e t -
t u siitä, että hydrataan niin sanottu Wegwerf-katalyytin
läsnäollessa.

6. Patenttivaatimusten 1 - 5 mukainen menetelmä, t u n n e -
t u siitä, että katalyytteinä käytetään hiilenjalostuksesta
saatuja pölyjä ja tuhkia, jotka mahdollisesti annostellaan
hydrausaktivoitujen metallien ja/tai niiden yhdisteiden kanssa.

7. Patenttivaatimusten 1 - 6 mukainen menetelmä, t u n n e t -
t u siitä, että toimitaan käyttämällä mukana katalyytteinä
lieskauunikoksia ja/tai Winkler-pölyjä, esimerkiksi HTW-pölyä
(Hoch-Temperatur-Winkler-pöly) ja -tuhkia ja/tai HKV-pölyä
(Hoch-Temperatur-Kohle-Vergasung), joita mahdollisesti annos-
tellaan hydrausaktivoitujen metallinen ja/tai niiden yhdisteiden
kanssa. vrt.
E P 18220
S. 12
Hochtem.

8. Patenttivaatimusten 1 - 7 mukainen menetelmä, t u n n e t -
t u siitä, että toimitaan rautaa sisältävien katalyyttien
läsnäollessa, joita mahdollisesti annostellaan muiden hydraus-
aktivoitujen metallien ja/tai niiden yhdisteiden kanssa.

9. Patenttivaatimusten 1 - 8 mukainen menetelmä, t u n n e t -
t u siitä, että toimitaan nikkeliä ja/tai molybdeeniä ja/tai
wolframia ja/tai kobolttia sisältävien katalyyttien, jotka
mahdollisesti ovat kantajilla, läsnäollessa.

10. Patenttivaatimusten 1 - 4 mukainen menetelmä, t u n n e t -
t u siitä, että toimitaan käyttämättä katalyyttia.

11. Patenttivaatimuksen 1 - 10 mukainen menetelmä, t u n -
n e t t u siitä, että hydraava reaktio suoritetaan "oman
öljyn" läsnäollessa. ?

12. Patenttivaatimuksen 1 - 11 mukainen menetelmä, t u n -
n e t t u siitä, että hydrattava, hiiltä sisältävä jäte ainakin
osittain on liuotettu ja lopuksi hydrataan.

13. Patenttivaatimuksen 1 - 12 mukainen menetelmä, t u n -
n e t t u siitä, että hydraavan käsittelyn eteen on liitetty
oleellisesti hydrolyyttinen vaihe.

14. Patenttivaatimuksen 1 - 13 mukainen menetelmä, t u n -
n e t t u siitä, että hydraavan reaktion tuotteelle suori-
tetaan ainakin osittain hydraava rafinointi.

Patenttivaatimukset

1. Menetelmä hiiltä sisältävien jätteiden ja biomassojen jatkokäsittelymiseksi, t u n n e t t u siitä, että hiiltä sisältävät jätteet ja/tai biomassat saatetaan reagoimaan vedyn ja/tai vetyä sisältävien kaasujen ja/tai vetyä siirtävien yhdisteiden (vetyä lahjoittavien liuottimien) kanssa lämpötila-alueella 75 - 600°C, 1 - 600 barin paineessa, parhaiten 2 - 500 barin paineessa ja 1 minuutin - 8 tunnin viipymällä, parhaiten 15 minuutin - 6 tunnin viipymällä.
2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että hydrauskäsitellään alkuperältään synteettisten jätteiden ja/tai kasviperäisten jätteiden tai jätepaperia sisältävien jätteiden ja/tai biomassojen seoksia.
3. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että hiiltä sisältävien jätteiden, joiden alkuperä on synteettinen tai pääosaltaan synteettinen, seokset saatetaan reagoimaan lämpötilassa 200 - 600°C, edullisesti lämpötilassa 200 - 540°C, parhaiten lämpötilassa 300 - 500°C, 30 - 500 barin paineessa, edullisesti 50 - 450 barin, parhaiten 30 - 350 barin, paineessa ja 1 minuutin - 8 tunnin, edullisesti 15 minuutin - 6 tunnin, parhaiten 20 minuutin - 4,5 tunnin, viipymällä.
4. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että käytetään vetyä lahjoittavaa liuotinta ja hydrausreaktio suoritetaan lämpötilassa 75 - 500°C, edullisesti 80 - 480°C, parhaiten 200 - 480°C, 1 - 300 barin, edullisesti 50 - 300 barin paineessa ja 1 minuutin - 8 tunnin, edullisesti 15 minuutin - 6 tunnin, parhaiten 15 minuutin - 4,5 tunnin, viipymällä.

5. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että ensimmäisessä vaiheessa suoritetaan reaktio käyttämällä vetyä luovuttavaa liuotinta tai ilman sitä proottisten liuottimien, erityisesti vedyn läsnäollessa, 1 - 150 barin paineessa ja 75 - 500°C lämpötilassa ja toisessa vaiheessa 200 - 600°C, edullisesti 200 - 450°C, parhaiten 300 - 500°C, lämpötilassa, ja 30 - 500 barin, edullisesti 50 - 540 barin, parhaiten 50 - 350 barin, paineessa, ja 1 minuutin - 8 tunnin, edullisesti 15 minuutin - 6 tunnin, parhaiten 20 minuutin - 4,5 tunnin, viipymällä.

6. Patenttivaatimusten 1 - 5 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että hydrauskäsittely on kytketty oleellisesti hydrolyyttisen vaiheen eteen.

7. Patenttivaatimusten 1 - 6 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että hydrattavat jätteet ja/tai biomassat saatetaan reagoimaan seoksena maaöljyn ja/tai maaöljyn komponenttien, erityisesti maaöljyjäännösten ja/tai hiilen ja/tai hiilikomponenttien ja/tai öljyliuskeen ja/tai öljyliuskekomponenttien ja/tai öljyhiekkauutteiden ja/tai bitumien ja/tai asfaltin ja asfalteenien kanssa.

8. Patenttivaatimusten 1 - 7 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että toimitaan ilman katalyyttiä.

9. Patenttivaatimusten 1 - 8 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että hydrataan nk. Wegwerf-katalyytin läsnäollessa.

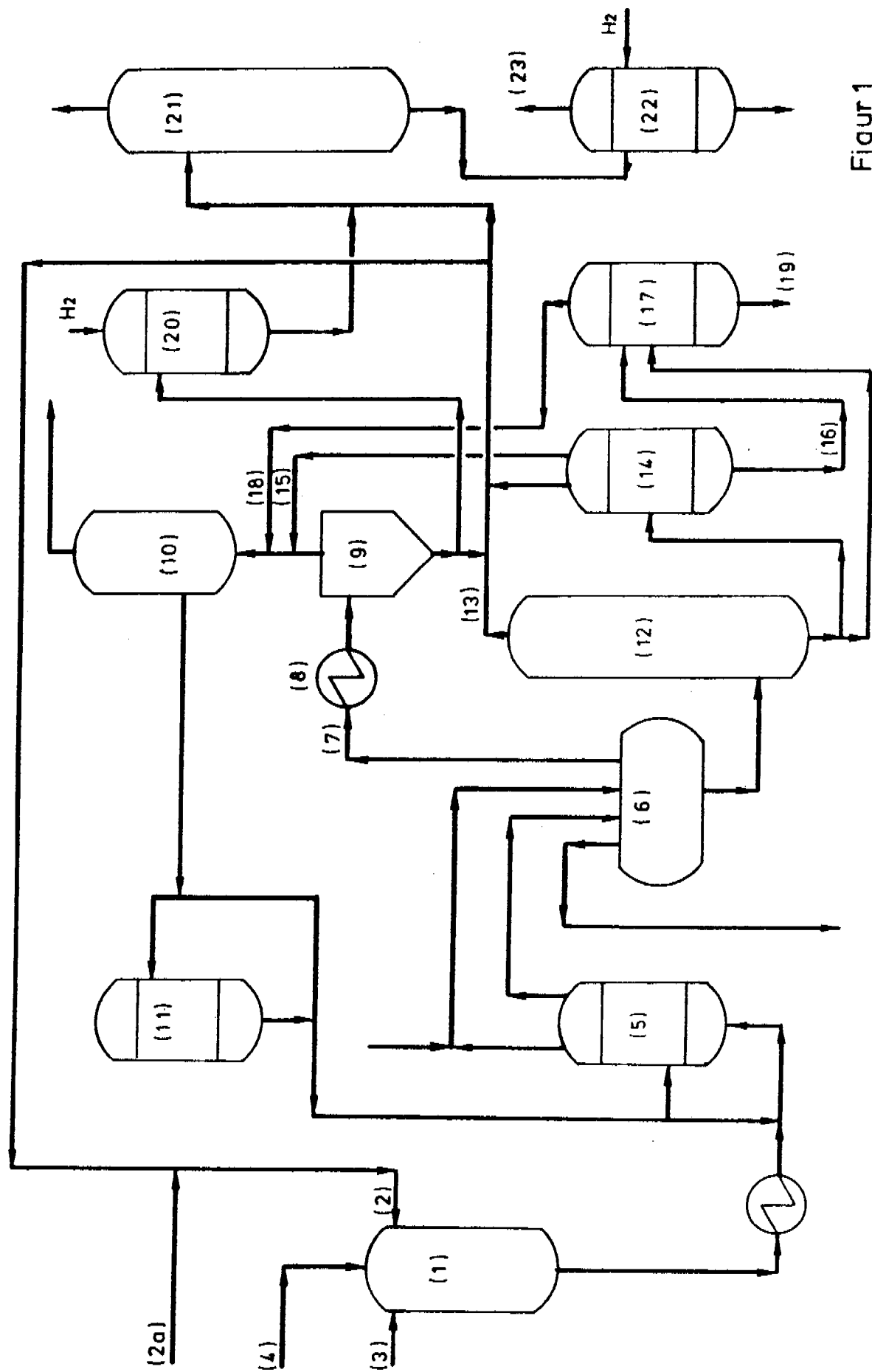
10. Patenttivaatimusten 1 - 9 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että katalyytteinä käytetään hiilenjalostuksesta saatuja pölyjä ja tuhkia, jotka mahdollisesti annostellaan hydrausaktivoitujen metallien ja/tai niiden yhdisteiden kanssa.

11. Patenttivaatimusten 1 - 10 mukainen menetelmä, t u n n e t-
t u siitä, että toimitaan käyttämällä mukana katalyytteinä
lieskauunikoksia ja/tai Winkler-pölyjä, esimerkiksi HTW-pölyä
(Hoch-Temperatur-Winkler-pöly) ja -tuhkia ja/tai HKV-pölyä
(Hoch-Temperatur-Kohle-Vergasung), joita mahdollisesti annos-
tellaan hydrausaktivoitujen metallinen ja/tai niiden yhdisteiden
kanssa.

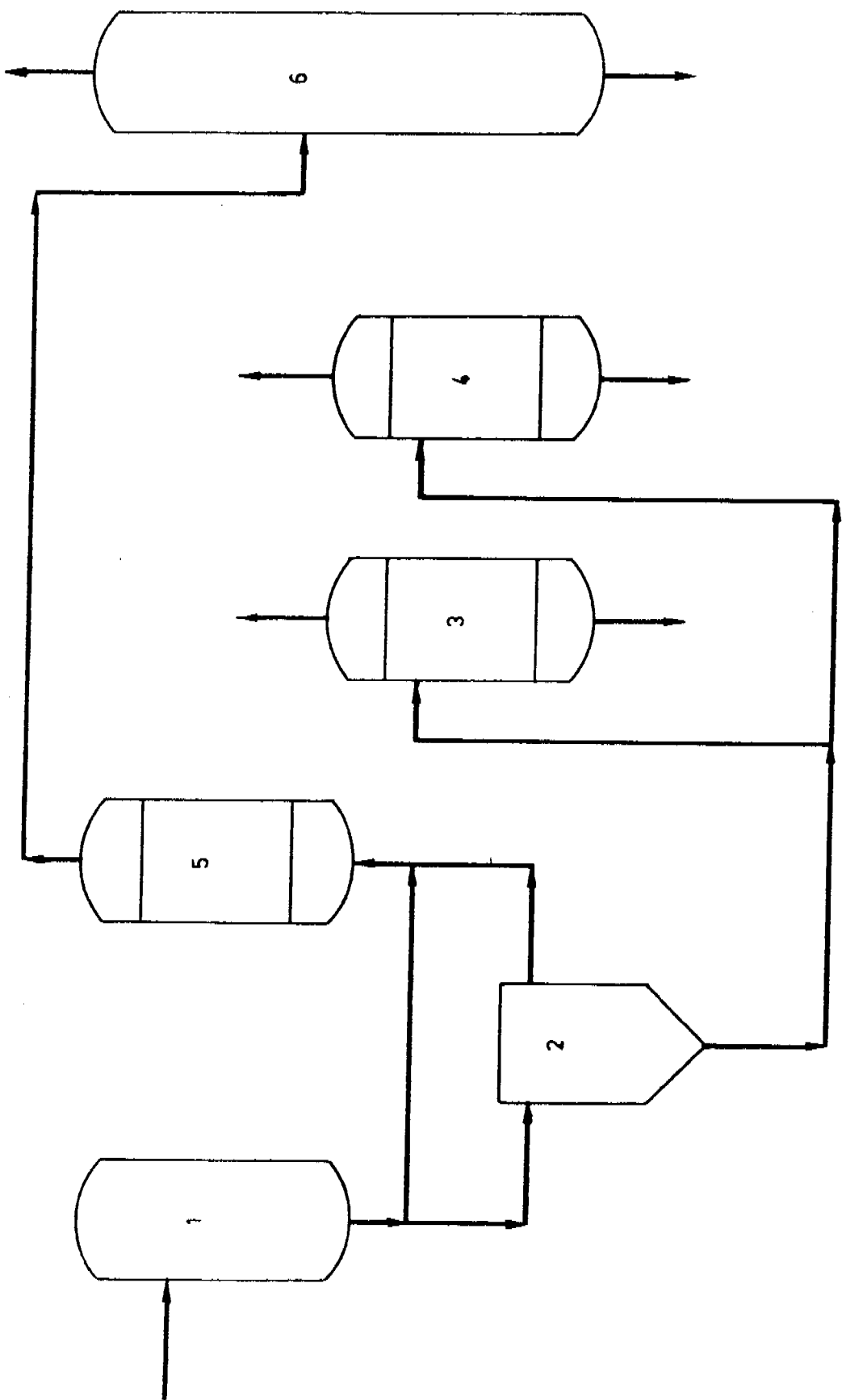
12. Patenttivaatimusten 1 - 11 mukainen menetelmä, t u n n e t-
t u siitä, että toimitaan rautaa sisältävien katalyyttien
läsnäollessa, joita mahdollisesti annostellaan muiden hydraus-
aktivoitujen metallien ja/tai niiden yhdisteiden kanssa.

13. Patenttivaatimusten 1 - 12 mukainen menetelmä, t u n n e t-
t u siitä, että toimitaan nikkeliä ja/tai molybdeenä ja/tai
wolframä ja/tai kobolttia sisältävien katalyyttien, jotka
mahdollisesti ovat kantajilla, läsnäollessa.

14. Patenttivaatimusten 1 - 13 mukainen menetelmä, t u n n e t-
t u siitä, että toimitaan käyttämällä mukana sekoitusöljyä.



Figur 1



Figur 2

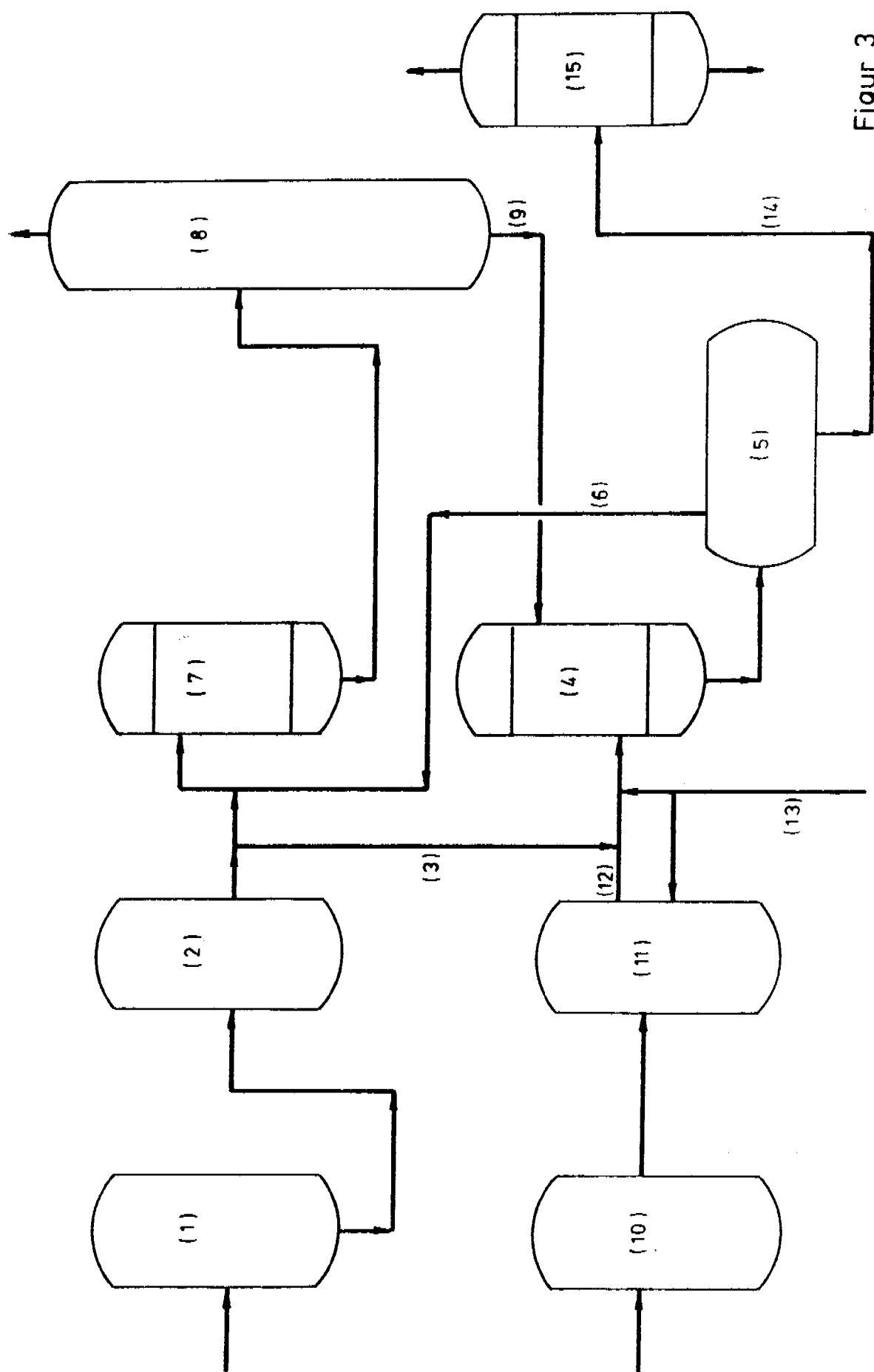
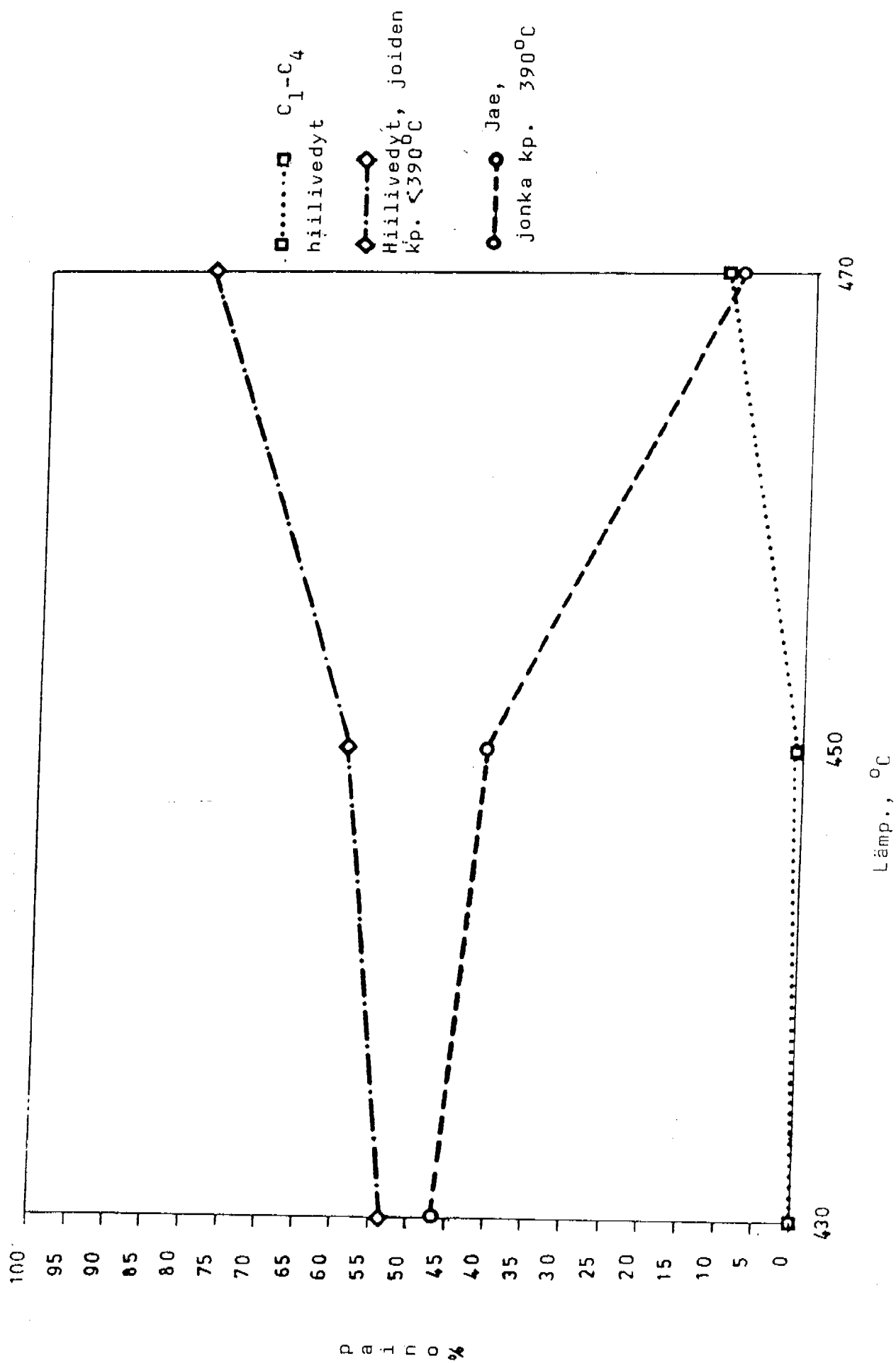


Figure 3



Figur 4

Viitejulkaisuja - Anförda publikationer

Julkisia suomalaisia patenttihakemuksia: - Offentliga finska patentansökningar

Hakemus-, kuulutus- ja patenttijulkaisuja: - Ansökningspublikationer, utläggnings- och patentskrifter:

FI _____

CH _____

DE H 2 930 032 (C10G 1/06)

DK _____

FR _____

GB _____

NO _____

SE _____

US P 4 251 500 (C01B 31/02)

Merkitse hakemusjulkaisun (esim. sakuel. Offenlegungschrift) numeron eteen H ja vastaavasti kuulutus- ja patenttijulkaisun numeron eteen K (ja P).

EP P 55 556 (C106 '06)

WO

Muita julkaisuja: - Andra publikationer:

3.5.89 MLL

Allekirjoitus