



19 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT

12 Patentschrift
10 DE 100 49 377 C 2

21 Aktenzeichen: 100 49 377.7-44
22 Anmeldetag: 5. 10. 2000
43 Offenlegungstag: 18. 4. 2002
45 Veröffentlichungstag
der Patenterteilung: 31. 10. 2002

51 Int. Cl. 7:
C 10 G 11/16
C 10 G 51/04
C 08 J 11/16
C 10 L 1/00
C 07 C 7/00
C 07 B 35/06
C 07 B 37/06
C 07 B 63/00
B 09 B 3/00
A 62 D 3/00
B 01 J 38/00
B 01 J 49/00

DE 100 49 377 C 2

// C07C 67/48,7/04, 7/148,4/06

Innerhalb von 3 Monaten nach Veröffentlichung der Erteilung kann Einspruch erhoben werden

73 Patentinhaber:
EVK Dr. Oberländer GmbH & Co KG, 96155
Buttenheim, DE

61 Zusatz in: 101 11 765.5

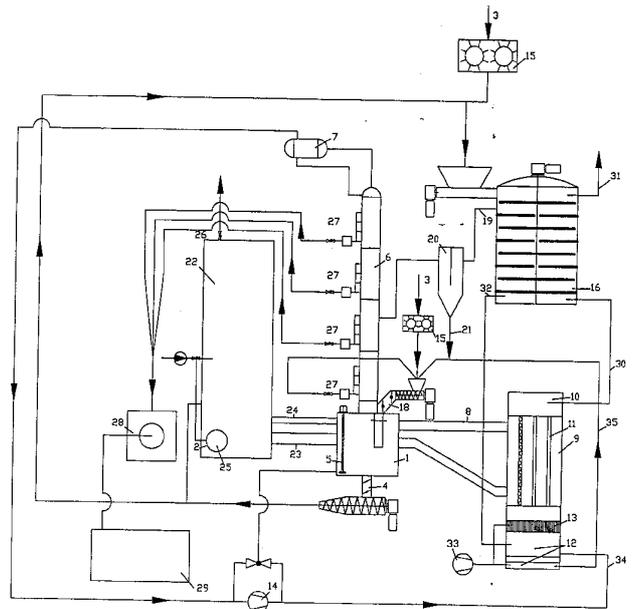
72 Erfinder:
Oberländer, Irmtraud, Dr., 96155 Buttenheim, DE;
Koch, Christian, Dr., 96155 Buttenheim, DE;
Gruhnert, Wolfgang, 09573 Leubsdorf, DE

56 Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht
gezogene Druckschriften:

- DE 44 23 394 C1
- DE 196 23 528 A1
- DE 44 35 238 A1
- DE 44 12 941 A1
- DE 43 11 034 A1
- DE 693 26 527 T2

54 Katalytische Erzeugung von Dieselöl und Benzenen aus kohlenwasserstoffhaltigen Abfällen und Ölen

57 Verfahren zur Verölung von Kunststoffen, Fetten, Ölen und anderen kohlenwasserstoffhaltigen Abfällen, dadurch gekennzeichnet, daß ein Katalysator aus Natriumaluminumsilikaten in einem Umlaufverdampfer im Kreislauf in einem hochsiedenden Kohlenwasserstoff, wie Thermoöl, Grundöl oder Bunker-C-Öl, verrührt wird und in dem Reaktorteil unter der Destillationsanlage die Kunststoffe, Fette, Öle und anderen kohlenwasserstoffhaltigen Abfälle zugegeben werden.



DE 100 49 377 C 2

[0001] Die Erfindung betrifft einen Katalysator und das zugehörige Verfahren zur Erzeugung von Dieselöl und Benzin für die motorische Verbrennung aus kohlenwasserstoffhaltigen Abfällen. Dabei wird in einer ersten Stufe durch katalytische Depolimerisation der Abfälle in einem katalysatorhaltigen Ölbad im Kreislauf ein Öldampf erzeugt, der einen großen Anteil Dieselöl enthält und in einer 2. Stufe wird aus dem schwerer siedenden Kondensat dieses Öldampfes mit einem anderen Katalysator mit hohem Wirkungsgrad Benzin erzeugt.

[0002] Bekannt ist nach dem Stand der Technik die katalytische Depolimerisation von Kunststoffen und Ölen im Fließbett. Weiterhin ist mit der DE 198 09 717 A1 die mehrstufige Verdampfung von kohlenwasserstoffhaltigen Rückständen und Kunststoffen in einer heißen Sandfraktion mit anschließender Stabilisierung der Dämpfe in verschiedenen Katalysatoren, wie Aluminiumsilikat und Oxidationskatalysatoren bekannt.

[0003] Der Nachteil dieser Verfahren liegt in dem großen technischen Aufwand und den benötigten Temperaturen im Bereich von ca. 500–700°C. Damit ist eine Miniaturisierung dieser Anlagen für eine Produktion von unter 500 l/h wirtschaftlich nicht darstellbar. Ziel der Erfindung ist es deshalb, eine Anlagentechnik zu entwickeln, die eine preiswerte Aufarbeitung von kohlenwasserstoffhaltigen Abfällen auch für kleine, dezentrale Anlagen ermöglicht. Dieses ist nur möglich, wenn die Komponenten sich bei der Verkleinerung auch entsprechend verbilligen. Kleinere Anlagen sind deshalb von großem Interesse, da sie den Energieaufwand bei Sammeln und Transportieren der Abfälle vermeiden und sich an die dezentral anfallenden Reststoffmengen anpassen lassen.

[0004] Überraschenderweise wurde nun ein System gefunden, das diese Forderungen erfüllt. Es besteht aus preiswerten Komponenten. Die entscheidende Erfindung besteht nun in der neuen Katalysatorkombination und der verfahrenstechnischen Kombination und apparatetechnischen Komponenten, die die Anwendung dieser preiswerten Komponenten ermöglicht und eine vollständige Aufarbeitung der kohlenwasserstoffhaltigen Reststoffe ohne brennbare Reste gewährleistet.

[0005] Es mußte somit eine Kombination von Komponenten und in diesen optimal arbeitenden Katalysatoren gefunden werden, die die kombinierte Erzeugung von Dieselöl und Benzin bei hohem Wirkungsgrad, niedrigem Energieaufwand und niedrigem Apparateaufwand bringt. Das ist jedoch nicht einfach, da die Störkomponente PVC mit seinem hohen Chloranteil alle diese Aufbereitungsverfahren verkompliziert, verteuert und die Verarbeitungsparameter sehr einschränkt.

[0006] Das neue System baut nun auf einen, für diese Anwendung neuen Stoff auf, dem Natriumaluminiumsilikat in Form eines Ionentauschers mit großer Oberfläche als Pulver. Durch die Natriumkomponente dieses Katalysators ist die katalytische Reaktion der Depolimerisation, d. h. die verflüssigende Wirkung der Molekülverkürzung, immer mit einer Entchlorung des Einsatzstoffes verbunden. Dieses geschieht in einer Art Ionentausch.

[0007] Der große Vorteil dieser ionentauscherartigen Entchlorung des PVC's besteht nun darin, daß der Katalysator durch anschließende Reaktion mit Soda in der Reaktionsmischung wieder zu reaktiven Ausgangskatalysator reagiert. Es braucht deshalb zu der katalytischen Reaktionsmischung nur so viel Soda zugegeben werden, wie der Neutralisation des durch das PVC eingetragenen Chlors entspricht. Das Reaktionsprodukt ist Kochsalz (NaCl).

[0008] Überraschenderweise wurde nun außerdem gefunden, daß dieser Katalysator nicht nur eine Entchlorung und Entfluorierung durch die Bildung von Kochsalz und Natriumfluorid (NaCl und NaF) sicherstellt, sondern auch bei der gleichen Temperatur von 410 bis 460°C die Depolimerisation der schweren Kohlenwasserstoffe zu Dieselöl und gleichzeitig die Stabilisierung des entstandenen Dieselöles bewirkt.

[0009] Die gekoppelte Benzinproduktion ergibt sich nun daraus, daß nur die aliphatischen Anteile der eingebrachten Kohlenwasserstoffe zu Dieselöl katalytisch umgewandelt werden. Aromatische Anteile und aus Duroplasten abgeschiedene Kohlenwasserstoffe reagieren im ersten Schritt zu einem höhersiedenden Öl, das in einer 2. Stufe mit einem anderen Katalysator, nämlich extrem feinkörnigen Aluminiumoxid, wie das Tonsilium Optimum der Firma Girdler Moosburg, zu einem hochwertigen Benzin für die ottomotorische Verbrennung reagiert.

[0010] Außerdem wurde gefunden, daß der verbrauchte Katalysator sich über die Schwelung und anschließende Verbrennung regenerieren läßt, so daß nur ein Teil neuer Katalysator zugeführt werden muß. Die Rückführung des regenerierten Katalysators aus der Asche geschieht durch Vermischung mit einem flüssigen Restprodukt aus dem untersten Teil der Destillationskolonne oder mit einem kleinen Teil eines flüssigen Eingangsstoffes, wie Altöl, in den Reaktor über eine Schneckenpresse, wie eine Netsch-Monopumpe.

[0011] Der neue Katalysator wird ebenfalls feucht zugegeben, indem das Katalysatorpulver mit dem Produkt vermischt wird und der sich im Produkt abgesetzte Katalysatorschlamm wird zum Eingangsstoff zugegeben. Dieses Vorgehen führt zu einer Verbesserung des Produktes, da das Katalysatorpulvermaterial mit seiner hohen Oberfläche Verunreinigungen im Produkt bindet.

[0012] Der Reaktionsort für die eigentliche Verölungreaktion ist ein Umlaufverdampfersystem, bestehend aus einem Röhrenbündelverdampfer, der mit Rauchgas geheizt wird und einem mit 2 Röhren verbundener Reaktor, der durch die Zugabeeinrichtung von dem Reststoff und Katalysator, dem Rührer und der unteren Austragsvorrichtung für nicht umgesetzte, feste Rückstände die Ein- und Austragsfunktionen erfüllt. Auf dem Reaktor steht die Destillationskolonne, die das katalytisch gespaltene Produkt in Dampfform aufnimmt und in das eigentliche Produkt Diesel, Fraktion für die Benzinproduktion und Rücklauf in den Reaktor für eine weitere katalytische Spaltungsreaktion separiert.

[0013] Die Trägersubstanz für diese Reaktionen ist eine Art Thermoöl oder Grundöl. Dieses Öl ist ein aus der Vakuumdestillation von Erdöl gewonnene hochsiedende Fraktion, die ein Siedebeginn von 350°C und ein Siedende von 500°C hat. Werden in diesem Öl Katalysatoren in feinkörniger Form suspendiert, so reagieren diese Katalysatoren in den Ölen mit den eingebrachten Reststoffen in einer Form der Depolimerisationsreaktion. Dazu wird diese Suspension in eine Anlagentechnik eingebracht, wie sie auf Fig. 1 zu sehen ist.

[0014] Das erfinderische Verfahren ist in der Fig. 1 dargestellt. Mit 1 ist der Reaktor bezeichnet, der mit einem Trägeröl 2 gefüllt ist. Als Trägeröl haben sich als geeignet erwiesen, Grundöl mit einem Siedebereich von 350 bis 500°C, einem Vakuumkolonnensiedeschnitt, Thermoöl und Schweröl bzw. Bunker-C-Öl, dem Vakuumkolonnensumpfprodukt. Auf dem Reaktor ist die Zufuhreinrichtung 3 für das Gemisch aus Eingangsstoff und Katalysator. Als Katalysator dient das Natrium-Aluminium-Silikat, wie es als Molekularsiebgrundprodukt vor dem Verpressen zu Kugeln hergestellt wird. Als Eingangsstoff dienen granuliert

Kunststoffe, biologische und mineralische Öle und Abfallöle und die Restfette.

[0015] Am unteren Ende des Reaktors ist eine Abfallkatalysatorschleuse **4**, die die verbrauchte und dann agglomerierte Katalysatormasse ausschleust, angeordnet. Die Agglomerierung geschieht durch die in geringem Maße stattfindende Pyrolyse, die den Katalysator mit Kohlenstoff belegt und damit zusammenklumpen läßt. Damit fällt der feinkörnige Katalysator aus der Reaktion aus und sammelt sich am unteren Ende des Reaktors an. Die Schleuse besteht aus 2 Klappen und eine nachgeschaltete Preßschnecke, die das Öl in den Reaktor zurückpreßt und den Katalysator als Preßkuchen ausschleust.

[0016] Auf dem Reaktor ist ein Rührwerk **5** angebracht, welches den nicht agglomerierten Anteil des Katalysators in der Reaktionsflüssigkeit hält. Zentrisch auf dem Reaktor ist eine Destillationskolonne **6** angebracht, die das dampfförmige Produkt kondensiert und dafür sorgt, daß mitgeschleuste Partikel von unumgesetzten Ausgangsprodukt zurück in den Reaktor geschleust werden.

[0017] Dieses geschieht, indem die Böden durch den Flüssigkeitsstrom von oben nach unten und dem Dampfstrom von unten nach oben von den mitgerissenen Teilchen freigesprochen werden. Zur Kondensation und Erzeugung des Flüssigkeitsstromes von oben nach unten ist am oberen Ende der Destillationskolonne ein Kondensator **7** angebracht, der mit Wasser oder Luft gekühlt ist.

[0018] Der Reaktor **1** ist über die beiden Verbindungsrohre **8** mit dem Umlaufverdampfer **9** verbunden. Dieser Umlaufverdampfer **9** besteht aus einem Behälter **10** mit den Rauchgasrohren **11** und den in den Rauchgasrohren liegenden Turbulenzspiralen **12**, um aus einem Rauchgas die Wärme an die Trägerflüssigkeit **2** zu übertragen. Diese Wärme wird durch Verbrennung unterhalb des Umlaufverdampfers in der Brennkammer **12** erzeugt.

[0019] Diese Brennkammer kann mit flüssigen oder mit festen Brennstoffen geheizt werden. Am Ende der Brennkammer **12**, vor dem Umlaufverdampfer **9** ist eine Schicht aus katalytischer Wabenkeramik angebracht, die die Verbrennung intensiviert und die Wärmeübertragung an den Umlaufverdampfer **9** erhöht. Diese Wabenkeramiksicht **13** wird auf eine Temperatur von 1100°C und 1200°C durch das Luftverhältnis in der Brennkammer **12** geregelt, indem die Temperatur durch verstärkte Luftzufuhr unterhalb des Rostes erhöht und durch vermehrte Sekundärluftzugabe oben, oberhalb des Rostes, vermindert wird.

[0020] In dem Umlaufverdampfer **9** kühlen sich die in der Brennkammer **12** erzeugten heißen Rauchgase von der Verbrennungstemperatur von ca. 1200°C auf ca. 600°C ab. Dabei entstehen in dem unteren Teil des Umlaufverdampfers an der Innenseite der Rohre, wo die katalysatorhaltigen Öle mit den geschmolzenen Abfallkunststoffen an die Rohre gelangen Temperaturen von ca. 430–470°C, was zu einem selektiven katalytischen Cracken von den Kunststoffen zu einem Kohlenwasserstoffdampf mit überwiegend alkanischen, aliphatischen Kohlenwasserstoffdämpfen mit ca. 15 Kohlenstoffatomen je Molekül führt.

[0021] Die Katalysatoren bewirken dabei neben dem Cracken auch die Stabilisierung der Endvalenzen, die zu Doppelbindungen abgebaut werden und die Neutralisation der Chloratome mit dem Natrium des Katalysators, wobei sich Kochsalz, NaCl bildet. Je nach PVC-Gehalt wird deshalb zu dem Eingangskunststoff etwa die gleiche Menge Soda zugegeben, welches den Katalysator wieder mit Natrium durch Ionentausch sättigt. Das Soda gibt dabei sein CO₂ als Gas über die Destillationskolonne ab.

[0022] Zur Stabilisierung der Reaktionen in dem Umlaufverdampfer steht die Reaktionseinheit unter einem geringen

Vakuum von 30–150 mbar durch das Anschließen einer Vakuumpumpe oder Wasserstrahlpumpe **14** nach dem Kondensator der Destillationskolonne. Ist die Kolonne auf Produktionstemperatur (T), wird diese auch ohne Unterdruckgefahren, wobei die Vakuumpumpe durch eine Bypaßleitung, die geöffnet wird, umgangen wird und ausgeschaltet wird.

[0023] Bei der Produktionstemperatur entstehen in dem Reaktor auch höhersiedende Komponenten, wie Wachse, die sich durch eine erhöhte Temperatur oberhalb von 340°C auf den Destillationsböden zeigen.

[0024] Es wurde nun gefunden, daß diese Teile der Destillationskolonne ausgangsseitig durch Schließen der Ausgangsventile abgeschlossen werden und durch den Rücklauf so lange mit leichterem Kondensat gespült werden bis die Kondensationstemperatur auf den Böden wieder auf 340°C abgesunken ist. Dabei werden diejenigen Fraktionen, die für das Produkt nicht gebraucht werden, durch die Rückspülung in den Reaktor einer erneuten katalytischen Spaltung unterworfen und somit in das gewünschte Produkt überführt.

[0025] Als Ergänzung des Verfahrens wird ein Schredder **15** für die Zerkleinerung des eingegebenen Kunststoffes und ein Regenerator **16** für die in der Schleuse **4** ausgeschleusten agglomerierten Katalysatoren und festen Reststoffe aus dem Reaktor benötigt. Erfinderisch wurde dabei gefunden, daß dieser Regenerator mit dem Rauchgas **17** nach dem Umlaufverdampfer **9** erwärmt wird und in den Regenerator **16**, der als Förderschnecke oder Etagentrockner ausgeführt wird, auch kohlenwasserstoffhaltige Stoffe **18**, wie Kunststoff-Papier-Gemische aus der Altpapierverwertung und Holz- und Papier, und faulschlammhaltige Abfälle mit eingegeben werden können.

[0026] Die durch die in dem Trockner **16** erfolgte Erwärmung erzeugten wasserdampfhaltigen und kohlenwasserstoffhaltigen Dämpfe **19** werden in einem Separator **20** teilweise kondensiert, wobei die Wasseranteile in einer Wasseraufbereitung **21** abgeleitet werden und der Öldampf, der auf Grund seiner höheren Siedetemperatur nicht kondensiert, in die Destillationskolonne abgeleitet wird. Von dort wandert der aufbereitete Öldampf in das Produkt und der nicht aufbereitete Öldampf in den Reaktor mit der von oben nach unten fließenden Flüssigkeit. Von dort gelangen die Stoffe als Kondensat in den Reaktor, wo sie zu Dieselöl katalytisch gespalten werden.

[0027] Als weitere Ergänzung des Verfahrens wird ein Entlastungsbehälter **22** benötigt, der mit dem Reaktor **1** durch 2 Rohrleitungen **23** und **24** verbunden ist. Dieser Entlastungsbehälter **22** besitzt einen Füllstandsanzeiger **25** und ein Überdruckventil **26**, welches bei Abfall des Unterdruckes und Überschreiten des Druckes in positiver Richtung nach außen öffnet. Dieser Überdruck ist mit 0,05–0,15 bar höher als der bei der vollen Produktion entstehende Überdruck bei bygepaßter Vakuumpumpe.

[0028] Als weitere Ergänzung des Verfahrens besitzt die Destillationskolonne **6** Entnahmeöffnungen **27**, die über den Zwischenkühler **27a** in den Flüssigkeitsabscheider **28** und Tanks **29** münden, die ebenfalls einen Anschluß an das Vakuum haben. Damit wird gewährleistet, daß die Böden der Destillationskolonne nicht überlaufen und sich nicht ein unnötig hoher Überdruck aufbauen kann und die Produkte kontinuierlich gewonnen werden.

[0029] Die Zwischenkühler **23a** sind notwendig, um die Nachverdampfung der abgeleiteten 200–350°C heißen Produkte zu verhindern und die Absperrhähne thermisch nicht zu überlasten. Der unterste Anschluß dient der Ableitung eines schweren Öles zur Nachdichtung der Zufuhreinrichtung **18** und der Bindung des staubförmigen Katalysators.

[0030] Dieser kann aber auch als Produktfiltermaterial eingesetzt werden und dadurch in einen cremigen Zustand

überführt werden. Die Einschleußvorrichtung **18** besitzt zur Verhinderung des Dampfaustrittes aus dem Reaktor einen rohrförmigen Fortsatz, der bis in die Nähe des Flüssigkeitsspiegels reicht und seitlich eine Dampföffnung von 0,02–0,2 des Rohrdurchmessers besitzt.

[0031] Der Umlaufverdampfer **9** besitzt gasseitig eine Verbindung zu dem Trockner **16**, um die Restwärme der Rauchgase aus dem Umlaufverdampfer weiter zu nützen. Dabei werden die Gase in dem Trockner **16** unter Wärmetausch zur Aufheizung der in dem Trockner eingegebenen Stoffe genutzt. Diese Rauchgase kühlen sich dabei ab und verlassen den Trockner an dem oberen Ende bei **31**, von wo aus sie in den Schornstein geleitet werden.

[0032] Im Gegenstrom heizen sich die zu trocknenden Güter auf über 300°C auf, wodurch sie ihre Feuchtigkeit, die verdampfbar Kohlenwasserstoffe und den Chlorgehalt verlieren. Diese Verdampfung wird durch die Zugabe des verbrauchten Katalysators, der aus dem Reaktor **1** abgezogen wird katalytisch gesteuert und führt bei den Kohlenwasserstoffen dazu, daß statt organische Säuren und Teer Öldämpfe entstehen.

[0033] Bei dem Chlor führt es dazu, daß sich die Chlorbestandteile mit dem Natrium des Katalysators zu Kochsalz vereinen. Aus dem Trockner gelangen die Dämpfe in den Abscheider **20**, dessen Kondensat Wasser wird in die Wasseraufbereitung geleitet. Die verbleibenden Dämpfe gelangen über die Destillationskolonne **6** in den Reaktor **1**, in dem die Öle einer weiteren katalytischen Spaltung unterworfen werden.

[0034] Die getrockneten, entölt und entchlorten festen Stoffe, die den Trockner nicht als Dampf verlassen haben, werden an der Stelle **22** abgezogen und über die Verbindungsleitung bei **32** in die Brennkammer **12** eingegeben. Diese Brennkammer **12** hat auch eine Zufuhrleitung **34** für die nicht kondensierbaren Gase aus der Vakuumpumpe und ihrer Bypableitung.

[0035] In der Brennkammer **12** verbrennen diese festen Rückstände zu Asche, die bei **35** aus der Brennkammer abgezogen wird. Ein Teilstrom wird in die Zufuhreinrichtung **3** zur Verminderung der Katalysatorzugabe gefördert. Der benötigte Katalysatoranteil beträgt 0,05 bis 1% des über die Schleuse eingegebenen Reststoffes.

[0036] An Hand der Fig. 2 wird die erfinderische Vorrichtung gezeigt. Die gesamte Reaktoranlage ist mit **40** bezeichnet. Mit **41** ist ein druckloser Behälter mit verschiedenen Öffnungen für die Aufnahme von Ölen bezeichnet. Er besitzt am unteren Ende eine Füllung mit einem hochsiedenden Öl, dem Trägeröl **42**. Dieses sind Öle, wie Grundöl mit einem Siedebereich von 350 bis 500°C, einem Vakuumkolonnensiedeschnitt, Thermoöl und Schweröl bzw. Bunker-C-Öl, dem Vakuumkolonnensumpfprodukt. Verbunden mit dem Behälter ist der Behälter **40** und der Umlaufverdampfer **49**, der auch mit diesem Öl gefüllt ist. Der Niveaustand wird durch den Füllstandsgeber **69** angezeigt und geregelt.

[0037] Auf dem Reaktor ist die Zufuhreinrichtung **43**, bestehend aus Klappen und einer Zufuhrschnecke, angeordnet, geeignet zur Zufuhr von festen Stoffen, wie beispielsweise für Gemische aus Kunststoff und Katalysator. Als Katalysator dient das Natrium-Aluminium-Silikat, wie es als Molekularsiebgrundprodukt vor dem Verpressen zu Kugeln hergestellt wird. Als Eingangsstoff dienen granuliert Kunststoffe, biologische und mineralische Öle und Abfallöle und die Restfette.

[0038] Die Zufuhreinrichtung besitzt in dem Reaktor **40** eine rohrförmige Verlängerung **43a** mit dem Durchmesser der Zufuhreinrichtung. Sie verlängert das Zufuhrrohr bis zum Flüssigkeitsspiegel im Bereich 100 mm darüber und bis unterhalb des Flüssigkeitsspiegels. Dieses Rohr besitzt

seitlich ein oder mehrere Entlastungsbohrung mit einem Durchmesser von 0,05 bis 0,3 des Rohrdurchmessers.

[0039] Am unteren Ende des Reaktors ist eine Abfallkatalysatorschleuse **44** angebracht, bestehend aus ein oder zwei Klappen, einer mit einem Siebgewebe umschlossenen Preßschnecke, einer Verbindungsleitung des hinter der Preßspindel und dem umschließenden Siebgewebe liegenden Flüssigkeitsraumes mit dem Reaktorraum und einem Ausgang für den Preßkuchen.

[0040] Auf dem Reaktor ist ein Rührwerk **45** angebracht. Zentrisch auf dem Reaktor ist eine Destillationskolonne **46** angebracht, die Dampfdurchtrittsöffnungen nach oben, Flüssigkeitsabläufe nach unten, Produktabgangsleitungen mit Ventilen nach außen und eine Isolation besitzt. Am oberen Ende der Destillationskolonne ist ein Kondensator **47** angebracht, der mit Wasser- oder Luftkühleintrittsöffnungen versehen ist.

[0041] Der Reaktor **41** ist über die beiden Verbindungsrohre **48** mit dem Umlaufverdampfer **49** verbunden. Dieser Umlaufverdampfer **49** besteht aus einem Behälter **50** mit den Rauchgasrohren **51**. In den Rauchgasrohren liegen die Turbulenzspiralen **42**. Unterhalb des Umlaufverdampfers **49** befindet sich die Brennkammer **53** mit einem Brenner oder einer Rostfeuerung **54**.

[0042] Am oberen Ende der Brennkammer **53** befindet sich die Wabenkeramik-katalysatorschicht **55** mit der Temperaturregelung **56** und dem Thermofühler in der Wabenschicht **57**, einem Pt-Rh-Fühler, der auf 1100°C bis 1200°C eingeeicht ist.

[0043] Zur Stabilisierung der Reaktionen in dem Umlaufverdampfer steht die Reaktionseinheit unter einem geringen Vakuum von 30–150 mbar durch das Anschließen einer Vakuumpumpe oder Wasserstrahlpumpe **58** nach dem Kondensator der Destillationskolonne. Diese Vakuumpumpe **58** besitzt einen Bypaß, der in Abhängigkeit von dem Erreichen der Temperatur **T** geöffnet wird.

[0044] Als Ergänzung der Vorrichtung dient ein Schredder **59** für die Zerkleinerung des eingegebenen Kunststoffes und ein Regenerator **60** für die ausgeschleusten agglomerierten Katalysatoren und festen Reststoffe. Erfinderisch wurde dabei gefunden, daß dieser Regenerator eine Verbindungsleitung **61** zum Ausgang des Umlaufverdampfers **49** hat. Der Regenerator **60** ist eine Förderschnecke oder Etagentrockner. Zusätzlich besitzt dieser Regenerator eine Eingangschleuse **62** für kohlenwasserstoffhaltige Stoffe, wie Kunststoff-Papier-Gemische aus der Altpapierverwertung und Holz und Papier und faulschlammhaltige Abfälle.

[0045] Der Ausgang für diese getrockneten Stoffe ist mit **75** bezeichnet. Die Verbindungsleitung zur Brennkammer **53** ist mit **76** bezeichnet. Mit **77** ist der Ascheausstrag gekennzeichnet. Mit **78** ist die Verbindungsleitung zur Eintragschleuse **43** bezeichnet. Diese Verbindungsleitung verbindet das Abgasrohr des Umlaufverdampfers mit dem Eingangrohr für die Hohlräume in den Scheiben des Etagentrockners. Am oberen Ende befindet sich das Ausgangsrohr für die Ableitung der Abgase nach außen.

[0046] Der Regenerator **60** besitzt auch eine Schwelampfaustrittsleitung **63** für die erzeugten wasserdampfhaltigen und kohlenwasserstoffhaltigen Dämpfe zu einem Separator **64**. Am unteren Ende des Separators **64** ist die Verbindungsleitung zu einer Wasseraufbereitung **65** und am oberen Ende eine Verbindungsleitung für den nicht kondensierten Öldampf zu der Destillationskolonne.

[0047] Als weitere Ergänzung der Vorrichtung wird ein Entlastungsbehälter **66** benötigt, der mit dem Reaktor **41** durch zwei Rohrleitungen **67** und **58** verbunden ist. Dieser Entlastungsbehälter **66** besitzt einen Füllstandsanzeiger **59** und ein Überdruckventil **70**, welches bei Abfall des Unter-

druckes und Überschreiten des Druckes in positiver Richtung nach außen öffnet.

[0048] Als weitere Ergänzung der Vorrichtung besitzt die Destillationskolonne **46** Entnahmeöffnungen mit Kühler **71**, die in Flüssigkeitsabscheider **72** und Tanks **63** münden, die ebenfalls einen Anschluß an das Vakuum haben.

[0049] In zwei Ausführungsbeispielen soll das erfinderische Verfahren und die erfinderische Vorrichtung näher erläutert werden. Das Ausführungsbeispiel des erfinderischen Verfahrens besitzt einen Reaktor **1** mit einem Durchmesser von 500 mm. Er ist mit einem Thermoöl **2** der Firma Aral Typ Farolin U gefüllt. Auf dem Reaktor **1** ist die Zufuhreinrichtung **3** aus zwei pneumatisch angetriebene Klappen mit 250 mm Durchmesser und wechselseitiger Verschaltung angebracht.

[0050] Sie ist ausgelegt für einen Eintrag von einem Gemisch aus 100 kg/h Eingangsstoff in Form von geschredderten Kunststoff mit 60% PE, 30% PP, 3 % PVC und 7% PU und 0,5 kg/h Katalysator Molekularsieb aus Natriumaluminiumsilikat mit einer mittleren Korngröße von 1 µm.

[0051] Am unteren Ende des Reaktors ist eine Abfallkatalysatorschleuse **4**, bestehend aus zwei pneumatisch angetriebene Klappen mit 250 mm Durchmesser und wechselseitiger Verschaltung, die die verbrauchte und dann agglomerierte Katalysatormasse ausschleußt, angeordnet.

[0052] Die Agglomeration geschieht durch die in geringem Maße stattfindende Pyrolyse, die den Katalysator mit Kohlenstoff belegt und damit zusammenklumpen läßt. Damit fällt der feinkörnige Katalysator aus der Reaktion aus und sammelt sich am unteren Ende des Reaktors an. Die Schleuse besteht aus zwei Klappen und eine nachgeschaltete Preßschnecke für 1 kg/h Preßkuchendurchsatzleistung, die das Öl in den Reaktor zurückpreßt und den Katalysator als Preßkuchen ausschleußt.

[0053] Auf dem Reaktor **1** ist ein Rührwerk **5** mit 0,5 kW Antriebsleistung und einem Rührflügeldurchmesser von 20 mm angebracht, welches den nicht agglomerierten Anteil des Katalysators in der Reaktionsflüssigkeit hält. In den Reaktor hinein ragt ein Zufuhrrohr mit einem Durchmesser von 220 mm, 400 mm lang und hat eine seitliche Bohrung von 40 mm.

[0054] Zentrisch auf dem Reaktor ist eine Destillationskolonne **6** angebracht, die das dampfförmige Produkt kondensiert und dafür sorgt, daß mitgeschleuste Partikel von unumgesetzten Ausgangsprodukt zurück in den Reaktor geschleust werden, indem die Böden sich durch den Flüssigkeitsstrom von oben nach unten und dem Dampfstrom von unten nach oben von den mitgerissenen Teilchen freigewaschen werden. Die Destillationskolonne **6** hat einen Durchmesser von 200 mm. Zur Kondensation und Erzeugung des Flüssigkeitsstromes von oben nach unten ist am oberen Ende der Destillationskolonne ein Kondensator **7** mit einem Rohrbündel aus wassergekühlten Rohren mit 300 mm Durchmesser angebracht.

[0055] Der Reaktor **1** ist über die beiden Verbindungsrohre **8** mit dem Umlaufverdampfer **9** verbunden. Die Verbindungsrohre haben einen Durchmesser von je 100 mm. Dieser Umlaufverdampfer **9** besteht aus einem Behälter **10** mit 600 mm Durchmesser und 600 mm Höhe, der mit den 66 Rauchgasrohren **11** mit 14 mm Durchmesser und den in den Rauchgasrohren liegenden Turbulenzspiralen **12** ausgerüstet ist, um aus einem Rauchgas die Wärme an die Trägerflüssigkeit **2** zu übertragen.

[0056] Diese Wärme wird durch Verbrennung unterhalb des Umlaufverdampfers in der Brennkammer **12** erzeugt, die einen Durchmesser von 400 mm und eine Länge von 600 mm hat und einen Brenner mit einer Leistung von 68 kW hat.

[0057] Diese Brennkammer wird mit dem Produkt aus der Destillationskolonne geheizt und endet zwischen der Brennkammer **12** und dem Umlaufverdampfer **9** mit einer Schicht aus 4 Blöcken Wabenkeramik mit der Dimension **150** × **150** × **150** mm, die die Verbrennung intensiviert und die Wärmeübertragung an den Umlaufverdampfer **9** erhöht. Diese Wabenkeramikschicht **13** wird auf eine Temperatur von 1100°C und 1200°C durch das Luftverhältnis in der Brennkammer **12** geregelt.

[0058] In dem Umlaufverdampfer **9** kühlen sich die in der Brennkammer **12** erzeugten heißen Rauchgase von der Verbrennungstemperatur von ca. 1200°C auf ca. 600°C ab. Dabei entstehen in dem unteren Teil des Umlaufverdampfers an der Innenseite der Rohre, wo die katalysatorhaltigen Öle mit den geschmolzenen Abfallkunststoffen an die Rohre gelangen, Temperaturen von ca. 430–470°C. Das führt zu einem selektiven katalytischen Kracken von den Kunststoffen zu einem Kohlenwasserstoffdampf mit überwiegend alkanischen, aliphatischen Kohlenwasserstoffdämpfen mit ca. 15 Kohlenstoffatomen je Molekül.

[0059] Die Katalysatoren bewirken dabei neben dem Kracken auch die Stabilisierung der Endvalenzen, die zu Doppelbindungen abgebaut werden und die Neutralisation der Chloratome mit dem Natrium des Katalysators, wobei sich Kochsalz, NaCl bildet. Je nach PVC-Gehalt wird deshalb zu dem Eingangskunststoff etwa die gleiche Menge Soda zugegeben, welches den Katalysator wieder mit Natrium durch Ionenaustausch sättigt. Das Soda gibt dabei sein CO₂ als Gas über die Destillationskolonne ab.

[0060] Zur Stabilisierung der Reaktionen in dem Umlaufverdampfer steht die Reaktionseinheit unter einem geringen Vakuum von 30–150 mbar durch das Anschließen einer Vakuumpumpe oder Wasserstrahlpumpe **14** nach dem Kondensator der Destillationskolonne.

[0061] Als Ergänzung des Verfahrens wird eine Schredder **15** für die Zerkleinerung des eingegebenen Kunststoffes mit einer Leistung von 150 kg/h Kunststoffeinsatz und ein Regenerator **16** für die ausgeschleusten agglomerierten Katalysatoren und anorganischen Reststoffe aus dem Reaktor benötigt.

[0062] Erfinderisch wurde dabei gefunden, daß dieser Regenerator mit dem Rauchgas **17** nach dem Umlaufverdampfer **9** erwärmt wird und in den Regenerator **16**, der als Förderschnecke ausgeführt ist, auch kohlenwasserstoffhaltige Stoffe **18**, wie Kunststoff-Papier-Gemische aus der Altpapierverwertung und Holz und Papier, und faulschlammhaltige Abfälle mit eingegeben wird.

[0063] Die durch diese Erwärmung erzeugten wasserdampfhaltigen und kohlenwasserstoffhaltigen Dämpfe **19** werden in einem Separator **20** mit den Maßen **400** × **400** × **400** mm und einer Trennwand in der Mitte teilweise kondensiert, wobei die Wasseranteile in einer Wasseraufbereitung **21** abgeleitet werden.

[0064] Der Öldampf, der auf Grund seiner höheren Siedetemperatur nicht kondensiert, wird in die Destillationskolonne abgeleitet. Von dort wandert der aufbereitete Öldampf in das Produkt und der nicht aufbereitete Öldampf in den Reaktor mit der von oben nach unten fließenden Flüssigkeit.

[0065] Als weitere Ergänzung des Verfahrens wird ein Entlastungsbehälter **22** mit einem Durchmesser von 650 mm und einer Höhe von 1300 mm benötigt, der mit dem Reaktor **1** durch zwei Rohrleitungen **23** mit einem Durchmesser von 150 mm und der darunter liegenden Rohrleitung **24** mit einem Durchmesser von 1,5" verbunden ist. Dieser Entlastungsbehälter **22** besitzt einen Füllstandsanzeiger **25** und ein Überdruckventil **26**, welches bei Abfall des Unterdruckes auf 0 mbar und Überschreiten des Druckes in positiver Richtung nach außen öffnet.

[0066] Als weitere Ergänzung des Verfahrens besitzt die Destillationskolonne **6** Entnahmeöffnungen **27** mit einem Durchmesser von ½", die in je einem Kühler für 80 l/h Durchflußmenge und anschließend in die Flüssigkeitsabscheider **28** der Marke Rifox für je 80 l/h Abscheideleistung und Tanks **29** mit einem Volumen von 1.000 l münden, die ebenfalls einen Anschluß an das Vakuum haben. Damit wird gewährleistet, daß die Böden der Destillationskolonne nicht überlaufen und sich ein unnötig hoher Überdruck aufbauen kann und die Produkte kontinuierlich gewonnen werden.

[0067] In einem weiteren Ausführungsbeispiel wird die erfinderische Vorrichtung näher erklärt. Mit **40** ist ein druckloser Behälter mit einem Durchmesser von 500 mm und einer Höhe von 600 mm mit verschiedenen Öffnungen für die Aufnahme von Ölen bei 350–500°C bezeichnet. Er ist gefüllt mit einem hochsiedenden Öl, dem Thermoöl Aral Farolin U, Position **42**. Auf dem Reaktor ist die Zufuhreinrichtung **43**, bestehend aus Klappen und einer Zufuhrschnecke mit einem Durchmesser von 250 mm und 350 mm Länge für die Schnecke, angeordnet, geeignet zur Zufuhr von festen Stoffen, wie beispielsweise für Gemische aus Kunststoff und Katalysator.

[0068] Als Katalysator dient das Natrium-Aluminium-Silikat, wie es als Molekularsiebgrundprodukt vor dem Verpressen zu Kugeln hergestellt wird. Als Eingangsstoff dienen granulierten Kunststoffe, biologische und mineralische Öle und Abfallöle und die Restfette.

[0069] Am unteren Ende des Reaktors ist eine Abfallkatalysatorschleuse **44** angebracht, bestehend aus ein oder zwei Klappen mit 250 mm Durchmesser, einer mit einem Siebgewebe umschlossenen Preßschnecke mit 150 mm Durchmesser, einer Verbindungsleitung des hinter der Preßspindel und dem umschließenden Siebgewebe liegenden Flüssigkeitsraumes mit dem Reaktorraum von 1" und einem Ausgang für den Preßkuchen mit 60 mm Durchmesser.

[0070] Auf dem Reaktor ist ein Rührwerk **45** mit 0,5 kW Antriebsleistung und 100 mm Durchmesser des Rührers angebracht. Zentrisch auf dem Reaktor ist eine Destillationskolonne mit 200 mm Durchmesser **46** angebracht, die Dampfdurchtrittsöffnungen nach oben, Flüssigkeitsabläufe nach unten, Produktabgangsleitungen mit Rohrbündelwärmetauscher mit 200 mm Durchmesser und mit Ventilen nach außen und eine Isolation besitzt. Am oberen Ende der Destillationskolonne ist ein Kondensator mit 350 mm Durchmesser angebracht, der mit Wasser gekühlt wird.

[0071] Der Reaktor **40** ist über die beiden Verbindungsrohre **48** mit 150 mm Durchmesser mit dem Umlaufverdampfer **49** verbunden. Dieser Umlaufverdampfer **49** besteht aus einem Behälter **40** mit 600 mm Durchmesser und 600 mm Höhe mit den Rauchgasrohren **41** mit ½" Durchmesser und den in den Rauchgasrohren liegenden Turbulenzspiralen **52**. Unterhalb des Umlaufverdampfers **39** befindet sich die Brennkammer **53** mit 400 mm Durchmesser, 600 mm Länge und am oberen Ende liegenden Wabenkörpern mit einem Ölbrenner **54**.

[0072] Am oberen Ende der Brennkammer **53** befindet sich die Wabenkeramik-katalysatorschicht **55** aus vier Waben mit den Abmessungen 150 × 1250 × 150 mm mit der Temperaturregelung **56** und dem Thermofühler in der Wabenschicht **57**, einem Pt-Rh-Fühler, der auf 1100°C bis 1200°C eingeeicht ist.

[0073] Zur Stabilisierung der Reaktionen in dem Umlaufverdampfer steht die Reaktionseinheit unter einem geringen Vakuum von 30–150 mbar. Dieses geschieht durch das Anschließen einer Vakuumpumpe oder Wasserstrahlpumpe **58** mit einer Leistung von 5 m³/h nach dem Kondensator der Destillationskolonne.

[0074] Als Ergänzung der Vorrichtung dient ein Schredder

59 für die Zerkleinerung des eingegebenen Kunststoffes mit einer Leistung von 150 kg/h und ein Regenerator **60** für die ausgeschleusten agglomerierten Katalysatoren und anorganischen Reststoffe, eine beheizte Förderschnecke mit 300 mm Durchmesser, 1800 mm Länge und einem beheizten Doppelmantel mit 500 mm Durchmesser. Erfinderisch wurde dabei gefunden, daß dieser Regenerator eine Verbindungsleitung **61** mit 200 mm Durchmesser zum Ausgang des Umlaufverdampfers **49** hat.

[0075] Der Regenerator **60** ist eine Förderschnecke. Zusätzlich besitzt dieser Regenerator eine Eingangsschleuse **62** für kohlenwasserstoffhaltige Stoffe, wie Kunststoff-Papier-Gemische aus der Altpapierverwertung und Holz und Papier und faulschlammhaltige Abfälle, bestehend aus einer Schnecke mit 200 mm Durchmesser, 500 mm Länge und einem Einfüll- und Vorratstrichter.

[0076] Der Regenerator **60** besitzt auch eine Schwelddampfaustrittsleitung **63** mit 60 mm für die erzeugten waserdampfhaltigen und kohlenwasserstoffhaltigen Dämpfe zu einem Separator **64**.

[0077] Am unteren Ende des Separators **64** mit den Dimensionen 400 × 400 × 400 mm und einem Trennblech in der Mitte ist die Verbindungsleitung zu einer Wasseraufbereitung **65** mit einer Dimension von ½" und am oberen Ende eine Verbindungsleitung für den nicht kondensierten Öldampf zu der Destillationskolonne mit 80 mm Durchmesser.

[0078] Als weitere Ergänzung der Vorrichtung wird ein Entlastungsbehälter **66** mit 800 mm Durchmesser benötigt, der mit dem Reaktor **40** durch zwei Rohrleitungen **67** und **68**, die einen Durchmesser von je 150 mm und 1" haben, verbunden sind. Dieser Entlastungsbehälter **66** besitzt einen Füllstandsanzeiger **69** und ein Überdruckventil **70**, welches bei Abfall des Unterdruckes auf 0 mbar und Überschreiten des Druckes in positiver Richtung nach außen öffnet.

[0079] Als weitere Ergänzung der Vorrichtung besitzt die Destillationskolonne **46** Entnahmeöffnungen **71** mit ½" Durchmesser, die in Flüssigkeitsabscheider **72**, einem Rifox Kondensatabscheider mit 80 l/h Abscheideleistung, und jeweils einen Tank **73** mit 1000 l Fassungsvermögen münden, die ebenfalls einen Anschluß an das Vakuum haben.

Benennung Fig. 1

- 1 Reaktor
- 2 Trägeröl
- 3 Zufuhreinrichtung
- 4 Abfallkatalysatorschleuse
- 5 Rührwerk
- 6 Destillationskolonne
- 7 Kondensator
- 8 Verbindungsrohre
- 9 Umlaufverdampfer
- 10 Behälter
- 11 Rauchrohre
- 12 Brennkammer mit Brenner
- 13 Wabenkeramik
- 14 Wasserstrahlpumpe, Vakuumpumpe
- 15 Schredder
- 16 Regenerator
- 17 Rauchgas
- 18 Kohlenwasserstoffhaltige Eingangsstoffe in Regenerator
- 19 Kohlenwasserstoffhaltige Dämpfe
- 20 Separator
- 21 Wasseraufbereitung
- 22 Entlastungsbehälter
- 23 Rohleitung zum Entlastungsbehälter
- 24 Rohleitung vom Entlastungsbehälter
- 25 Füllstandsanzeiger

26	Überdruckventil	
27	Entnahmeöffnungen an der Destillationskolonne	
27a	Zwischenkühler	
28	Flüssigkeitsabscheider	
29	Tanks	5
30	Rauchgasleitung vom Umlaufverdampfer in die Böden des Trockners	
31	Rauchgasableitung aus dem Trockner in den Schornstein	
32	Ableitung der getrockneten Güter vom Trockner in die Brennkammer	10
33	Verbrennungsluftventilator	
34	Produktgasleitung in die Brennkammer	
35	Katalysatorrückführung	
Benennung Fig. 2		
40	Reaktoranlage	15
41	druckloser Reaktorbehälter	
42	Trägeröl	
43	Zufuhreinrichtung	
44	Abfallkatalysatorschleuse	
45	Rührwerk	20
46	Destillationskolonne	
47	Kondensator	
48	Verbindungsrohre	
49	Umlaufverdampfer	
50	Behälter	25
51	Rauchrohre	
52	Turbulenzspiralen	
53	Brennkammer	
54	Brenner, Feuerungsanlage	
55	Wabenkatalysatorschicht	30
56	Temperaturregelung	
57	Wabenschicht	
58	Vakuumpumpe, Wasserstrahlpumpe	
59	Schredder	
60	Regenerator	35
61	Verbindungsleitung	
62	Eingangsschleuse	
63	Schmeldampfaustrittsleitung	
64	Separator	
65	Wasseraufbereitung	40
66	Entlastungsbehälter	
67	Rohrleitung zum Entlastungsbehälter	
68	Rohrleitung vom Entlastungsbehälter	
69	Füllstandsanzeiger	
70	Überdruckventil	45
71	Kühler mit Entnahmeleitungen	
72	Flüssigkeitsabscheider	
73	Tanks	
74	Rauchgasausgangsleitung	
75	Verbindungsleitung zwischen dem katalytischen Trockner und der Brennkammer	50
76	Ascheausgangsleitung	
77	Gasleitung von der Vakuumpumpe zur Brennkammer	
78	Ölleitung von der untersten Stufe zum Eintrag	
79	Rückfuhrleitung vom der unteren Kolonne in den Reaktor	55

Patentansprüche

1. Verfahren zur Verölung von Kunststoffen, Fetten, Ölen und anderen kohlenwasserstoffhaltigen Abfällen, **dadurch gekennzeichnet**, daß ein Katalysator aus Natriumaluminiumsilikaten in einem Umlaufverdampfer im Kreislauf in einem hochsiedenden Kohlenwasserstoff, wie Thermoöl, Grundöl oder Bunker-C-Öl, verührt wird und in dem Reaktorteil unter der Destillationsanlage die Kunststoffe, Fette, Öle und anderen kohlenwasserstoffhaltigen Abfälle zugegeben werden.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Katalysator mit dem Reststoff zugegeben wird und am unteren Ende des Reaktors 1 über ein Schleusensystem mit Preßschnecke als verbrauchter Katalysator in Form eines Preßkuchens wieder ausgeschleust wird.

3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß der ausgeschleuste Katalysator mit anderen, kohlenwasserstoffhaltigen Reststoffen, wie Rejecten, Faulschlamm und papierhaltigen Reststoffen mit der Restwärme des aus dem Umlaufverdampfers kommenden Rauchgas katalytisch geschwelt wird.

4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Katalysator Depolimerisator, Stabilisator und Entchlorer in einem Stoff ist, wobei er eine Ionenaustauscherfunktion mit erfüllt.

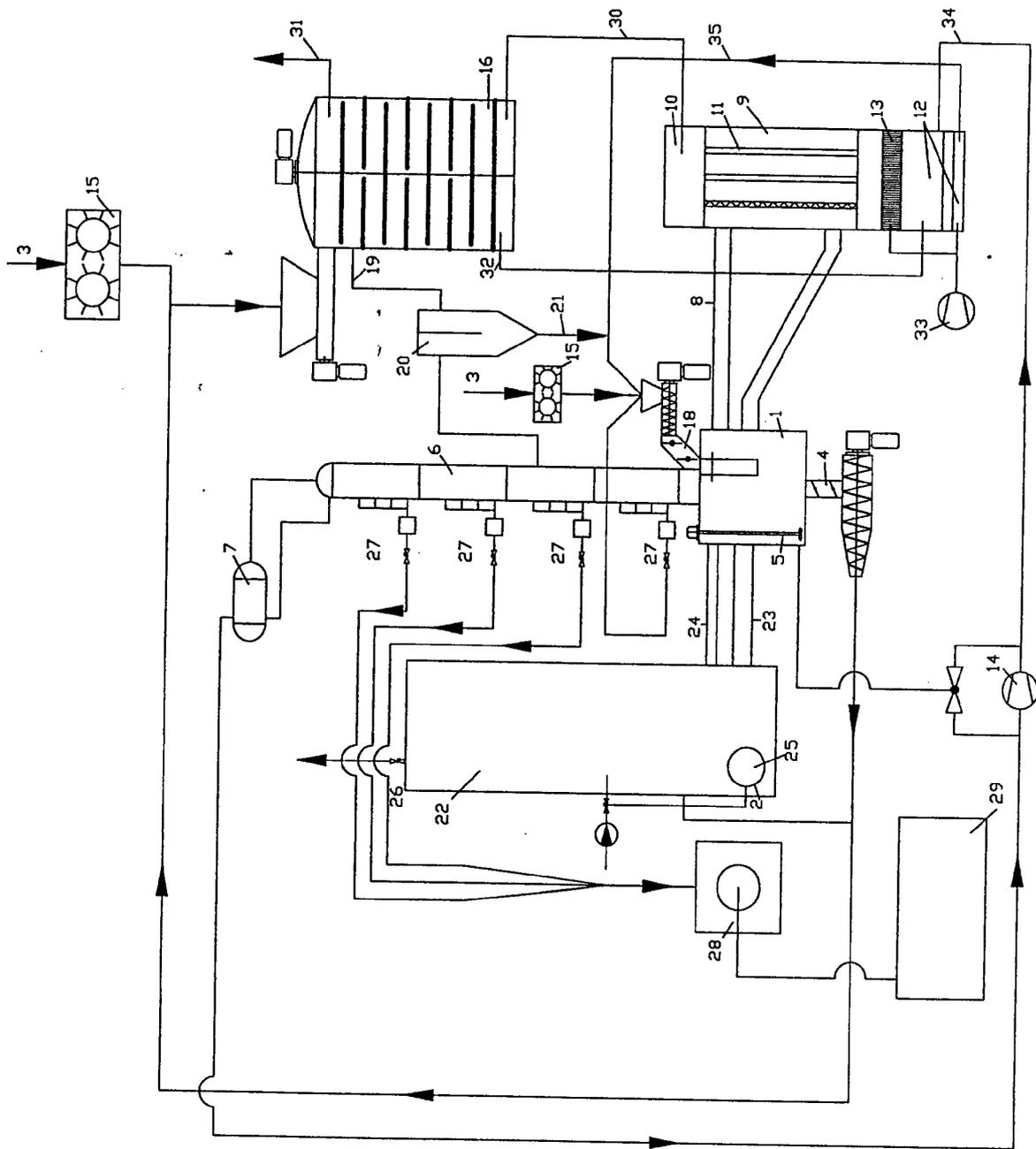
5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß durch Zugabe von etwa soviel Soda, wie dem PVC-Anteil des Kunststoffes entspricht, die Aktivität des Katalysators wiedergewonnen wird.

6. Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß ein Reaktor, ein Umlaufverdampfer und die Verbindungsleitungen mit einem Thermoöl, einem hochsiedenden Grundöl oder einem Bunker-C-Öl gefüllt sind und auf dem Reaktor eine Destillationsanlage angebracht ist und in dem hochsiedenden Öl als Reaktant für die Depolimerisation der eingegebenen Kohlenwasserstoffe feinkörniges Natriumaluminiumsilikat verwendet wird in der Form, wie es für die Herstellung von Molekularsieben erfolgt.

7. Vorrichtung nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß der Katalysator aus den Molekularsiebmassen besteht, unter dem Reaktor eine Preßschnecke angeordnet ist und neben dem Reaktor ein katalytischer Schweler, in Form einer beheizten Förderschnecke oder beheizten Etagentrockner, angeordnet ist, dessen unteres Ende mit einer Brennkammer für die getrockneten Reststoffe und der Rückführung der Asche als Katalysator zum Reaktor verbunden ist.

Hierzu 2 Seite(n) Zeichnungen

- Leerseite -



Figur 1

