

⑫

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

⑳ Anmeldenummer: **79200567.0**

⑤① Int. Cl.³: **C 10 J 3/02, C 10 L 5/38**

㉔ Anmeldetag: **08.10.79**

③① Priorität: **02.11.78 DE 2847416**

④③ Veröffentlichungstag der Anmeldung: **14.05.80**
Patentblatt 80/10

⑧④ Benannte Vertragsstaaten: **BE DE FR GB NL**

⑦① Anmelder: **METALLGESELLSCHAFT**
Aktiengesellschaft, Reuterweg 14, D-6000 Frankfurt
am Main 1 (DE)

⑦② Erfinder: **Baron, Gerhard, Dr.-Ing., Nachtigallenweg 1,**
D-6238 Hofheim (DE)
Erfinder: **Sauter, Dieter, Dr.-phil., Am Jungfernborn 25,**
D-6369 Nidderau 5 (DE)
Erfinder: **Hafke, Carl, Dr.-Ing., Waldecker Strasse 19,**
D-6000 Frankfurt/Main (DE)
Erfinder: **Sindel, Wolfgang, Homburger**
Landstrasse 767, D-6000 Frankfurt/Main (DE)

⑦④ Vertreter: **Fischer, Ernst, Dr., Reuterweg 14, D-6000**
Frankfurt am Main 1 (DE)

⑤④ **Verfahren zum Vergasen feinkörniger Brennstoffe.**

⑤⑦ Verfahren zum Vergasen fester, backender Brennstoffe unter einem Druck zwischen 5 und 150 bar mit freiem Sauerstoff, Wasserdampf und/oder Kohlendioxid enthaltenden Vergasungsmitteln, wobei der Brennstoff ein Festbett bildet, das sich langsam nach unten bewegt, die Vergasungsmittel von unten in das Festbett eingeleitet und die unverbrennlichen mineralischen Bestandteile des Brennstoffs als feste Asche oder flüssige Schlacke unter dem Festbett abgezogen werden. Aus dem feinkörnigen Brennstoff mit einer Korngrösse unter 7 mm werden Pellets mit einem Durchmesser von 5 bis 50 mm geformt, die noch mit einer weitgehend geschlossenen Hüllschicht aus feinkörnigem, nicht backendem Material versehen werden, bevor man sie in die Vergasung gibt.

EP 0 010 792 A1

METALLGESELLSCHAFT AG
Nr. 8237 LÖ

Frankfurt am Main, 30.10.1978
-WGN/HSZ-

A 6593

Verfahren zum Vergasen feinkörniger Brennstoffe

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Vergasen fester, backender Brennstoffe unter einem Druck zwischen 5 und 150 bar mit freien Sauerstoff, Wasserdampf und/oder Kohlendioxid enthaltenden Vergasungsmitteln, wobei der Brennstoff ein Festbett bildet,
5 das sich langsam nach unten bewegt, die Vergasungsmittel von unten in das Festbett eingeleitet und die unverbrennlichen mineralischen Bestandteile des Brennstoffs als feste Asche oder flüssige Schlacke unter dem Festbett abgezogen werden. Als feste Brennstoffe kommen vor allem alle backenden Kohlen in Frage.

10 Die Vergasung dieser Art ist bekannt und z.B. in Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie, 4. Auflage (1977) Band 14, Seiten 383 bis 386, dargestellt. Einzelheiten des Vergasungsverfahrens mit festbleibender Asche sind z.B. den US-Patenten
15 3 540 867 und 3 854 895 sowie der deutschen Offenlegungsschrift 2 201 278 zu entnehmen. Die Verfahrensvariante mit Abzug flüssiger Schlacke ist in den britischen Patentschriften 1 507 905, 1 508 671 und 1 512 677 erläutert.

20 Bei diesen bekannten Verfahren wird körniger Brennstoff mit einer Korngröße etwa im Bereich von 3 bis 60 mm in die Vergasung

gegeben. Aufgabe der Erfindung ist es, für dieses Verfahren auch feinkörnigeren Brennstoff verwenden zu können, ohne ein störendes Zusammenbacken der Brennstoffkörner befürchten zu müssen. Erfindungsgemäß wird dies dadurch erreicht, daß aus
5 feinkörnigem Brennstoff mit einer Korngröße unter 7 mm mit einer Flüssigkeit weitgehend kugelförmige Pellets mit einem Durchmesser von 5 bis 50 mm geformt und die Pellets mit einer weitgehend geschlossenen Hüllschicht aus feinkörnigem, nicht backendem Material versehen werden, bevor sie in die Vergasung gegeben
10 werden. Der feinkörnige Brennstoff kann bei der Gewinnung des Brennstoffs entstanden oder auch durch Zerkleinerung hergestellt sein. Bevorzugt verwendet man für die Pelletierung einen feinkörnigen Brennstoff mit einer Korngröße von etwa 0,01 bis 5 mm. Durch die Pelletierung kann nun auch staubförmiger Brennstoff
15 für die Druckvergasung im Festbett verwendet werden, und zwar allein oder zusammen mit körniger Kohle einer Korngröße oberhalb von 3 mm bis etwa 60 mm. Vorzugsweise machen die Pellets den überwiegenden Teil des der Vergasung aufgegebenen Brennstoffs aus.
20 Gibt man körnige, backende Kohle in die Festbettvergasung, so entsteht im oberen Teil des Festbettes bei Erreichen der Erweichungstemperatur der Kohle eine wenig gasdurchlässige Zone, da die Kohlekörner zerfließen oder zumindest teigig werden. Durch
25 Rührarme versuchte man bisher, diese Kohleschicht in der Festbettvergasung aufzulockern und damit gasdurchlässig zu machen.
Es hat auch nicht an Bestrebungen gefehlt, der Kohle die Backeigenschaften zu nehmen, etwa dadurch, daß man sie oxidativ
30 bei Temperaturen von etwa 200 bis 350°C vorbehandelte. Man strebte dabei an, das gesamte Kohlekorn u.a. auch durch Porendiffusion von Sauerstoff in der gewünschten Weise zu beeinflussen. Diesen Bemühungen war ein gewisser Erfolg beschieden, doch waren zu lange Behandlungszeiten für die Oxidation der Kohle
35 nötig. Ein Vergasungsbetrieb mit hohen Durchsatzleistungen war deshalb wirtschaftlich nicht möglich, da ein zu großer Aufwand nötig war.

Durch das erfindungsgemäße Verfahren werden Schwierigkeiten dieser Art beseitigt. Die Hüllschicht um die Pellets sorgt nun dafür, daß die Pellets im oberen Teil des Festbettes, wo relativ niedrige Temperaturen herrschen, eine ausreichend
5 stabile Form behalten. Gleichzeitig ist die Hüllschicht gasdurchlässig und läßt flüchtige Bestandteile aus dem Pelletinneren entweichen. Steigen die Temperaturen weiter, so bleibt die Hüllschicht weitgehend erhalten, wobei leichte Risse nicht nachteilig sind, wenn der Brennstoff plastisch wird und nur in
10 eine hochviskose Masse übergeht. Bei stärkerer Erweichung ist die Hüllschicht entsprechend zu verstärken oder der Kohle können vor dem Pelletieren katalytisch wirksame Substanzen zugegeben werden, die das Back- und Blähvermögen der Kohle herabsetzen. Nach Durchlaufen der Backzone reißt die Pellet-
15 hülle durch die starke Entgasung der Kohlesubstanz weiter auf, so daß der nun entstandene Kohlekoks in seiner gesamten Oberfläche einschließlich der Makro- und Mikrostruktur den Vergasungsreaktionen ausgesetzt ist. Ein wichtiges Ergebnis ist es auch, daß das Produktgas der Vergasung wesentlich weniger tee-
20 rige Bestandteile enthält, als dies bei der bisher bekannten Vergasung von backenden Kohlen unter erhöhtem Druck möglich war.

Die Pelletes können auf bekannte Weise hergestellt werden, so z.B. im geneigten Drehteller oder auch im Drehrohr. Mit diesen
25 Vorrichtungen lassen sich die Pellets auch mit der gewünschten Hüllschicht versehen. Die Pellets können einen Durchmesser von 10 bis 30 mm und vorzugsweise von 8 bis 15 mm aufweisen.

Zum Formen der Pellets kann man verschiedenartige Flüssigkeiten
30 verwenden. Geeignet sind z.B. Wasser, Sulfitablauge, Wasserglas, Melasse, Stärkelösungen, Gaswasser aus der Vergasung oder Verkokung fester Brennstoffe, oder auch Kalkmilch. Der Pelletierflüssigkeit oder auch dem feinkörnigen, zu pelletierenden festen Brennstoff kann man katalytisch wirksame Substanzen zur
35 Erhöhung der Reaktionsfähigkeit zusetzen. Solche Substanzen sind insbesondere NaCl, KCl, NaCO₃, K₂CO₃, Oxide oder Sulfide

5 von Molybdän, Wolfram, Zinn, Chrom, Nickel, Kobalt oder Eisen oder feingemahlene dünn-schichtige Zeolithe. Diese katalytisch wirksamen Substanzen sind in der Lage, im Kontakt mit Gasen und Dämpfen aus den Pellets erwünschte Umwandlungen zu bewirken, z.B. aus schwerer siedenden leichter siedende Kohlenwasserstoffe zu machen.

10 Um die Back- und Bläheigenschaften des zu vergasenden festen Brennstoffs herabzusetzen, können der Pelletierflüssigkeit oder dem zu pelletierenden Brennstoff geeignete Substanzen zugegeben werden. Solche Substanzen sind z.B. $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$, NaNO_2 , K_2CrO_4 , K_2CO_3 oder KNO_3 .

15 Zum Erzeugen der Hüllschicht für die Pellets können nicht backende Kohle, Asche, z.B. aus der Vergasung oder aus fremder Produktion, Dolomit, Bentonit, Kalk, Montmorillonit, Zement oder andere anorganische Stoffe verwendet werden. Besonders geeignet sind auch Gemische von feingemahlene Zeolithen. Am besten werden diese Stoffe feinkörnig oder staubförmig vor dem Ende des Pelletierens zugegeben.

20 Die Hüllschicht der Pellets soll eine Stärke von etwa 0,1 bis 2 mm, vorzugsweise von 0,2 bis 0,5 mm, aufweisen. Aus wirtschaftlichen Gründen ist man bestrebt, die Hüllschicht möglichst dünn zu halten. Sie muß aber vor allem bei stark backenden Kohlen genügend fest und dick sein, um ein Durchbrechen fließfähiger Kohle zu verhindern.

30 Gegebenenfalls kann man die mit der Hüllschicht versehenen Pellets vor dem Eintragen in die Vergasung trocknen. Dies geschieht am besten bei Temperaturen unterhalb des Erweichungspunktes der Kohle, vorzugsweise zwischen 40 und 150°C. Der pelletierte Brennstoff hat im allgemeinen einen Gehalt an unverbrennlichen, mineralischen Bestandteilen von 5 bis 40 Gew.% und vorzugsweise von 10 bis 30 Gew.%.
35

Das Produktgas der Vergasung läßt sich auf vielfältige Weise verwenden. Nach Reinigung und Konditionierung kann das Gas z.B.

für Synthesen oder als Hydriergas verwendet werden. Eine weitere Möglichkeit ist, das Gas, gegebenenfalls nach Entfernen störender fester oder gasförmiger Bestandteile, als Brenngas zu nutzen und es in einem kombinierten Dampf-Gasturbinen-Kraftwerk einzusetzen.

B e i s p i e l e

Für Versuche wurde eine mittelmäßig backende und blähende Gasflammkohle mit 20 Gew.% Asche und 8 Gew.% Feuchtigkeit verwendet. Die Backzahl nach Roga (ISO 335 - 1974) betrug 25, die Blähzahl nach DIN 51741 betrug 2,5. Die Kohle lag in einer Körnung zwischen 0 und 1 mm vor und hatte einen mittleren Korn-

10 Durchmesser von 0,291 mm. Zum Formen der Pellets wurde ein Pelletierteller von 1 m Durchmesser mit einer Neigung von etwa 50° und einer Drehzahl von 20 Umdrehungen pro Minute verwendet.

15 Es wurden jeweils Pellets mit Hüllschicht hergestellt, deren Durchmesser im Bereich von 10 bis 20 mm lagen. Die Pellets wurden bei 110°C getrocknet und danach die Druckfestigkeit gemessen. Zum Simulieren der Verhältnisse in der Festbettvergasung erfolgte eine Verkokung unter schockartiger Erhitzung auf 800°C

20 unter einem Stickstoffdruck von 20 bar.

Beispiel 1

Als Pelletierflüssigkeit diente Wasser, so daß der Wassergehalt der fertigen Pellets bei 15 Gew.% lag. Die Hüllschicht hatte eine Dicke von 0,3 mm und bestand aus feingemahlener Eigenasche der Kohle. Die Punktdruckfestigkeit der getrockneten Pellets

25 betrug ca. 70 N. Nach der Druckverkokung waren die Pellets nicht zusammengebacken, die Hülle war aufgeplatzt, der Pelletkern war gefügest. Die Pellets waren für die Druckvergasung hervorragend geeignet.

30

Beispiel 2

Als Pelletierflüssigkeit diente eine 5 %ige Calciumsulfitablauge, für die Hüllschicht wurde feingemahlener Dolomit verwendet, die

Hüllschicht hatte eine Dicke von etwa 0,3 mm. Die Punktdruckfestigkeit der getrockneten Pellets erreichte etwa 80 N, die Versuchsergebnisse nach der Druckverkokung stimmten mit denen des Beispiels 1 überein. Zusätzlich wurden durch die Dolomitschicht etwa 50 % des in der Kohle enthaltenen Schwefels gebunden.

Beispiel 3

Als Pelletierflüssigkeit diente eine 20 %ige Wasserglaslösung, für die Hüllschicht wurde Zement verwendet und eine Dicke von etwa 0,4 mm erreicht. Die getrockneten Pellets hatten einen Punktdruckfestigkeit von etwa 60 N. Nach der Druckverkokung hafteten die Pellets nicht aneinander und waren gefügefest. Die Hüllschicht war rissig und teilweise abgeplatzt. Die Pellets der Beispiele 2 und 3 waren für die Vergasung im Festbett geeignet, ohne daß im Oberteil des Gaserzeugers eine besondere Auflockerungseinrichtung hätte vorgesehen werden müssen.

Beispiel 4

Für diesen Versuch wurde ebenfalls eine mittelmäßig backende und blähende Gasflammkohle mit 22 Gew.% Asche bei 8 Gew.% Feuchtigkeit eingesetzt. Die Backzahl nach Roga (ISO 335-1974) betrug 25, die Blähzahl nach DIN 51 741 betrug 3. Die Kohle lag in einer Körnung zwischen 0 - 1 mm vor, wobei der mittlere Korndurchmesser 0,280 mm betrug.

Die auf dem Pelletierteller der vorausgegangenen Beispiele hergestellten Pellets hatten einen Durchmesser von 10 bis 20 mm. Als Hüllschicht wurde Dolomit mit einer Schichtstärke von 0,3 mm aufgetragen. Als Pelletierflüssigkeit diente eine 10 %ige Kaliumcarbonatlösung. Die Pellets hatten vor dem Auftragen der Hüllschicht einen Feuchtigkeitsgehalt von ca. 15 Gew.%. Vor dem Einsatz in die Verkokung und Vergasung hatten die Pellets einen Kaliumcarbonatgehalt von unter 0,6 Gew.%.
T
W

Es wurde bei der Untersuchung des Produktgases festgestellt, daß von dem in der Kohle enthaltenen Teer nach ISO 647-1974 nur noch ca. 50 % der flüssigen Kohlenwasserstoffe den Gasraum nach Austritt aus den Pellets erreicht hatten und dass das
5 Siedeende dieser flüssigen Kohlenwasserstoffe, das normalerweise oberhalb von 450°C liegt, nur noch Kohlenwasserstoffe enthielt, die unterhalb 240°C siedeten.

Weiterhin wurde bei einem Reaktionsfähigkeitstest unter 20 bar und einer gleichbleibenden Temperatur von 800°C festgestellt, daß bei einem Massenstrom von $20 \text{ l}_\text{N}/\text{h}$ 3,8 Vol.% CO_2 zersetzt wurden, während unter sonst gleichen Bedingungen, aber ohne Verwendung von Kaliumcarbonat, nur Werte von 2,3 Vol.% erreicht wurden.

15

Beispiel 5

In einem weiteren Versuch wurde eine Kohle eingesetzt, deren Backzahl nach Roga (ISO 335-1974) 52 betrug, während die Blähzahl nach DIN 51 741 bei 7 lag. Die Kohle hatte eine Körnung
20 zwischen 0 - 1 mm mit mittlerem Korndurchmesser von 0,264 mm.

Sie wurde nach der Pelletierung mit feinkörniger Eigenasche in einer Schichtstärke von 0,25 mm versehen. Als Pelletierflüssigkeit wurde eine 5 %ige Natriumtetraboratlösung verwandt.
25 Durch diese Maßnahme wurde das Back- und Blähvermögen der Kohle soweit herabgesetzt, daß bei der Druckverkokung ein Zusammenbacken der Pellets ausblieb. Die Reaktionsfähigkeit der so hergestellten Pellets wurde durch diese Maßnahme günstig beeinflusst.

30

P a t e n t a n s p r ü c h e

- 1) Verfahren zum Vergasen fester, backender Brennstoffe unter einem Druck zwischen 5 und 150 bar mit freiem Sauerstoff, Wasserdampf und/oder Kohlendioxid enthaltenden Vergasungsmitteln, wobei der Brennstoff ein Festbett bildet, das sich langsam nach unten bewegt, die Vergasungsmittel von unten in das Festbett eingeleitet und die unverbrennlichen mineralischen Bestandteile des Brennstoffs als feste Asche oder flüssige Schlacke unter dem Festbett abgezogen werden, dadurch gekennzeichnet, daß aus feinkörnigem Brennstoff mit einer Korngröße unter 7 mm mit einer Flüssigkeit weitgehend kugelförmige Pellets mit einem Durchmesser von 5 bis 50 mm geformt und die Pellets mit einer weitgehend geschlossenen Hüllschicht aus feinkörnigem, nichtbackendem Material versehen werden, bevor sie in die Vergasung gegeben werden.
- 2) Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Pellets einen Durchmesser von 10 bis 30 mm, vorzugsweise von 8 bis 15 mm, aufweisen.
- 3) Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß als Flüssigkeit zum Formen der Pellets Wasser, Sulfiteblauge, Wasserglas, Melasse, Stärkelösungen, Gaswasser aus der Vergasung oder Verkokung fester Brennstoffe, oder Kalkmilch verwendet wird.
- 4) Verfahren nach Anspruch 1 oder einem der folgenden, dadurch gekennzeichnet, daß der Pelletierflüssigkeit oder den feinkörnigen, zu pelletierenden festen Brennstoffen katalytisch wirksame Substanzen zur Erhöhung der Reaktionsfähigkeit, insbesondere NaCl , KCl , NaCO_3 , K_2CO_3 oder Oxide von Molybdän, Wolfram, Zinn, Chrom, Nickel, Kobalt oder Eisen zugesetzt werden.



- 5) Verfahren nach Anspruch 1 oder einem der folgenden,
dadurch gekennzeichnet, daß der Pelletierflüssigkeit oder den
feinkörnigen, zu pelletierenden festen Brennstoffen Stoffe
zugemischt werden, welche die Back- und Bläheigenschaften des
festen Brennstoffs herabsetzen, insbesondere $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$, NaNO_2 ,
5 K_2CrO_4 , K_2CO_3 oder KNO_3 .
- 6) Verfahren nach Anspruch 1 oder einem der folgenden,
dadurch gekennzeichnet, daß die Hüllschicht der Pellets aus
10 einer nichtbackenden Kohle, aus Fremd- oder Eigenasche, Dolomit,
Bentonit, Kalk, Montmorillonit, Zement, Zeolithe oder anderen
anorganischen Stoffen besteht.
- 7) Verfahren nach Anspruch 1 oder einem der folgenden,
15 dadurch gekennzeichnet, daß die Hüllschicht der Pellets eine
Stärke von 0,1 bis 2 mm, vorzugsweise von 0,2 bis 0,5 mm, auf-
weist.
- 8) Verfahren nach Anspruch 1 oder einem der folgenden,
dadurch gekennzeichnet, daß die mit der Hüllschicht versehenen
20 Pellets vor dem Eintragen in die Vergasung getrocknet werden,
insbesondere bei Temperaturen unterhalb des Erweichungspunktes
der Kohle, vorzugsweise zwischen 40 und 150°C.
- 9) Verfahren nach Anspruch 1 oder einem der folgenden,
dadurch gekennzeichnet, daß der pelletierte Brennstoff einen
25 Gehalt an unverbrennlichen, mineralischen Bestandteilen von 5
bis 40 Gew.%, vorzugsweise von 10 bis 30 Gew.%, aufweist.

0010792



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 79 20 0567

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl. 3)
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	betrifft Anspruch	
P	GB - A - 1 435 089 (GENERAL ELECTRIC) * Seite 3, Zeilen 1-63; Seite 4, Zeilen 15-58 *	1,2,4,6	C 10 J 3/02 C 10 L 5/38
	--		
	GB - A - 2 016 038 (STEAG) * Seite 2, Zeilen 69-130; Seite 3, Zeilen 1-25 *	1,3	
	--		
	DE - B - 2 629 182 (BERGWERKS-VERBAND) * Spalte 1, Zeilen 1-22; Spalte 2, Zeilen 39-42; Spalte 3, Zeilen 25-35; Spalte 4, Zeilen 1-35 *	1-3	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl. 3) C 10 J 3/02 3/00 3/30 3/08 C 10 L 5/02 5/04 5/38
	--		
	DE - B - 1 771 433 (BERGWERKS-VERBAND) * Spalte 2, Zeilen 18-36 *	1,3	
	--		
CH - A - 101 977 (SPICHTINN-BRUNNER) * Seite 1 *			KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE
--			X: von besonderer Bedeutung A: technologischer Hintergrund O: nichtschriftliche Offenbarung P: Zwischenliteratur T: der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E: kollidierende Anmeldung D: in der Anmeldung angeführtes Dokument L: aus andern Gründen angeführtes Dokument &: Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument
FR - A - 417 929 (DIEFFENBACH) * Seite 2, Zeilen 20-75 *	1,3		
--			
FR - A - 1 445 980 (BERGWERKS-VERBAND) * Seite 1, rechte Spalte, Ab- ./.	1,3,4		
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.			
Recherchenort Den Haag	Abschlußdatum der Recherche 10-01-1980	Prüfer WENDLING	



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 79 20 0567
-2-

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl. 3)
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	betrifft Anspruch	
	sätze 2-4 * -- A <u>US - A - 3 692 505</u> (REICHL) A <u>DE - A - 2 540 165</u> (STEAG) A <u>DE - A - 2 256 383</u> (GENERAL ELECTRIC) A <u>GB - A - 128 273</u> (PRINS) A <u>DE - A - 1 186 825</u> (BERGWERKS-VERBAND) A CATAL. REV. SCI. ENG. Vol. 14, Nr. 1, 1976, New York, US, JOHNSON: "The use of catalysts in coal gasification", Seiten 131-152 ----		
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl. 3)