

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: 79200619.9

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

(22) Anmeldetag: 25.10.79

(30) Priorität: 28.11.78 DE 2851370

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
11.06.80 Patentblatt 80 12

(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. Dipl.-Ing.**
Nachtigallenweg 1
D-6238 Hofheim(DE)

(72) Erfinder: **Sauter, Dieter, Dr. Dipl.-Chem.**
Am Jungfernborn 25
D-6369 Nidderau 5(DE)

(72) Erfinder: **Sindel, Wolfgang**
Homburger Landstrasse 767
D-6000 Frankfurt am Main 56(DE)

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

(54) Verfahren zum Vergasen körniger fester Brennstoffe.

(57) Brennstoff-Formkörper werden unter einem Druck zwischen 5 und 150 bar mit freiem Sauerstoff, Wasserdampf und/oder Kohlendioxid enthaltenden Vergasungsmitteln im Festbett vergast. Die Vergasungsmittel werden von unten in das Festbett eingeleitet und die unverbrennlichen mineralischen Bestandteile des Brennstoffs werden als feste Asche oder flüssige Schlacke unter dem Festbett abgezogen. Zur Herstellung der Brennstoff-Formkörper mischt man feinkörnigen Brennstoff mit einer Korngröße unter 0,1 mm und grobkörnigen Brennstoff mit einer Korngröße im wesentlichen oberhalb 0,3 mm im Gewichtsverhältnis von mindestens 1 : 2 und stellt aus der Mischung Formkörper her. Die Formkörper können Durchmesser von 5 bis 50 mm und vorzugsweise von 10 bis 30 mm haben. Der Mischung, aus welcher die Formkörper hergestellt werden, können organische oder anorganische Bindemittel, katalytisch aktive Substanzen oder die Back- und Bläheigenschaften des Brennstoffs herabsetzende Stoffe zugesetzt werden.

EP 0 011 887 A1

0011887

METALLGESELLSCHAFT AG

Nr. 8344 LÖFrankfurt am Main, den 27.11.1978
-WGN/HSZ-Verfahren zum Vergasen körniger fester Brennstoffe

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Vergasen körniger fester Brennstoffe unter einem Druck zwischen 5 und 150 bar mit freiem Sauerstoff, Wasserdampf und/oder Kohlendioxid enthaltenden Vergasungsmitteln, wobei der Brennstoff ein
5 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. Als feste Brennstoffe kommen vor allem alle
10 backenden Kohlen in Frage.

Die Vergasung körniger Kohle im Festbett ist bekannt und z.B. in Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie, 4. Auflage (1977) Band 14, Seiten 383 bis 386, dargestellt. Einzelheiten
15 des Vergasungsverfahrens mit festbleibender Asche sind den US-Patentschriften 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.

Bei diesen bekannten Verfahren wird körniger Brennstoff mit einer Korngröße etwa im Bereich von 3 bis 60 mm in den Vergasungsreaktor eingeleitet. Aufgabe der Erfindung ist es, für das eingangs genannte Verfahren auch feinkörnigeren Brennstoff verwenden zu können. Dieser feinkörnige Brennstoff kann bei der Gewinnung des Brennstoffs entstanden oder für das Verfahren durch Zerkleinerung hergestellt worden sein. Erfindungsgemäß wird dies dadurch erreicht; daß man feinkörnigen Brennstoff mit einer Korngröße unter 0,1 mm und grobkörnigen Brennstoff mit einer Korngröße im wesentlichen oberhalb 0,3 mm im Gewichtsverhältnis von mindestens 1 : 2 mischt, aus der Mischung Formkörper herstellt und sie der Vergasung aufgibt. Das Gewichtsverhältnis kann bis etwa 3 : 1 betragen.

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 Rührarme versuchte man bisher, diese Kohleschicht in der Festbettvergasung aufzulockern und damit gasdurchlässig zu machen.

Das Zusammenbacken der Formkörper wird aber bereits ohne weitere Hilfsmittel allein durch ihre Herstellungsweise ganz oder zumindest weitgehend verhindert. Bei der Erhitzung der Formkörper im Vergasungsreaktor ist die Aufheizgeschwindigkeit der im einzelnen Formkörper enthaltenen feinkörnigen Bestandteile größer als die der grobkörnigen. Während die feinkörnigen Bestandteile erweichen, wirken die grobkörnigen Bestandteile als Magerungsmittel und verhindern ein Zerfließen des Formkörpers. Die feinkörnigen Bestandteile gehen bei weiterer Erhitzung schließlich in einen Koks über, während die grobkörnigen Bestandteile beginnen plastisch zu werden. In dieser Phase wirkt der Koks aus den feinkörnigen Bestandteilen als Magerungsmittel und hält die erweichenden grobkörnigen Bestandteile zusammen.

Die Formkörper können auf bekannte Weise, z.B. durch Brikettieren, Pelletieren oder Extrudieren hergestellt sein. Ihr Durchmesser wird im allgemeinen etwa zwischen 5 und 50 mm liegen und vorzugsweise etwa 10 bis 30 mm betragen. Damit die Formkörper ohne wesentlichen Zerfall in den Vergasungsreaktor eingeschleust werden können, kann es sich empfehlen, sie vorher noch zu trocknen.

Um den Zusammenhalt der Formkörper im Festbett der Vergasung noch zu verbessern, können den zu mischenden festen Brennstoffen verschiedenartige Substanzen zugegeben werden. Hierbei kann es sich z.B. um organische oder anorganische Bindemittel handeln, insbesondere Pech, Teer, Krackkoks, Hydrierrückstände, Sulfitablauge, Melasse, Kalk, Bentonit, Dolomit oder Montmorillonit. Verschiedene dieser Bindemittel können auch gemischt miteinander in den Formkörpern enthalten sein. Geeignet sind auch katalytisch wirksame Substanzen zur Erhöhung der Reaktionsfähigkeit der festen Brennstoffe, z.B. NaCl , KCl , Na_2CO_3 , K_2CO_3 , Oxide von Molybdän, Wolfram, Zinn, Chrom, Nickel, Kobalt oder Eisen sowie feingemahlene Zeolithe. Zuschläge zu der Brennstoffmischung können auch z.B. aus $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$, NaNO_2 , K_2CrO_4 , K_2CO_3 oder KNO_3 bestehen, wodurch sich die Back- und Bläheigenschaften des Brennstoffs herabsetzen lassen.

Wenn man die Formkörper vor dem Eintragen in die Vergasung trocknet, geschieht dies am besten bei Temperaturen unterhalb des Erweichungspunktes der Brennstoffe, vorzugsweise zwischen 40 und 150°C. Der für die Formkörper zu verwendende Brennstoff hat zumeist einen Gehalt an unverbrennlichen Bestandteilen zwischen 5 und 40 %, vorzugsweise zwischen 10 und 30 %.

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-Gas-turbinen-Kraftwerk einzusetzen.

Beispiel 1:

Eine backende Kohle mit einer Backzahl von 35 gemäß ISO 335-1974 und einer Blähzahl von 4 gemäß DIN 51 741 wurde in ein weitgehend gleichmäßiges Körnungsband von 0,1 bis 2 mm aufgemahlen. Die gemahlene Kohle wurde mit Wasser unter Zugabe von 5 % Melasse pelletiert und die Pellets, die Durchmesser von 10 bis 20 mm aufwiesen, bei 110°C 1 Stunde lang getrocknet.

Danach erfolgten Verkokungstests unter einem Druck von 20 bar bis 800°C mit Aufheizgeschwindigkeiten von 6 bis 60°C/Min.

Das erhaltene Produkt war jeweils verbacken und wurde als fest zusammenhängendes traubenartiges Gebilde aus der Verkokungsapparatur genommen. In diesem Zustand war das verbackene Konglomerat für die Vergasung in einem Festbett nicht geeignet. Diese Art der Behandlung der Kohle stellt somit keine brauchbare technische Lösung für die Vergasung von feinkörnigem Gut dar.

Beispiel 2:

Die Kohle des Beispiels 1 wurde gemahlen und feinkörniger Brennstoff mit einer Körnung unter 0,1 mm, wovon etwa 60 % eine Korngröße unter 0,06 mm aufwiesen, abgetrennt. Ein zweiter Teil des gleichen Brennstoffs, der im wesentlichen aus Körnern oberhalb 0,3 mm bestand, wurde ebenfalls bereitgestellt. Die beiden Brennstoffteile wurden etwa im Gewichtsverhältnis 1 : 1 weitgehend homogen gemischt, mit 5 %iger Sulfitablauge versetzt und zu eiförmigen Briketts mit Volumina von 10 - 20 cm³ (größerer Durchmesser 30 - 35 mm) geformt. Die Verkokungstests des Beispiels 1 wurden wiederholt, wobei Temperaturen bis etwa 800°C erreicht wurden. Bei dieser Behandlung blieben die Briketts formstabil und hingen nicht zusammen. Für die Vergasung im Festbett zeigten sie sich in hervorragender Weise geeignet.

P a t e n t a n s p r ü c h e

- 1) Verfahren zum Vergasen körniger fester Brennstoffe unter einem Druck zwischen 5 und 150 bar mit freien Sauerstoff, Wasserdampf und/oder Kohlendioxid enthaltenden Vergasungsmitteln, wobei der Brennstoff ein Festbett bildet, das sich
5 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 man feinkörnigen Brennstoff mit einer Korngröße
10 unter 0,1 mm und grobkörnigen Brennstoff mit einer Korngröße in wesentlichen oberhalb 0,3 mm im Gewichtsverhältnis von mindestens 1 : 2 mischt und aus der Mischung Formkörper herstellt, die der Vergasung aufgegeben werden.
- 15 2) Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Formkörper Durchmesser von 5 bis 50 mm und vorzugsweise von 10 bis 30 mm haben.
- 20 3) Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß den zu mischenden festen Brennstoffen organische oder anorganische Bindemittel, insbesondere Pech, Teer, Krackkoks, Hydrierrückstände, Sulfitablauge, Melasse, Kalk, Bentonit, Dolomit oder Montmorillonit zugegeben werden.
- 25 4) Verfahren nach Anspruch 1 oder einem der folgenden, dadurch gekennzeichnet, daß man den zu mischenden festen Brennstoffen katalytisch aktive Substanzen zusetzt, insbesondere NaCl, KCl, Na₂CO₃, K₂CO₃, Oxide von Molybdän, Wolfram, Zinn, Chrom, Nickel, Kobalt oder Eisen oder feingemahlene
30 Zeolithe.

5) Verfahren nach Anspruch 1 oder einem der folgenden,
dadurch gekennzeichnet, daß man den zu mischenden festen
Brennstoffen Stoffe zusetzt, welche die Back- und Bläheigen-
schaften des Brennstoffs herabsetzen, insbesondere $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$,
5 NaNO_2 , K_2CrO_4 , K_2CO_3 oder KNO_3 .

6) Verfahren nach Anspruch 1 oder einem der folgenden,
dadurch gekennzeichnet, daß die zu mischenden festen Brenn-
stoffe einen Gehalt an unverbrennlichen Bestandteilen zwischen
10 5 und 40 Gew.%, vorzugsweise zwischen 10 und 30 Gew.%, haben.



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

0011887
Nummer der Anmeldung

EP 79 20 0619

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl. 3)
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	betrifft Anspruch	
	DE - C - 914 537 (BRAUNKOHLE-BENGIN AG) * Seite 2, Zeilen 69-126; Seite 3, Zeilen 1-56 *	1-3	C 10 J 3/02 C 10 L 5/38
	--		
	DE - C - 742 924 (GESELLS. FÜR KOHLENTÉCHNIK) * Seite 2, Zeilen 16-110 *	1,3	
	--		
	GB - A - 1 435 089 (GENERAL ELECTRIC) * Seite 3, Zeilen 1-63; Seite 4, Zeilen 15-58 *	1,2,4,5	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl. 1) C 10 J 3/00 3/02 3/06 3/08 3/16 3/30 C 10 L 5/02 5/04 5/32 5/38
	--		
	FR - A - 1 445 980 (BERGWERKS-VERBAND) * Seite 1, rechte Spalte, Absätze 2-4 *	1,3,4,5	
	--		
	FR - A - 417 929 (DIEFFENBACH) * Seite 2, Zeilen 20-75 *	1,3,4	
	--		
	DE - B - 1 771 433 (BERGWERKS-VERBAND) * Spalte 2, Zeilen 18-36 *	1,3	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
	--		
	DE - B - 2 629 182 (BERGWERKS-VERBAND) * Spalte 1, Zeilen 1-22; Spalte 2, ./. *	1-3	
☒	Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.		
Recherchenort	Abschlußdatum der Recherche	Prüfer	
Den Haag	13-02-1980	WENDLING	



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

0011887
EP 79 20 0619
-2-

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl. 3)
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	betrifft Anspruch	
	Zeilen 39-42; Spalte 3, Zeilen 25-35; Spalte 4, Zeilen 1-35 *		
	--		
	DE - C - 972 499 (RUHRGAS AG) * Seite 2, Zeilen 49-90 *	1,4	
	--		
A	US - A - 3 692 505 (REICHL)		
A	DE - A - 2 256 383 (GENERAL ELECTRIC)		RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl. 3)
A	DE - A - 2 540 165 (STEAG)		
A	DE - B - 1 186 825 (BERGWERKS-VERBAND)		
A	US - A - 2 689 786 (HUBMANN)		
A	CATAL.REV.SCI. ENG., Band 14, Nr. 1, 1976, New York, US, JOHNSON: "The use of catalysts in coal gasification" * Seiten 131-152		
