

19



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

11 Veröffentlichungsnummer:

0 012 457
A1

12

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

21 Anmeldenummer: 79200651.2

51 Int. Cl.³: C 10 J 3/02, C 10 J 3/08

22 Anmeldetag: 07.11.79

30 Priorität: 11.12.78 DE 2853389

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

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung: 25.06.80
Patentblatt 60/13

72 Erfinder: Baron, Gerhard, Dr. Dipl.-Ing.,
Nachtigallenweg 1, D-6238 Hofheim (DE)
Erfinder: Sauter, Dieter, Dr. Dipl.-Chem., Am
Jungfernborn 25, D-6369 Nidderau 5 (DE)
Erfinder: Sindel, Wolfgang, Hamburger Landstrasse 767,
D-6000 Frankfurt am Main 56 (DE)

54 Benannte Vertragsstaaten: BE DE FR GB NL

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

56 Verfahren zum Vergasen fester Brennstoffe.

57 Verfahren zum Vergasen 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 langsam nach unten bewegt. Die Vergasungsmittel werden von unten in das Festbett eingeleitet und die unverbrennlichen Bestandteile des Brennstoffs werden unter dem Festbett abgezogen. Der Vergasung werden Formkörper aufgegeben, die aus mindestens zwei Brennstoffsorten bestehen, die in unterschiedlichen Temperaturlagen erweichen. Bei der Erhitzung der Formkörper auf Erweichungstemperaturen wirkt jeweils die eine Brennstoffsorte als Magerungsmittel gegenüber der erweichenden anderen Brennstoffsorte. Die Formkörper haben einen Durchmesser von etwa 5 bis 50 mm.

EP 0 012 457 A1

A 6595

METALLGESELLSCHAFT AG
Nr. 8345 LÖ

Frankfurt am Main, 27.11.1978
-WGN/HSZ-

Verfahren zum Vergasen fester Brennstoffe

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Vergasen 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,
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.

10 Als feste Brennstoffe kommen solche in Betracht, die in einem bestimmten Temperaturbereich erweichen. Dies trifft vor allem für backende Kohlen zu.

Die Vergasung körniger Kohle im Festbett ist bekannt und z.B.
15 in Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie, 4. Auflage (1977), Band 14, Seiten 383 bis 386, dargestellt. Einzelheiten 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 Verfahrens-
20 variante mit Abzug flüssiger Schlacke ist in den britischen Patentschriften 1 507 905, 1 508 671 und 1 512 677 erläutert.

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 plastisch werden. Durch Rührarme versuchte man bisher, diese Kohleschicht in der Festbettvergasung aufzulockern und damit gasdurchlässig zu machen. Aufgabe der Erfindung ist es, die Vergasung vor allem backender Kohle einfacher und betriebssicherer zu machen. Beim eingangs genannten Verfahren wird dies dadurch erreicht, daß man mindestens zwei Arten feinkörniger, backender Brennstoffe, die in unterschiedlichen Temperaturlagen erweichen, mischt und aus der Mischung Formkörper herstellt, die der Vergasung aufgegeben werden.

Der Temperaturbereich, in dem eine Kohle erweicht, hat als Untergrenze die Temperatur der beginnenden Erweichung und als Obergrenze die Temperatur der Wiederverfestigung der zuvor plastischen Kohle. Der innerhalb dieser Grenzen liegende Temperaturbereich einer Kohle wird hier als "Erweichungstemperaturlage" bezeichnet. Die Temperaturgrenzen werden durch den Dilatationsverlauf nach DIN 51739 bzw. ISO-349-1975 bestimmt.

Beim erfindungsgemäßen Verfahren werden Brennstoffe mit unterschiedlicher Erweichungstemperaturlage gemischt. Die bei niedrigerer Temperatur erweichende Kohle besitzt dabei eine Wiederverfestigungstemperatur, die im allgemeinen noch unter der Temperatur der beginnenden Erweichung der anderen Kohle liegt, die bei höherer Temperatur erweicht. Eine unwesentliche Überschneidung der beiden Erweichungstemperaturlagen ist aber auch noch möglich.

Die zu mischenden, unterschiedlich erweichenden Brennstoffe weisen Korngrößen unterhalb von 7 mm, vorzugsweise zwischen 0,01 und 5 mm, auf. Die verschiedenartigen Brennstoffe können etwa das gleiche Körnungsspektrum haben.

Aus der Brennstoffmischung stellt man Formkörper in bekannter Weise etwa durch Brikettieren, Pelletieren oder Extrudieren her. Der Durchmesser der Formkörper liegt im allgemeinen etwa bei 5 bis 50 mm und vorzugsweise bei 10 bis 30 mm. Die Formkörper bestehen zu mindestens etwa 25 Gew.% aus einer Brennstoffsorte.

Damit die Formkörper ohne wesentlichen Zerfall in den Vergasungsreaktor eingeschleust werden können, kann es sich empfehlen, sie vorher noch zu trocknen. Die Trocknung geschieht am besten bei Temperaturen unterhalb der niedrigsten Erweichungstemperatur der im Formkörper befindlichen Brennstoffe. Die für die Formkörper zu verwendenden Brennstoffe haben zumeist einen Gehalt an unverbrennlichen Bestandteilen zwischen 5 und 40 Gew.%, vorzugsweise zwischen 10 und 30 Gew.%.

Die der Vergasung aufgegebenen Formkörper befinden sich zunächst oben auf dem Brennstoffbett und sinken langsam immer tiefer ab, wobei sie in Bereiche mit höherer Temperatur gelangen. Bei der immer stärkeren Erhitzung der Formkörper im Vergasungsreaktor erweichen zunächst die Bestandteile mit der niedrigen Erweichungstemperatur, während die Brennstoffe mit den höheren Erweichungstemperaturen als Magerungsmittel dienen und ein Zerfließen des Formkörpers verhindern. Bei weiterer Erhitzung gehen die erweichten Bestandteile schließlich in einen Koks über, während die Bestandteile mit höherer Erweichungstemperatur plastisch werden. In dieser Phase wirkt der Koks als Magerungsmittel und hält die erweichenden Bestandteile zusammen.

Den durch die aufeinanderfolgenden Erweichungstemperaturlagen erreichten Effekt kann man noch dadurch verstärken, daß man die verschiedenen Brennstoffe mit unterschiedlichem Körnungsspektrum vorgibt, bevor man sie mischt. Vorzugsweise liegt der Brennstoff, der bei niedrigerer Temperatur zu erweichen beginnt, mit einem Körnungsspektrum vor, bei dem mindestens 20 Gew.% unterhalb von etwa 0,1 mm liegen. Dieser relativ feinkörnige

Brennstoff zeigt erhöhte Erweichungstendenz, da der Feinkornanteil schneller auf höhere Temperaturen erhitzt ist. Ein solcher Brennstoff mit relativ niedrigen Erweichungstemperaturen wird zweckmäßigerweise mit einem Brennstoff mit einem Erweichungsbereich in einer höheren Temperaturlage gemischt, dessen Körnung überwiegend oberhalb von 0,3 mm liegt. Die letztgenannte Mischungskomponente ist damit grobkörniger und die größeren Körner verhalten sich beim Aufheizen und damit beim Erweichen träger. Bei groberer Körnung liegt also ersichtlich die Erweichungstemperatur und Bildung einer körnigen plastischen Masse höher.

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, Kalk, Melasse, Bentonit, Dolomit, Montmorillonit oder Sulfitablauge. Verschiedene dieser Bindemittel können 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. Diese Substanzen wird der Formkörper üblicherweise in einem Anteil von etwa 0,3 bis 1 Gew.% enthalten. Die Erhöhung der Reaktionsfähigkeit kann leicht einen Faktor 10 ausmachen.

Zuschläge zu der Brennstoffmischung können auch aus solchen Substanzen bestehen, welche die Back- und Bläheigenschaften des Brennstoffs herabsetzen, insbesondere $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$, NaNO_2 , K_2CrO_4 , K_2CO_3 oder KNO_3 . Das Vergasungsverhalten der Formkörper läßt sich dadurch noch verbessern.

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. Ferner kann das Gas, gegebenenfalls nach Entfernen störender fester oder gasförmiger Bestandteile, als Brenngas in einem kombinierten Dampf-Gasturbinen-Kraftwerk eingesetzt werden.

Beispiel 1:

Es wurden zwei Kohlen mit unterschiedlicher Erweichungstemperaturlage eingesetzt. Bei der einen Kohle lag die unterste Erweichungstemperatur bei 330°C und die Verfestigungstemperatur bei 380°C. Die andere Kohle mit höherer Erweichungstemperaturlage hatte entsprechende Temperaturgrenzen von 390°C und 440°C. Beide Kohlen hatten eine Blähzahl (gemäß DIN 51741) von 2 1/2 und ein Körnungsspektrum von 0,05 bis 2 mm. Die Kohlen wurden im Verhältnis 1 : 1 gemischt, die Mischung mit Wasser pelletiert und Pellets mit einem Durchmesser zwischen 10 und 20 mm hergestellt. Um das Vergasungsverhalten zu testen, wurden die Pellets in ein senkrechtes Rohr von 100 mm Durchmesser und 800 mm Länge eingebracht und auf Temperaturen von 680°C aufgeheizt. Die Aufheizgeschwindigkeiten wurden zwischen 6 und 60°C/Min. variiert, ebenso variierten die Drücke im Rohr von 10 bis 80 bar. In allen Fällen zeigten die Pellets nach Abkühlung keinerlei Haftung aneinander. Der aus dem Versuchsrohr entnommene Brennstoff bestand aus einem losen, völlig gasdurchlässigen Haufwerk. Die Pellets waren also für die Vergasung bestens geeignet.

Beispiel 2:

Die Brennstoffmischung des Beispiels 1 wurde zu kissenförmigen Briketts mit einem Volumen von etwa 3 cm³ geformt. Ein Teil der Briketts war bindemittellos und ein anderer Teil mit einem Pechzusatz von 3 Gew.% hergestellt worden. Beide Arten von Briketts wurden der bereits im Beispiel 1 beschriebenen Behandlung unterworfen und dabei auch der gleiche Erfolg erzielt.

Beispiel 3:

Es wurden zwei Kohlenarten mit unterschiedlicher Erweichungs-
temperaturlage eingesetzt, wobei sich allerdings die beiden
Temperaturlagen etwas überlappten. Die erste Kohle zeigte
5 ein Erweichungsverhalten zwischen 330 und 400°C, die Erwei-
chungstemperaturgrenzen der zweiten Kohle lagen bei 370 und
430°C. Die Blähzahl betrug für die erste Kohle 2 1/2 und für
die zweite Kohle 2. Die erste Kohle mit der niedrigeren Tem-
peraturlage wurde zu Korngrößen unter 0,1 mm aufgemahlen,
10 wobei der Anteil der Körner unterhalb von 0,06 mm bei 63 Gew.%
lag. Die Kohle mit der höheren Erweichungstemperaturlage hatte
eine Körnung von 0,3 bis 3 mm. Die beiden Kohlensorten wurden
im Gewichtsverhältnis von 3 : 2 gemischt und aus der Mischung
Briketts wie im Beispiel 2 hergestellt. Nach der im Beispiel 1
15 beschriebenen Behandlung ergaben sich auch hier die bereits
dort gefundenen vorteilhaften Ergebnisse.

Beispiel 4:

Es wurden zwei Kohlen mit verschiedenen aufeinanderfolgenden
20 Erweichungstemperaturlagen eingesetzt. Die bei niedrigerem
Temperaturniveau zwischen 320 und 370°C erweichende Kohle
war stark backend (Blähzahl 7), die bei höheren Temperaturen
zwischen 380 bis 440°C erweichende Kohle hatte eine Blähzahl
von 2. Beide Kohlen wurden im Verhältnis 1 : 2 gemischt, wo-
25 bei der Aufmahlungsgrad der stark backenden Kohle unter 0,1 mm
mit einem Kornanteil von 52 % unter 0,06 mm gewählt wurde,
während die andere Kohle eine Körnung bis 2 mm aufwies.

Die Mischung wurde mit 5 %iger Calcium-Sulfitablauge pelle-
tiert (mittlerer Pelletdurchmesser 15 mm), getrocknet und zum
30 Prüfen des Vergasungsverhaltens druckverkokt. Es entstand
wiederum ein loses Haufwerk mit in sich festen Pellets, das
für die Vergasung geeignet war.

P a t e n t a n s p r ü c h e

- 1) Verfahren zum Vergasen 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 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 mindestens zwei Arten feinkörniger backender Brennstoffe, die in unterschiedlichen Temperaturlagen erweichen, mischt und aus der Mischung Formkörper herstellt, die der Vergasung aufgegeben werden.
- 2) Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die zu mischenden Brennstoffe Korngrößen unterhalb 7 mm, vorzugsweise zwischen 0,01 und 5 mm, aufweisen und die Formkörper einen Durchmesser von etwa 5 bis 50 mm, vorzugsweise von 10 bis 30 mm, haben.
- 3) Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die verschiedenen Brennstoffe etwa das gleiche Körnungsspektrum aufweisen.
- 4) Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß der Brennstoff, der in der niedrigeren Temperaturlage erweicht, ein Körnungsspektrum aufweist, bei dem mindestens 20 Gew.% unterhalb von etwa 0,1 mm liegen.
- 5) Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Körnung des Brennstoffs, der in einer höheren Temperaturlage erweicht, überwiegend oberhalb von 0,3 mm liegt.

- 6) Verfahren nach Anspruch 1 oder einem der folgenden,
dadurch gekennzeichnet, daß den zu mischenden festen Brennstoffen organische oder anorganische Bindemittel zugesetzt werden, insbesondere Pech, Teer, Krackkoks, Hydrierrückstände,
5 Kalk, Bentonit, Melasse, Dolomit, Montmorillonit oder Sulfitablauge.
- 7) Verfahren nach Anspruch 1 oder einem der folgenden,
dadurch gekennzeichnet, daß man den zu mischenden festen
10 Brennstoffen katalytisch aktive Substanzen zusetzt, insbesondere NaCl, KCl, Na_2CO_3 , K_2CO_3 , Oxide von Molybdän, Wolfram, Zinn, Chrom, Nickel, Kobalt oder Eisen oder feingemahlene Zeolithe.
- 8) Verfahren nach Anspruch 1 oder einem der folgenden,
dadurch gekennzeichnet, daß man den zu mischenden festen
15 Brennstoffen Stoffe zusetzt, welche die Back- und Bläheigenschaften des Brennstoffs herabsetzen, insbesondere $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$, NaNO_2 , K_2CrO_4 , K_2CO_3 oder KNO_3 .
20
- 9) Verfahren nach Anspruch 1 oder einem der folgenden,
dadurch gekennzeichnet, daß man die Formkörper vor dem Eintragen in die Vergasung trocknet.
- 10) Verfahren nach Anspruch 1 oder einem der folgenden,
dadurch gekennzeichnet, daß die Brennstoffe einen Gehalt an
25 unverbrennlichen Bestandteilen zwischen 5 und 40 Gew.% und vorzugsweise zwischen 10 und 30 % haben.

0012457



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 79 20 0651

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl. 3)
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	betrifft Anspruch	
	<p><u>FR - A - 1 133 389 (STAMICARBON)</u></p> <p>* Seite 1, linke Spalte, Absätze 1,2; Seite 1, rechte Spalte, Absätze 2,3; Seite 2, linke Spalte, Zeilen 1-3; Seite 3, rechte Spalte, Absatz 4; Seite 4 ganz *</p> <p>--</p> <p><u>DE - C - 645 297 (WEBER)</u></p> <p>* Seite 1, Zeilen 1-56; Seite 2, Zeilen 105-122; Seite 3, Zeilen 1-19; Seite 4, Zeilen 55-70 *</p> <p>--</p> <p><u>FR - A - 893 160 (FUSION & VOLATILISATION)</u></p> <p>* Seite 2, Zeilen 50-100 *</p> <p>--</p> <p><u>DE - A - 2 714 614 (PROJEKTIERUNG CHEM.VERF.)</u></p> <p>* Seite 9, Absätze 2,3; Seite 10, Absätze 1,2 *</p> <p>--</p> <p><u>FR - A - 1 445 980 (BERGWERKS VERBAND)</u></p> <p>* Seite 1, linke Spalte, Absatz 5; Seite 1, rechte Spalte, Absätze 1-4 *</p> <p>--</p> <p><u>US - A - 3 692 505 (REICHL)</u></p> <p>--</p>	<p>1-3</p> <p>1,3,6,9</p> <p>1</p> <p>1</p> <p>1-4,6-8</p>	<p>C 10 J 3/02 3/08</p> <p>RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl. 3)</p> <p>C 10 J 3/00 3/02 3/08 C 10 L 5/02 5/04 5/32</p> <p>KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE</p> <p>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 A: Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument</p>
A	<p>Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.</p>		
<p>Recherchenort Den Haag</p>		<p>Abschlußdatum der Recherche 10-03-1980</p>	<p>Prüfer WENDLING</p>

0012457



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 79 20 0651

-2-

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl. 3)
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	betrifft Anspruch	
A	<p>CATAL.REV.SCI.ENG., Vol. 14, Nr. 1 1976, New York, US, JOHNSON: "The use of catalysts in coal gasification" * Seiten 131-152 *</p> <p>-----</p>		
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl. 3)