11 Veröffentlichungsnummer:

0 062 363 A1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: 82200261.4

(2) Anmeldetag: 02.03.82

(5) Int. Cl.³: **C 10 J 3/54**, F 23 C 11/02, C 10 J 3/84

30 Priorität: 07.04.81 DE 3113993

71 Anmelder: METALLGESELLSCHAFT AG, Reuterweg 14 Postfach 3724, D-6000 Frankfurt/M.1 (DE)

(3) Veröffentlichungstag der Anmeldung: 13.10.82 Patentblatt 82/41 Erfinder: Beisswenger, Hans, Schillerstrasse 4, D-6232 Bad Soden (DE) Erfinder: Daradimos, Georg, Dr., Thomas-Mann-Strasse 8, D-6457 Maintal 2 (DE) Erfinder: Hirsch, Martin, Römerstrasse 7, D-6382 Friedrichsdorf 4 (DE) Erfinder: Plass, Ludolf, Dr., Parkstrasse 11, D-6242 Kronberg (DE) Erfinder: Serbent, Harry, Dr., Gustav-Hoch-Strasse 5 D, D-6450 Hanau (DE)

NL SE

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

Verfahren zur gleichzeitigen Erzeugung von Brenngas und Prozesswärme aus kohlenstoffhaltigen Materialien.

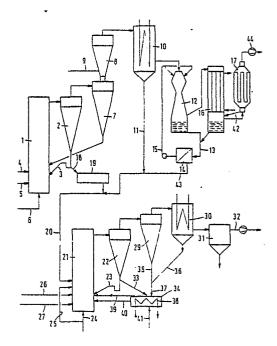
5) Bei einem Verfahren zur gleichzeitigen Erzeugung von Brenngas und Prozesswärme aus kohlenstoffhaltigen Materialien durch Vergasung in einer ersten Wirbelschichtstufe (1, 2, 3) und anschliessende Verbrennung der bei der Vergasung verbliebenen brennbaren Bestandteile in einer zweiten Wirbelschichtstufe (21, 22, 23) wird zwecks Erhöhung der Durchsatzleistung und der Flexibilität

Benannte Vertragsstaaten: AT BE CH DE FR GB IT LI LU

die Vergasung bei einem Druck von maximal 5 bar und einer Temperatur von 800 bis 1100°C in einer zirkulierenden Wirbelschicht (1, 2, 3) durchgeführt und hierbei 40 bis 80 Gew.-% des im Ausgangsmaterial enthaltenen Kohlenstoffes umgesetzt,

das hierbei gebildete Gas im Wirbelzustand (9) von Schwefelverbindungen befreit, danach gekühlt und entstaubt,

der Rückstand aus der Vergasung zusammen mit den bei der Gasreinigung anfallenden Nebenprodukten einer weiteren zirkulierenden Wirbelschicht (21, 22, 23) zur Verbrennung der brennbaren Bestandteile zugeführt.



EP 0 062

METALLGESELLSCHAFT Aktiengesellschaft 6000 Frankfurt/M.

1. April 1981 DROZ/LWÜ

Prov. Nr. 8718 LC

Verfahren zur gleichzeitigen Erzeugung von Brenngas und Prozeßwärme aus kohlenstoffhaltigen Materialien

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur gleichzeitigen Erzeugung von Brenngas und Prozeßwärme aus kohlenstoffhaltigen Materialien durch Vergasung in einer ersten Wirbelschichtstufe und anschließende Verbrennung der bei der Vergasung verbliebenen brennbaren Bestandteile in einer zweiten Wirbelschichtstufe.

Bei der Herstellung industrieller Produkte wird Energie in verschiedenen Formen benötigt. Zu deren Erzeugung dienen häufig hochwertige Primärenergieträger, wie Gas und Öl. Deren zunehmende Verknappung sowie die wachsende politische Unsicherheit bei der Versorgung zwingen in steigendem Maße zur Substitution dieser Energieträger durch feste Brennstoffe. Diese Notwendigkeit erfordert die Entwicklung neuer Technologien, mit deren Hilfe die festen Brennstoffe so umgewandelt werden können, daß sie im Rahmen bestehender Verfahren die traditionellen Energieträger ablösen können. Dabei müssen die mit dem Einsatz fester Brennstoffe verbundenen Umweltbelastungen zuverlässig vermieden werden. Dies insbesondere deshalb, weil die Verknappung der Primärenergie in zunehmendem Maße auch zum Einsatz hochasche- und hochschwefelhaltiger Kohlen zwingt.

Die Industrie benötigt je nach Art des jeweiligen Verfahrensschrittes bei der Erzeugung eines bestimmten Produktes die
Energie in unterschiedlicher Form, so z.B. als Dampf für
Beheizungszwecke, in Form anderer Hochtemperaturwärme und
in Form sauberer Brenngase, bei deren Verbrennung die Produktqualität nicht negativ beeinflußt wird.

Es ist zwar grundsätzlich möglich, die verschiedenen Energieformen, wie z.B. Brenngas und Dampf, jeweils getrennt zu
erzeugen, jedoch erfordert dies einen Investititions- und
Betriebskostenaufwand, wie er im Rahmen üblicher industrieller Anlagegrößen nicht zu vertreten ist. Darüber hinaus ist
der Betrieb von unabhängig voneinander arbeitenden Energieumwandlungsanlagen mit erhöhten Verlusten und verstärktem
Aufwand für den Umweltschutz verbunden.

Um die mit der separaten Herstellung unterschiedlicher Energieformen verbundenen Nachteile zu vermeiden, ist bereits ein
Verfahren zur gleichzeitigen Erzeugung von Brenngas und Dampf
vorgestellt worden, bei dem Kohle praktisch beliebiger
Beschaffenheit in einem Wirbelbett vergast und der Vergasungsrückstand zur Erzeugung von Dampf verbrannt wird (Processing,
November 1980, Seite 23).

Obgleich mit diesem Verfahren ein Schritt in die erfolgversprechende Richtung getan ist, ist nachteilig, daß dessen Durchsatzleistung - bezogen auf vorgegebene Reaktorabmessungen - gering ist und daß wegen der gewählten Verfahrensbedingungen, insbesondere für die Vergasungsstufe, die Flexibilität hinsichtlich der Produktion von Brenngas und Dampf gering ist. Auch löst dieses Verfahren nicht die mit der erforderlichen Brenngasreinigung auftretenden Probleme, insbesondere das Problem der Entschwefelung und der Beseitigung der bei der Brenngasreinigung entstehenden lästigen Nebenprodukte.

Aufgabe der Erfindung ist es, ein Verfahren zur gleichzeitigen Erzeugung von Brenngas und Prozeßwärme aus kohlenstoffhaltigen Materialien bereitzustellen, das die bekannten, insbesondere vorgenannten Nachteile nicht aufweist, eine hohe Flexibilität bei der Umwandlung des Energieinhaltes des Ausgangsmaterials in Brenngas einerseits und Prozeßwärme andererseits besitzt und damit eine kurzfristige Anpassung an den jeweiligen Energieformbedarf ermöglicht.

Die Aufgabe wird gelöst, indem das Verfahren der eingangs genannten Art entsprechend der Erfindung derart ausgestaltet wird, daß man

- a) die Vergasung bei einem Druck von maximal 5 bar und einer Temperatur von 800 bis 1100 °C mittels sauerstoffhaltiger Gase in Gegenwart von Wasserdampf in einer zirkulierenden Wirbelschicht (1, 2, 3) durchführt und hierbei 40 bis 80 Gew.-% des im Ausgangsmaterial enthaltenen Kohlenstoffes umsetzt;
- b) das hierbei gebildete Gas bei einer Temperatur im Bereich von 800 bis 1000 ^OC im Wirbelzustand (9) von Schwefelverbindungen befreit, danach kühlt und entstaubt;
- c) den Rückstand aus der Vergasung zusammen mit den bei der Gasreinigung anfallenden Nebenprodukten, wie beladenes Entschwefelungsmittel, Staub und Gaswasser, einer weiteren zirkulierenden Wirbelschicht (21, 22, 23) zuführt und dort die verbliebenen brennbaren Bestandteile bei einer Luftverhältniszahl von λ = 1,05 bis 1,40 verbrennt.

Das erfindungsgemäße Verfahren ist für alle kohlenstoffhaltigen Materialien, die selbstgängig vergast und verbrannt werden können, anwendbar. Es eignet sich für Kohlen aller Art, ist jedoch insbesondere für Kohlen minderer Qualität, wie Kohlewaschberge, Schlammkohle, Kohle mit hohem Salzgehalt, attraktiv. Es sind jedoch auch Braunkohle und Ölschiefer einsetzbar.

Das in der Vergasungs- und in der Verbrennungsstufe angewendete Prinzip der zirkulierenden Wirbelschicht zeichnet sich dadurch aus, daß - im Unterschied zur "klassischen" Wirbelschicht, bei der eine dichte Phase durch einen deutlichen Dichtesprung von dem darüber befindlichen Gasraum getrennt ist - Verteilungs-zustände ohne definierte Grenzschicht vorliegen. Ein Dichtesprung zwischen dichter Phase und darüber befindlichem Staubraum ist nicht existent; jedoch nimmt innerhalb des Reaktors die Feststoffkonzentration von unten nach oben ständig ab.

Bei Definition der Betriebsbedingungen über die Kennzahlen von Froude und Archimedes ergeben sich die Bereiche:

$$0.1 \le 3/4 \cdot \frac{u^2}{g \cdot d_k} \cdot \frac{gg}{g_k - gg} \le 10,$$

mit

$$\frac{u^2}{g \cdot d_k} = Fr^2$$

bzw.

$$0.01 \le Ar \le 100$$
,

wobei

$$Ar = \frac{d_k^3 \cdot g(f_k - f_g)}{f_g \cdot V^2}$$

ist.

Es bedeuten:

die relative Gasgeschwindigkeit in m/s

Ar die Archimedeszahl

Fr die Froudezahl

g die Dichte des Gases in kg/m³

die Dichte des Feststoffteilchens in kg/m³

den Durchmesser des kugelförmigen Teilchens in m

die kinematische Zähigkeit in m²/s

g die Gravitationskonstante in m/s²

Demgegenüber kann die Entschwefelung des erzeugten Gases bei einem beliebigen Wirbelzustand, z.B. in einer Venturi-Wirbelschicht mit Feststoffaustrag in einen nachgeschalteten Abscheider, erfolgen. Mit Vorteil kann jedoch auch für die Entschwefelung eine zirkulierende Wirbelschicht eingesetzt werden.

Eine besonders vorteilhafte Ausgestaltung der Erfindung besteht darin, bei der Vergasung 40 bis 60 Gew.-% des im Ausgangsmaterial enthaltenen Kohlenstoffes umzusetzen. Hierdurch läßt sich ein Brenngas mit besonders hohem Heizwert erzeugen. Außerdem kann auf den Einsatz von sonst wesentlich höheren Wasserdampfmengen, die in hinteren Verfahrensschritten wieder als an sich unerwünschtes Gaswasser anfallen, verzichtet werden.

Sofern das kohlenstoffhaltige Material die für die Vergasung erforderliche Wasserdampfmenge nicht bereits selbst in Form von Feuchtigkeit aufweist, ist es erforderlich, für die Vergasungsreaktion Wasserdampf zuzusetzen. Dabei sollten Wasserdampf und das erforderliche sauerstoffhaltige Gas in unterschiedlicher Höhe eingetragen werden. Eine zweckmäßige Ausgestaltung der Erfindung besteht darin, daß man in der Vergasungsstufe Wasserdampf, überwiegend in Form von Fluidisierungsgas, und sauerstoffhaltiges Gas, überwiegend in Form von Sekundärgas, zuführt. Diese Arbeitsweise schließt nicht aus, daß der Eintrag untergeordneter Wasserdampfmengen auch zusammen mit dem sauerstoffhaltigen Sekundärgas und der Eintrag von untergeordneten Mengen sauerstoffhaltiger Gase zusammen mit Wasserdampf als Fluidisierungsgas erfolgen kann.

Weiterhin ist es vorteilhaft, in der Vergasungsstufe die Verweilzeit der Gase - oberhalb der Eintrittsstelle des kohlenstoffhaltigen Materials gerechnet - auf 1 bis 5 Sekunden einzustellen. Diese Bedingung wird üblicherweise realisiert, indem man das kohlenstoffhaltige Material auf höherem Niveau in die Vergasungsstufe einträgt. Hierdurch entsteht einerseits ein an Schwelprodukten reicheres Gas mit entsprechend höherem Heizwert, andererseits ist gewährleistet, daß das Gas

praktisch keine Kohlenwasserstoffe mit mehr als 6 C-Atomen aufweist.

Die Entschwefelung des Gases kann mit den üblichen Entschwefelungsmitteln erfolgen. Eine bevorzugte Ausgestaltung besteht darin, die aus der Vergasungsstufe austretenden Gase in einer zirkulierenden Wirbelschicht mittels Kalk oder Dolomit bzw. den entsprechenden gebrannten Produkten einer Teilchengröße d_D 50 von 30 bis 200 µm zu entschwefeln und hierzu im Wirbelschichtreaktor eine mittlere Suspensionsdichte von 0,1 bis 10 kg/m^3 , vorzugsweise 1 bis 5 kg/m^3 , und eine stündliche Feststoffumlaufrate, die mindestens das 5-fache des im Reaktorschacht befindlichen Feststoffgewichtes ausmacht, einzustellen. Diese Arbeitsweise zeichnet sich dadurch aus, daß die Entschwefelung bei hohen Gasdurchsätzen und bei sehr konstanter Temperatur durchgeführt werden kann. Die hohe Temperaturkonstanz wirkt sich für die Entschwefelung insofern positiv aus, als das Entschwefelungsmittel seine Aktivität und damit sein Aufnahmevermögen gegenüber Schwefel behält. Die hohe Feinkörnigkeit des Entschwefelungsmittels ergänzt diesen Vorteil, da das Verhältnis von Oberfläche zu Volumen für die im wesentlichen durch die Diffusionsgeschwindigkeit bestimmte Bindungsgeschwindigkeit des Schwefels besonders günstig ist.

Die Dosierung des Entschwefelungsmittels sollte mindestens das 1,2- bis 2,0-fache des stöchiometrischen Bedarfs gemäß

$$CaO + H_2S = CaS + H_2O$$

betragen. Dabei ist zu berücksichtigen, daß bei Verwendung von Dolomit oder gebranntem Dolomit praktisch nur die Kalziumkomponente mit den Schwefelverbindungen reagiert.

Der Eintrag von Entschwefelungsmittel in den Wirbelschichtreaktor erfolgt am zweckmäßigsten über eine oder mehrere Lanzen, z.B. durch pneumatisches Einblasen. Besonders günstige Betriebsbedingungen werden erzielt, wennman die Gasgeschwindigkeit bei der Entschwefelung auf 4 bis 8 m/sec (gerechnet als Leerrohrgeschwindigkeit) einstellt.

Insbesondere wenn die Abgase der Vergasungsstufe mit hohen Temperaturen austreten, besteht eine bevorzugte Ausgestaltung der Erfindung darin, das gesamte auch für die Verbrennungs-stufe erforderliche Entschwefelungsmittel der Stufe der Gasentschwefelung zuzugeben. Auf diese Weise wird die zur Aufheizung und gegebenenfalls zur Entsäuerung erforderliche Wärmenenergie dem Gas entzogen und damit der Verbrennungsstufe erhalten.

Die Verbrennung der in der Vergasungsstufe nicht umgesetzten brennbaren Bestandteile erfolgt in einer weiteren zirkulierenden Wirbelschicht, wobei gleichzeitig auch die bei der Gasreinigung angefallenen Nebenprodukte umweltfreundlich beseitigt werden. Die aus der Gasreinigungsstufe kommenden beladenen Entschwefelungsmittel, insbesondere soweit sie in sulfidischer Form vorliegen, wie Kalziumsulfid, werden sulfatisiert und dabei in deponiefähige Verbindungen, wie Kalziumsulfat, überführt. Außerdem wird die beim Sulfatisierungsprozeß freiwerdende Reaktionswärme mit als Prozeßwärme gewonnen. Auch die weiteren Nebenprodukte, wie Staub aus der Gasentstaubung und Gaswasser, werden beseitigt.

Unter dem Begriff Prozeßwärme ist ein Wärmeträgermedium verstanden, dessen Energieinhalt in unterschiedlichster Weise zur Durchführung von Prozessen ausgenutzt werden kann. Es kann sich dabei um Gas zur Beheizung oder - sofern es sich um sauerstoffhaltige Gase handelt - zum Betrieb von Verbrennungsvorrichtungen unterschiedlichster Bauart handeln. Besonders vorteilhaft ist die Erzeugung von Sattdampf oder überhitztem Dampf - ebenfalls zur Beheizung, beispielsweise von Reaktoren - oder zum Antrieb von elektrischen Generatoren bzw. die Aufheizung von Wärmeträgersalzen, beispielsweise zur Beheizung von Rohrreaktoren oder Autoklaven.

In bevorzugter Ausgestaltung der Erfindung wird die Verbrennung zweistufig mit in unterschiedlicher Höhe zugeführten sauerstoffhaltigen Gasen durchgeführt. Ihr Vorzug liegt in einer "weichen" Verbrennung, bei der lokale Überhitzungserscheinungen vermieden werden und eine NO_x-Bildung weitgehendzurückgedrängt wird. Bei der zweistufigen Verbrennung sollte die obere Zufuhrstelle für sauerstoffhaltiges Gas so weit über der unteren liegen, daß der Sauerstoffgehalt des an der unteren Stelle zugeführten Gases bereits weitgehend verzehrt ist.

Ist als Prozeßwärme Dampf erwünscht, besteht eine vorteilhafte Ausführungsform der Erfindung darin, oberhalb der oberen Gaszuführung eine mittlere Suspensionsdichte von 15 bis 100 kg/m³ durch Einstellung der Fluidisierungs- und Sekundärgasmengen zu schaffen und mindestens einen wesentlichen Teil der Verbrennungswärme mittels oberhalb der oberen Gaszuführung innerhalb des freien Reaktorraumes befindlicher Kühlflächen abzuführen.

Eine derartige Arbeitsweise ist in der DE-AS 25 39 546 bzw. in der entsprechenden US-PS 4 165 717 näher beschrieben.

Die im Wirbelschichtreaktor oberhalb der Sekundärgaszuführung herrschenden Gasgeschwindigkeiten liegen bei Normaldruck im Regelfall über 5 m/s und können bis zu 15 m/s betragen und das Verhältnis von Durchmesser zu Höhe des Wirbelschichtreaktors sollte derart gewählt werden, daß Gasverweilzeiten von 0,5 bis 8,0 s, vorzugsweise 1 bis 4 s, erhalten werden.

Als Fluidisierungsgas kann praktisch jedes beliebige, die Beschaffenheit des Abgases nicht beeinträchtigende Gas eingesetzt werden. Es sind z.B. Inertgase, wie rückgeführtes Rauchgas (Abgas), Stickstoff und Wasserdampf, geeignet. Im Hinblick auf die Intensivierung des Verbrennungsprozesses ist es jedoch vorteilhaft, bereits als Fluidisierungsgas sauerstoffhaltiges Gas zu verwenden.

Es ergeben sich mithin folgende Möglichkeiten:

- 1. Als Fluidisierungsgas Inertgas zu verwenden. Dann ist es unerläßlich, das sauerstoffhaltige Verbrennungsgas als Sekundärgas in mindestens zwei übereinanderliegenden Ebenen einzutragen.
- 2. Als Fluidisierungsgas bereits sauerstoffhaltiges Gas zu verwenden. Dann genügt der Eintrag von Sekundärgas in einer Ebene. Selbstverständlich kann auch bei dieser Ausführungsform noch eine Aufteilung des Sekundärgaseintrags in mehrere Ebenen erfolgen.

Innerhalb jeder Eintragsebene sind mehrere Zuführungsöffnungen für Sekundärgas vorteilhaft.

Der Vorteil dieser Arbeitsweise besteht insbesondere darin, daß in einfachster Weise eine Veränderung in der Gewinnung von Prozeßwärme durch Veränderung der Suspensionsdichte im oberhalb der Sekundärgaszuführung befindlichen Ofenraum des Wirbelschichtreaktors möglich ist.

Mit einem herrschenden Betriebszustand unter vorgegebenen Fluidisierungsgas- und Sekundärgasvolumina und daraus resultierender bestimmter, mittlerer Suspensionsdichte ist ein bestimmter Wärmeübergang verbunden. Der Wärmeübergang auf die Kühlflächen kann erhöht werden, indem durch Erhöhung der Fluidisierungsgasmenge und gegebenenfalls auch der Sekundärgasmenge die Suspensionsdichte erhöht wird. Mit dem erhöhten Wärmeübergang ist bei praktisch konstanter Verbrennungstemperatur die Möglichkeit zur Abfuhr der bei erhöhter Verbrennungsleistung entstehenden Wärmemengen gegeben. Der aufgrund der höheren Verbrennungsleistung erforderliche erhöhte Sauerstoffbedarf ist hierbei durch die zur Erhöhung der Suspensionsdichte verwendeten höheren Fluidisierungsgas- und gegebenenfalls Sekundärgasmengen quasi automatisch vorhanden.

Analog läßt sich zur Anpassung an einen verringerten Prozeßwärmebedarf die Verbrennungsleistung durch Verringerung der
Suspensionsdichte im oberhalb der Sekundärgasleitung befindlichen Ofenraum des Wirbelschichtreaktors regeln. Durch die
Erniedrigung der Suspensionsdichte wird auch der Wärmeübergang verringert, so daß aus dem Wirbelschichtreaktor weniger
Wärme abgeführt wird. Im wesentlichen ohne Temperaturänderung
läßt sich dadurch die Verbrennungsleistung zurücknehmen.

Der Eintrag des kohlenstoffhaltigen Materials erfolgt auch hier am zweckmäßigsten über eine oder mehrere Lanzen, z.B. durch pneumatisches Einblasen.

Eine weitere zweckmäßige, universelleranwendbare Ausgestaltung des Verbrennungsprozesses besteht darin, oberhalb der
oberen Gaszuführung eine mittlere Suspensionsdichte von
10 bis 40 kg/m³ durch Einstellung der FluidisierungsundSekundärgasmengen zu schaffen, heißen Feststoff der
zirkulierenden Wirbelschicht zu entnehmen und im
Wirbelzustand durch direkten und indirekten Wärmeaustausch
zu kühlen und mindestens einen Teilstrom gekühlten Feststoffes
in die zirkulierende Wirbelschicht zurückzuführen.

Diese Ausführungsform ist in der DE-OS 26 24 302 bzw. in der entsprechenden US-PS 4 111 158 näher erläutert.

Bei dieser Ausgestaltung der Erfindung läßt sich die Temperaturkonstanz praktisch ohne Änderung der im Wirbelschichtreaktor herrschenden Betriebszustände, also etwa ohne Veränderung der Suspensionsdichte u.a., allein durch geregelte Rückführung des gekühlten Feststoffes erreichen. Je nach Verbrennungsleistung und eingestellter Verbrennungstemperatur ist die Rezirkulationsrate mehr oder minder hoch. Die Verbrennungstemperaturen lassen sich von sehr niedrigen Temperaturen, die nahe oberhalb der Zündgrenze liegen, bis zu sehr hohen

Temperaturen, die etwa durch Erweichung der Verbrennungsrückstände begrenzt sind, beliebig einstellen. Sie können etwa zwischen 450 °C und 950 °C liegen.

Da die Entnahme der bei der Verbrennung des brennbaren Bestandteiles gebildeten Wärme überwiegend im feststoffseitig nachgeschalteten Wirbelschichtkühler erfolgt und ein Wärme-übergang auf im Wirbelschichtreaktor befindliche Kühlregister, der eine hinreichend hohe Suspensionsdichte zur Voraussetzung hat, von untergeordneter Bedeutung ist, ergibt sich als weiterer Vorteil dieses Verfahrens, daß die Suspensionsdichte im Bereich des Wirbelschichtreaktors oberhalb der Sekundärgaszuführung niedrig gehalten werden kann und mithin der Druckverlust im gesamten Wirbelschichtreaktor vergleichsweise gering ist. Statt dessen erfolgt der Wärmeentzug im Wirbelschichtkühler unter Bedingungen, die einen extrem hohen Wärmewibergang, etwa im Bereich von 400 bis 500 Watt/m² · Oc, bewirken.

Die Verbrennungstemperatur im Wirbelschichtreaktor wird geregelt, indem mindestens ein Teilstrom gekühlten Feststoffes aus dem Wirbelschichtkühler zurückgeführt wird. Beispielsweise kann der erforderliche Teilstrom gekühlten Feststoffes direkt in den Wirbelschichtreaktor eingetragen werden. Es kann zusätzlich auch das Abgas durch Eintrag gekühlten Feststoffes, der beispielsweise einer pneumatischen Förderstrecke oder einer Schwebeaustauscherstufe aufgegeben wird, gekühlt werden, wobei der vom Abgas später wieder abgetrennte Feststoff dann in den Wirbelschichtkühler zurückgeleitet wird. Dadurch gelangt auch die Abgaswärme letztlich in den Wirbelschichtkühler. Besonders vorteilhaft ist es, gekühlten Feststoff als einen Teilstrom direkt und als einen weiteren indirekt nach Kühlung der Abgase in den Wirbelschichtreaktor einzutragen.

Auch bei dieser Ausgestaltung der Erfindung sind die Gasverweilzeiten, Gasgeschwindigkeiten oberhalb der Sekundärgasleitung bei Normaldruck und Art der Fluidisierungs- bzw. Sekundärgaszuführung in Übereinstimmung mit den gleichen Parametern der zuvor behandelten Ausführungsform.

Die Rückkühlung des heißen Feststoffes des Wirbelschichtreaktors sollte in einem Wirbelschichtkühler mit mehreren
nacheinander durchflossenen Kühlkammern, in die miteinander
verbundene Kühlregister eintauchen, im Gegenstrom zum Kühlmittel erfolgen. Hierdurch gelingt es, die Verbrennungswärme
an eine vergleichsweise kleine Kühlmittelmenge zu binden.

Die Universalität der zuletzt genannten Ausgestaltung ist insbesondere dadurch gegeben, daß/im Wirbelschichtkühler nahezu beliebige Wärmeträgermedien aufheizen lassen. Von besonderer Bedeutung aus technischer Sicht ist die Erzeugung von Dampf unterschiedlichster Form und die Aufheizung von Wärmeträgersalz.

Die Flexibilität des erfindungsgemäßen Verfahrens kann weiterhin erhöht werden, wenn in einer weiteren vorteilhaften
Ausgestaltung der Erfindung der Verbrennungsstufe zusätzlich
kohlenstoffhaltige Materialien aufgegeben werden. Diese Ausführungsform hat den Vorzug, daß ohne Einflußnahme auf die
Brenngaserzeugung in der Vergasungsstufe die Produktion von
Prozeßwärme nach Belieben in der Verbrennungsstufe erhöht
werden kann.

Innerhalb des erfindungsgemäßen Verfahrens können als sauerstoffhaltige Gase Luft oder mit Sauerstoff angereicherte
Luft oder technisch reiner Sauerstoff eingesetzt werden.
Insbesondere in der Vergasungsstufe empfiehlt sich die Verwendung eines möglichst sauerstoffreichen Gases. Schließlich
kann innerhalb der Verbrennungsstufe eine Leistungssteigerung
erzielt werden, indem die Verbrennung unter Druck, etwa bis
20 bar, durchgeführt wird.

Die bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens zur Anwendung kommenden Wirbelschichtreaktoren können von rechteckigem, quadratischem oder kreisförmigem Querschnitt sein. Der untere Bereich des Wirbelschichtreaktors kann auch konisch ausgebildet sein, was insbesondere bei großen Reaktorquerschnitten und damit hohen Gasdurchsätzen vorteilhaft ist.

Die Erfindung wird anhand der Figur, die ein Fließschema des erfindungsgemäßen Verfahrens darstellt, und der Ausführungsbeispiele beispielsweise und näher erläutert.

Kohlenstoffhaltiges Material wird der aus dem Wirbelschichtreaktor 1, dem Zyklonabscheider 2 sowie der Rückführleitung 3 gebildeten zirkulierenden Wirbelschicht über Leitung 4 aufgegeben und dort durch Zugabe von Sauerstoff über Sekundärgasleitung 5 und Wasserdampf über Fluidisierungsgasleitung 6 vergast. Das erzeugte Gas wird in einem zweiten Zyklonabscheider 7 entstaubt und in einen Venturi-Reaktor 8 eingetragen, der über Leitung 9 mit Entschwefelungsmittel versorgt wird. Das Entschwefelungsmittel wird zusammen mit dem Gas in einen Abhitzekessel 10 eingetragen, dort abgeschieden und über Leitung 11 abgeführt. Das Gas gelangt in einen Wäscher 12, in dem es von restlichem Staub befreit wird. Die Waschflüssigkeit wird hierbei über die Leitung 13, eine Filtereinrichtung 14 und eine weitere Leitung 15 umgepumpt. Schließlich gelangt das Gas zwecks Wasserabscheidung in einen Kondensator 16 und wird dann nach Durchgang durch ein Naß-Elektrofilter 17 über Leitung 44 abgeführt.

Der Vergasungsrückstand wird der zirkulierenden Wirbelschicht 1, 2, 3 über Leitung 18 entnommen, über einen Kühler 19 sowie Leitung 20 der der Verbrennung dienenden und aus Wirbelschichtreaktor 21, Zyklonabscheider 22 und Rückführleitung 23 gebildeten zweiten zirkulierenden Wirbelschicht aufgegeben. Über die Leitungen 24 bzw. 25 wird sauerstoffhaltiges Gas als

Fluidisierungsgas bzw. als Sekundärgas zugeführt. Über die Leitung 26 ist eine separate Zugabe von Brennstoff und über Leitung 27 von Entschwefelungsmittel möglich. Zusammen mit dem Vergasungsrückstand über Leitung 20 erfolgt auch die Aufgabe von Entschwefelungsmittel, Schlamm und Gaswasser, die über Leitungen 11 bzw. 42 bzw. 43- herangeführt werden. Das aus dem Abscheider 22 des Wirbelschichtreaktors 21 austretende Gas wird in einem weiteren Zyklonabscheider 29 von Staub befreit und in einem Abhitzekessel 30 gekühlt. Weitere Asche wird im Abscheider 31 dem Abgas entzogen. Das Abgas wird schließlich über Leitung 32 abgeführt.

Aus der Rückführleitung 23 wird mittels Léitung 33 ein Teilstrom von über Wirbelschichtreaktor 21, Abscheidezyklon 22 und
Rückführleitung 23 zirkuliertem Feststoff entnommen undim
Wirbelschichtkühler 34 gekühlt. Außerdem wird im Wirbelschichtkühler 34 auch der im Abscheidezyklon 29 und im Abhitzekessel 30 niedergeschlagene Staub über Leitungen 35, 36 bzw. 37
zugeführt. Als Kühlmittel dient ein Wärmeträgersalz, das im
Gegenstrom durch den Wirbelschichtkühler 34 vermittels von
Kühlregistern 38 hindurchgeführt wird. Das über Leitung 41 dem
Wirbelschichtkühler 34 zugeführte und dort aufgeheizte sauerstoffhaltige Fluidisierungsgas gelangt über Leitung 39 als
Sekundärgas in den Wirbelschichtreaktor 21. Rückgekühlter
Feststoff wird zur Aufnahme der Verbrennungswärme dem Wirbelschichtreaktor 21 über Leitung 40 zugeführt.

Beispiel 1

Zum Einsatz gelangte eine Kohle mit

20 Gew.-% Ascheanteil und 8 Gew.-% Feuchte.

Ihr Heizwert betrug 25,1 MJ/kg (Mega-Joule).

3300 kg der vorstehend genannten Kohle wurde stündlich dem Wirbelschichtreaktor 1 über Leitung 4 aufgegeben. Gleichzeitig wurden 913 m³ Nsauerstoffhaltiges Gas mit 95 Vol.-% O₂ über Leitung 5 und 280 kg Dampf von 400 °C über Leitung 6 eingetragen. Aufgrund der gewählten Betriebsbedingungen stellte sich im Wirbelschichtreaktor 1 eine Temperatur von 1020 °C und eine mittlere Suspensionsdichte (oberhalb der Leitung 5 gemessen) von 200 kg/m³ Reaktorvolumen ein. Das im Zyklonabscheider 2 vom Feststoff weitgehend befreite Gas von 1020 °C wurde im Zyklonabscheider 7 weiter entstaubt und in eine Venturi-Wirbelschicht 9 eingetragen, die außerdem einen Zusatz von 238 kg/h Kalk (CaCO₃-Gehalt 95 Gew.-%) erhielt. entschwefelte Gas trat zusammen mit dem beladenen Entschwefelungsmittel mit einer Temperatur von 920 °C aus und wurde in den Abhitzekessel 10 eingetragen. Im Abhitzekessel 10 wurden 155 kg/h beladenes Entschwefelungsmittel erhalten, außerdem Sattdampf von 45 bar in einer Menge von 1,75 t/h erzeugt. Das entstaubte und abgekühlte Gas gelangte dann in den Wäscher 12, in dem es mit über Leitung 13, Filtereinrichtung 14 und Leitung 15 umgepumpter Waschflüssigkeit gereinigt wurde. Es wurde dann in den Kondensator 16 überführt, indem es durch indirekte Kühlung auf 35 OC abgekühlt wurde. Nach Durchgang durch ein Naß-Elektrofilter 17 wurden über Leitung 44 3940 m_N^3/h Brenngas abgeführt. Der Heizwert des erzeugten Brenngases betrug 10,6 MJ/m^3_N .

Über Leitung 18 wurde der der Vergasung dienenden zirkulierenden Wirbelschicht Vergasungsrückstand entnommen und zusammen mit dem über Leitung 11 abgeführten beladenen Entschwefe-

lungsmittel sowie über Leitung 43 ausgetragenen Filterrückstand über Leitung 20 dem Wirbelschichtreaktor 21 aufgegeben. Die gesamte Aufgabemenge betrug 1869 kg/h. Dem Wirbelschichtreaktor 21 wurden weiterhin über die Fluidisierungsgasleitung 24 3400 m³ /h Luft und über Sekundärgasleitung 4900 m_N^3/h Luft zugeführt. Eine weitere Sekundärgaszuführung in Form von im Wirbelschichtkühler 34 aufgeheizter Luft erfolgte über Leitung 39 in einer Menge von 1900 m3_M/h. Der letztgenannte Luftstrom besaß eine Temperatur von 500 °C. Im Wirbelschichtreaktor stellte sich eine Verbrennungstemperatur von 850 ^OC und oberhalb der obersten Sekundärgasleitung eine mittlere Suspensionsdichte von 30 kg/m³ ein. Das Abgas des Wirbelschichtreaktors wurde im nachgeschalteten Rückführzyklon 22 von den mit ausgetragenen Feststoffen befreit, im nachgeschalteten Zyklonabscheider 29 entstaubt und schließlich in den Abhitzekessel 30 eingetragen. Im Abhitzekessel 30 erfolgte eine Absenkung der Temperatur der Abgase von 850 °C auf 140 °C. Dabei wurden 3,6 t/h überhitzter Dampf von 45 bar und 480 °C erzeugt. Das Gas wurde anschließend in den Abscheider 31 eingeleitet und dort von weiterer Asche befreit. Schließlich wurde es mit einer Temperatur von 140 °C über Leitung 32 dem Kamin zugeführt. Im Abscheider 30 fielen 660 kg/h Asche und zusätzlich 247 kg/h sulfatisiertes Entschwefelungsmittel an. Die Aschemenge von 660 kg/h entspricht dabei der gesamten Ascheproduktion in der Verbrennungsstufe.

Von dem in der zirkulierenden Wirbelschicht 21, 22, 23 im Kreislauf gefahrenen Feststoff wurden über Leitung 33 45 t/h Feststoff in den Wirbelschichtkühler 34 eingetragen und dort im Gegenstrom zu einem Wärmeträgersalz, das mit 350 °C in einer Menge von 185 t/h zugeführt wurde, gekühlt. Das Wärmeträgersalz heizte sich dabei auf 420 °C auf. Die im Kühler 34 auf 400 °C abgekühlte Asche wurde über Leitung 40 zur Aufnahme der Verbrennungswärme in den Wirbelschichtreaktor 21 zurückgeführt.

Der Wirbelschichtkühler 34, der vier getrennte Kühlkammern aufweist, wurde seinerseits mit 1900 $\rm m^3_{\ N}/h$ Luft fluidisiert, die sich auf 500 $\rm ^{O}C$ Mischtemperatur aufheizte. Sie wurde - wie bereits oben erwähnt - über Leitung 39 dem Wirbelschicht-reaktor 21 als Sekundärgas zugeführt.

Bei dem vorstehend genannten Beispiel teilte sich die nutzbargemachte Energie wie folgt auf:

Brenngas: 55,9 % Dampf: 19,5 %

Wärmeträgersalz: 24,6 %

Beispiel 2

Zum Einsatz gelangte wiederum eine Kohle mit

20 Gew.-% Ascheanteil und 8 Gew.-% Feuchte,

deren Heizwert 25,1 MJ/kg betrug.

3300 kg der vorstehend genannten Kohle wurde stündlich dem Wirbelschichtreaktor 1 über Leitung 4 aufgegeben. Gleichzeitig wurden 776 m³ sauerstoffhaltiges Gas mit 95 Vol.-% O2 über Leitung 5 und 132 kg Dampf von 400 °C über Leitung 6 eingetragen. Aufgrund der gewählten Betriebsbedingungen stellte sich im Wirbelschichtreaktor 1 eine Temperatur von 1000 °C und eine mittlere Suspensionsdichte (oberhalb der Leitung 5 gemessen) von 200 kg/m³ Reaktorvolumen ein. Das im Zyklonabscheider 2 vom Feststoff weitgehend befreite Gas von 1000 °C wurde im Zyklonabscheider 7 weiter entstaubt und in eine Venturi-Wirbelschicht 9 eingetragen, die außerdem einen Zusatz von 238 kg/h Kalk (CaCO3-Gehalt 95 Gew.-%)

erhielt. Das entschwefelte Gas trat zusammen mit dem beladenen Entschwefelungsmittel mit einer Temperatur von 900 °C aus und wurde in den Abhitzekessel 10 eingetragen. Im Abhitzekessel 10 wurden 155 kg/h beladenes Entschwefelungsmittel erhalten, außerdem Sattdampf von 45 bar in einer Menge von 1,52 t/h erzeugt. Das entstaubte und abgekühlte Gas gelangte dann in den Wäscher 12, in dem es mit über Leitung 13, Filtereinrichtung 14 und Leitung 15 umgepumpter Waschflüssigkeit gereinigt wurde. Es wurde dann in den Kondensator 16 überführt, indem es durch indirekte Kühlung auf 35 °C abgekühlt wurde. Nach Durchgang durch ein Naß-Elektrofilter 17 wurden über Leitung 44 3400 m³/h Brenngas abgeführt. Der Heizwert des erzeugten Brenngases betrug 10,6 MJ/m³/N.

Über Leitung 18 wurde der der Vergasung dienenden zirkulierenden Wirbelschicht Vergasungsrückstand entnommen und zusammen mit dem über Leitung 11 abgeführten beladenen Entschwefelungsmittel sowie über Leitung 43 ausgetragenen Filterrückstand über Leitung 20 dem Wirbelschichtreaktor 21 aufgegeben. Die gesamte Aufgabemenge betrug 2068 kg/h. Dem Wirbelschichtreaktor 21 wurden weiterhin über die Fluidisierungsgasleitung 24 3075 m³ _N/h Luft und über Sekundärgasleitung 25 7325 m_N^3/h Luft zugeführt. Eine weitere Sekundärgaszuführung in Form von im Wirbelschichtkühler 34 aufgeheizter Luft erfolgte über Leitung 39 in einer Menge von 1900 m3/h. Der letztgenannte Luftstrom besaß eine Temperatur von 500 °C. Im Wirbelschichtreaktor stellte sich eine Verbrennungstemperatur von 850 °C und oberhalb der obersten Sekundärgasleitung eine mittlere Suspensionsdichte von 30 kg/m³ ein. Das Abgas des Wirbelschichtreaktors wurde im nachgeschalteten Rückführzyklon 22 von dem mit ausgetragenen Feststoffen befreit, im nachgeschalteten Zyklonabscheider 29 entstaubt und schließlich in den Abhitzekessel 30 eingetragen. Im Abhitzekessel 30 erfolgte eine Absenkung der Temperatur der Abgase von 850 °C auf 140 °C. Dabei wurden 4,4 t/h überhitzter Dampf von 45 bar und 480 °C erzeugt. Das Gas wurde anschließend in den Abscheider 31 eingeleitet und dort von weiterer Asche befreit. Schließlich wurde es mit einer Temperatur von 140 °C über Leitung 32 dem Kamin zugeführt. Im Abscheider 30 fielen 660 kg/h Asche und zusätzlich 247 kg/h sulfatisiertes Entschwefelungsmittel an. Die Aschemenge von 660 kg/h entspricht dabei der gesamten Ascheproduktion in der Verbrennungsstufe.

Von dem in der zirkulierenden Wirbelschicht 21, 22, 23 im Kreislauf gefahrenen Feststoff wurden über Leitung 33 54 t/h Feststoff in den Wirbelschichtkühler 34 eingetragen und dort im Gegenstrom zu einem Wärmeträgersalz, das mit 350 °C in einer Menge von 223 t/h zugeführt wurde, gekühlt. Das Wärmeträgersalz heizte sich dabei auf 420 °C auf. Die im Kühler 34 auf 400 °C abgekühlte Asche wurde über Leitung 40 zur Aufnahme der Verbrennungswärme in den Wirbelschichtreaktor 21 zurückgeführt.

Der Wirbelschichtkühler 34, der vier getrennte Kühlkammern aufweist, wurde seinerseits mit 1900 $\rm m^3_{\ N}/h$ Luft fluidisiert, die sich auf 500 $\rm ^{O}C$ Mischtemperatur aufheizte. Sie wurde - wie bereits oben erwähnt - über Leitung 39 dem Wirbelschichtreaktor 21 als Sekundärgas zugeführt.

Die nach diesem Beispiel nutzbar gemachte Energieteilte sich wie folgt auf:

Brenngas: 48,1 %
Dampf: 22,3 %
Wärmeträgersalz: 29,6 %

Beispiel 3

Das Beispiel 2 wurde insofern variiert, als ohne Veränderung innerhalb der Vergasungsstufe die Energiegewinnung in der Verbrennungsstufe durch zusätzliche Kohleverbrennung erhöht wurde. Hierzu wurden im Wirbelschichtreaktor 21 über Leitung 26 zusätzlich 500 kg/h Kohle (der eingangs genannten Beschaffenheit) sowie über Leitung 27 35 kg/h Kalkstein (95 Gew.-% ${\rm CaCO_3}$) zugegeben. Die durch die Leitung 24 zuzuführende Fluidisierungsluftmenge war auf 4100 m $_{\rm N}^3$ /h und die durch-Leitung 25 zuzuführende Sekundärluftmenge auf 10 300 m $_{\rm N}^3$ /h erhöht worden.

Durch die gegenüber Beispiel 2 veränderte Arbeitsweise wurden im Abhitzekessel 30 5,7 t/h Dampf von 45 bar und 480 °C erzeugt und im Kühler 34 302 t/h Wärmeträgersalz von 350 auf 420 °C aufgeheizt. Hierzu war die über den Wirbelschichtkühler 34 geführte Feststoffmenge auf 73 t/h zu erhöhen. Es fielen 760 kg/h Asche und 284 kg/h sulfatisiertes Entschwefelungsmittel an.

Bezogen auf die gesamte zugegebene Kohlemenge teilte sich die nutzbar gemachte Energie wie folgt auf:

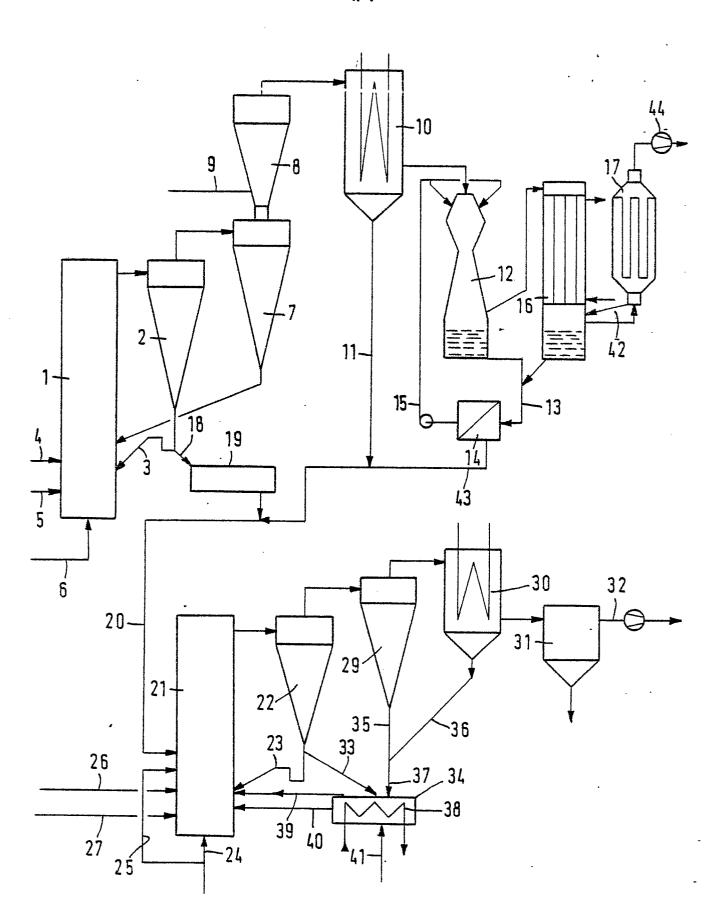
Brenngas: 41,1 %
Dampf: 24,4 %
Wärmeträgersalz: 34,5 %

Patentansprüche

- 1. Verfahren zur gleichzeitigen Erzeugung von Brenngas und Prozeßwärme aus kohlenstoffhaltigen Materialien durch Vergasung in einer ersten Wirbelschichtstufe und anschließende Verbrennung der bei der Vergasung verbliebenen brennbaren Bestandteile in einer zweiten Wirbelschichtstufe, dadurch gekennzeichnet, daß man
 - a) die Vergasung bei einem Druck von maximal 5 bar und einer Temperatur von 800 bis 1100 °C mittels sauerstoffhaltiger Gase in Gegenwart von Wasserdampf in einer zirkulierenden Wirbelschicht (1, 2, 3) durchführt und hierbei 40 bis 80 Gew.-% des im Ausgangsmaterial enthaltenen Kohlenstoffes umsetzt;
 - b) das hierbei gebildete Gas bei einer Temperatur im Bereich von 800 bis 1000 °C im Wirbelzustand (9) von Schwefelverbindungen befreit, danach kühlt und entstaubt;
 - c) den Rückstand aus der Vergasung zusammen mit den bei der Gasreinigung anfallenden Nebenprodukten, wie beladenes Entschwefelungsmittel, Staub und Gaswasser, einer weiteren zirkulierenden Wirbelschicht (21, 22, 23) zuführt und dort die verbliebenen brennbaren Bestandteile bei einer Luftverhältniszahl von $\lambda = 1,05$ bis 1,40 verbrennt.
- 2. Verfahren nach Anspruch 1, <u>dadurch gekennzeichnet</u>, daß man bei der Vergasung 40 bis 60 Gew.-% des im Ausgangs-material enthaltenen Kohlenstoffes umsetzt.
- 3. Verfahren nach Anspruch 1 und 2, <u>dadurch gekennzeichnet</u>, daß man in der Vergasungsstufe (1, 2, 3) Wasserdampf, und zwar überwiegend in Form von Fluidisierungs-

- gas (6), und sauerstoffhaltiges Gas, überwegend in Form von Sekundärgas (5), zuführt.
- 4. Verfahren nach Anspruch 1, 2 und 3, <u>dadurch gekennzeichnet</u>, daß man in der Vergasungsstufe (1, 2, 3) die Verweilzeit der Gase oberhalb der Eintrittsstelle (4) des kohlenstoff-haltigen Materials gerechnet auf 1 bis 5 Sekunden einstellt.
- 5. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß man die aus der Vergasungsstufe (1, 2, 3) austretenden Gase in einer zirkulierenden Wirbelschicht mittels Kalk oder Dolomit bzw. den entsprechenden gebrannten Produkten einer Teilchengröße dp 50 von 30 bis 200 um entschwefelt und hierzu im Wirbelschichtreaktor eine mittlere Suspensionsdichte von 0,1 bis 10 kg/m³, vorzugsweise 1 bis 5 kg/m³, und eine stündliche Feststoffumlaufrate, die mindestens das 5-fache des im Reaktorschacht befindlichen Feststoffgewichtes ausmacht, einstellt.
- 6. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß man die Gasgeschwindigkeit bei der Entschwefelung auf 4 bis 8 m/sec (gerechnet als Leerrohrgeschwindigkeit) einstellt.
- 7. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß man das gesamte, auch für die Verbrennungsstufe erforderliche Entschwefelungsmittel der Stufe der Gasentschwefelung zugibt.
- 8. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß man die Verbrennung zweistufig mit in unterschiedlicher Höhe zugeführten sauerstoffhaltigen Gasen (24, 25) durchführt.

- 9. Verfahren nach Anspruch 8, <u>dadurch gekennzeichnet</u>, daß man oberhalb der oberen Gaszuführung (25) eine mittlere Suspensionsdichte von 15 bis 100 kg/m³ durch Einstellung der Fluidisierungs- und Sekundärgasmengen schafft und man mindestens einen wesentlichen Teil der Verbrennungswärme mittels oberhalb der oberen Gaszuführung innerhalb des freien Reaktorraumes befindlicher Kühlflächen abführt.
- 10. Verfahren nach Anspruch 8, <u>dadurch gekennzeichnet</u>, daß man oberhalb der oberen Gaszuführung (25) eine mittlere Suspensionsdichte von 10 bis 40 kg/m³ durch Einstellung der Fluidisierungs- (24) und Sekundärgasmengen (25) schafft, heißen Feststoff der zirkulierenden Wirbelschicht (21, 22, 23) entnimmt und im Wirbelzustand (34) durch direkten und indirekten Wärmeaustausch kühlt und mindestens einen Teilstrom gekühlten Feststoffes in die zirkulierende Wirbelschicht (21, 22, 23) zurückführt (40).
- 11. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß man der Verbrennungsstufe zusätzlich kohlenstoffhaltige Materialien aufgibt.





EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

 $0062363 \\ \text{Nummer der Anmeidung}$

ΕP 82 20 0261

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE				•
Kategorie	Kennzeichnung des Dokume der maß	ts mit Angabe, soweit erforderlich, eblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl. ³)
Y	DE-A-2 729 764 * Seiten 6-11 *		1,3,6	C 10 J - 3/54 F 23 C 11/02 C 10 J 3/84
Y	US-A-4 026 679 * Spalte 3, Ze Zeile 14 *	(COLLIN)	1,5,7,	
Y	* Seite 6, Ze	 (STANDARD OIL) ilen 20-100; Seite Šeite 4, Zeile 66	1,3,1	
Y	EP-A-O 008 469 (METALLGESELLSC * Seiten 14,15,	 HAFT) Zeilen 424-493 *	1	
D,A	us-A-4 165 717 * Spalte 11, An		1,8,9	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl. ⁹)
D,A	US-A-4 111 158 * Spalten 10,11	(REH); Anspruche 1-13 *	1,8-10	C 10 J F 23 C
A	US-A-2 588 075	(BARR)		
				•
.,	·			
Der	vorliegende Recherchenbericht wur	de für alle Patentansprüche erstellt.		
geेक्षिकंधिभ्रख्य ⊽ G		Abschlugdalum deन Raggieyche	WENDL	ING ^{Préfer} P .

EPA Form 1503 03 82

X: von besonderer Bedeutung allein betrachtet
Y: von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie
A: technologischer Hintergrund
O: nichtschriftliche Offenbarung
P: Zwischenliteratur
T: der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze

E: älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
 D: in der Anmeldung angeführtes Dokument
 L: aus andern Gründen angeführtes Dokument

[&]amp;: Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument