

⑫ **EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT**

④⑤ Veröffentlichungstag der Patentschrift:
02.11.88

⑥① Int. Cl. 4: **C 10 J 3/54, C 21 B 13/00**

②① Anmeldenummer: **85111795.2**

②② Anmeldetag: **18.09.85**

⑤④ **Energiegünstiges Verfahren zur Erzeugung von Synthesegas mit einem hohen Methangehalt.**

③⑩ Priorität: **27.10.84 DE 3439487**

⑦③ Patentinhaber: **MAN GUTEHOFFNUNGSHÜTTE
GMBH, Bahnhofstrasse, 66 Postfach 11 02 40,
D-4200 Oberhausen 11 (DE)**

④③ Veröffentlichungstag der Anmeldung:
04.06.86 Patentblatt 86/23

⑦② Erfinder: **Heinrich, Peter, Dr.- Ing., Reinerstrasse
36, D-4200 Oberhausen 11 (DE)**
Erfinder: **Knop, Klaus, Dr.- Ing., Eckesdyck 11,
D-4170 Geldern (DE)**
Erfinder: **Rübe, Friedbert, Dr.- rer. nat., Fritz
Meyer- Weg 39, D-8000 München 81 (DE)**

④⑤ Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:
02.11.88 Patentblatt 88/44

⑥④ Benannte Vertragsstaaten:
BE DE FR GB IT NL

⑤⑥ Entgegenhaltungen:
EP-A-0 108 198
DE-A-2 431 537
US-A-2 928 730
US-A-3 853 538
US-A-3 888 658
US-A-4 260 412

EP 0 182 992 B1

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents im Europäischen Patentblatt kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Erzeugung von Synthesegas, bei dem das in einem Reaktor durch Vergasung von C-haltigem Brennmaterial gewonnene und Methan als Nebenprodukt enthaltende Synthesegas in einem Regenerator abgekühlt und einer Gasaufbereitung unterzogen wird, und ein Teil des Gases als Kreislaufgas dem Reaktor wieder zusammen mit Verbrennungsgas und C-haltigen Brennmaterial zugeführt wird, wobei das Gas vor dem Wiedereintritt in den Reaktor von dem Regenerator aufgeheizt wird.

Gemäß DE-A-3 223 702 ist ein ähnliches Verfahren zur Erzeugung von Synthesegas bekannt. Dieses Verfahren zeichnet sich durch einen niedrigen Energieverbrauch aus, da die Hochtemperaturenergie des aus dem Synthesegas austretenden Gases dafür verwendet wird, um das Kreislaufgas vor dem Wiedereintritt in den Reaktor aufzuheizen.

Unter den im Reaktor herrschenden vergasungsbedingungen wird bei diesem Verfahren ein Rohgas erhalten, bei dem der Wasserstoffgehalt relativ niedrig liegt und das so gut wie kein Methan enthält. Um den Wasserstoffgehalt des Gases aufzubessern, ist es weiterhin erforderlich, das Gas durch einen Hochtemperatur-Konverter zu schicken.

Ebenfalls durch die EP-A-108 198 ist ein Verfahren zum Betreiben eines Vergasungsreaktors zur Erzeugung von Synthesegas bekannt, bei dem jedoch kein Methan gebildet wird. Ein Teil der Abwärme des erzeugten Synthesegases wird nach einer Gasaufbereitung dem Kreislauf wieder zugeführt. Zur Erhöhung der Wirtschaftlichkeit wird bei dem Verfahren das Kreislaufgas vor Wiedereintritt in den Vergasungsreaktor durch die Abgaswärme des Reaktors aufgeheizt. Der Wärmeaustausch zwischen heißem Synthesegas und kaltem Kreislaufgas erfolgt dabei über Wärmetauscher.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Erzeugung von Synthesegas mit einem relativ hohen Methangehalt anzugeben, das einen besonders niedrigen Energieverbrauch aufweist und daher besonders wirtschaftlich durchgeführt werden kann. Das Verfahren soll ferner ohne einen Konvertierungsschritt auskommen und ein Synthesegas liefern, das sich insbesondere für die Erzdirektreduktion gut eignet.

Diese Aufgabe wird bei einem Verfahren gemäß der Erfindung dadurch gelöst, daß bei der Gasaufbereitung das Synthesegas in einem 4-Pol-Wärmetauscher und einem Kondensator weiter abgekühlt wird, einer Gaswäsche zur Entfernung des Hauptanteils von Methan und Kohlendioxid unterzogen wird und nach erneutem Durchtritt durch den 4-Pol-Wärmetauscher aufgeheizt einem Erhitzer zugeführt wird, und daß zumindest ein Teil des im Erhitzer zusätzlich gebildeten Prozeßdampfes dem Vergasungsreaktor zugeführt wird.

Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren wird das Rohgas nach Durchlaufen des Regenerators in dem 4-Pol-Wärmetauscher und dem Kondensator soweit abgekühlt, daß es seinen Taupunkt unterschreitet. Die dem Gas entzogene Wärmeenergie wird aber nicht abgeführt, sondern an den Stellen in den Kreislauf wieder eingespeist, an denen die Wärmeenergie benötigt wird. Durch das Verfahren läßt sich auf einfache Weise ein wasserstoffreiches Synthesegas für die Erzdirektreduktion darstellen, wobei als wertvolles Nebenprodukt auch noch Methan anfällt, das zum Teil zum Betreiben des Erhitzers herangezogen wird und ferner als Synthesegas zur Erzeugung chemischer Produkte, z. B. bei der Methanolerzeugung, oder als Brenngas bei anderen Verfahren eingesetzt werden kann.

Bei dem Verfahren ist weiterhin vorgesehen, daß in den Vergasungsreaktor Sauerstoff als Verbrennungsgas eingeleitet wird. Zusammen mit dem Prozeßdampf, der die Reaktionsfähigkeit der im Reaktor eingesetzten Kohle steigert, wird durch den Sauerstoff das Vergasungsverhalten der Kohle verbessert. Vorteilhaft für die Energiebilanz des Verfahrens ist es, wenn ein Teil der im Überschuß anfallenden Prozeßdampfenergie zur Sauerstofferzeugung für den Reaktor eingesetzt wird.

Im folgenden wird anhand eines Schemas ein Ausführungsbeispiel des erfindungsgemäßen Verfahrens näher beschrieben. Die einzige Figur der Zeichnung zeigt ein Blockdiagramm einer Anlage zur Erzeugung von Synthesegas, mit dem ein Erzreduktionsreaktor beschickt wird.

Gemäß der Figur wird einem Wirbelbett-Reaktor 1 Kohlenstoff in Form von feinkörnigem, reaktivem Kohlenstaub zugeführt. Als Vergasungsmittel für den Kohlenstaub werden hochofentemperter Prozeßdampf, Sauerstoff und Kreislaufgas in den Reaktor 1 geleitet. Die Zusammensetzung des Kreislaufgases ist aus Tabelle 1, Spalte 3.0 ersichtlich.

In dem Reaktor 1 erfolgt die Vergasung der Kohle bei einer Temperatur von 800°C und einem Druck von 10 bar. Die bei der Kohlevergasung anfallende Asche wird unten aus dem Reaktor abgezogen. Das Synthesegas verläßt den Reaktor über Kopf mit einer Zusammensetzung gemäß Spalte 4.0, Tabelle 1.

Nach Passieren eines Flugasche- oder Staubabscheiders 2 tritt das Synthesegas dann in das Kühlelement eines Regenerators 3 ein, in dem es von 800°C auf 578°C abgekühlt wird. Geeignete Regeneratoren, die über ein Kühlelement einem heißen Gasstrom Wärme entziehen, speichern und über ein Heizelement die Speicherwärme auf einen anderen Gasstrom übertragen, sind dem Fachmann z. B. aus der Hochofentechnik und der Glasherstellung bekannt und brauchen daher nicht besonders beschrieben zu werden. Eine weitere Abkühlung erfährt das Gas in einem 4-Pol-Wärmetauscher 4 und einem Kondensator 5, in dem das Gas bis auf 60°C abgekühlt wird. Das im Kondensator 5 anfallende Kondensatwasser wird abgeleitet.

Im Anschluß an den Kondensator 5 wird das Gas einer sogenannten PSA-Gaswäsche bei 6 unterzogen, durch die der Methan- und Kohlendioxid-Anteil des Synthesegases selektiv aus dem Gasstrom abgetrennt wird. Bei dieser Gaswäsche handelt es sich um ein bekanntes Absorptionsverfahren, bei dem bestimmte, aus einem

Gasstrom abzutrennende Gase an einem Feststoff absorbiert und anschließend durch ein Spülgas, z. B. Stickstoff, nach Druckentspannung entfernt werden. Das abgetrennte Methan und das Kohlendioxid werden aus dem Gaskreislauf ausgeschleust und stehen zur anderweitigen Verwendung zur Verfügung.

5 Durch die Gaswäsche 6 wird der Wasserstoffgehalt des Synthesegases erheblich heraufgesetzt, wie aus Tabelle 1, Spalte 6.0 ersichtlich ist. Das Synthesegas hat jetzt die Gaszusammensetzung, die für die spätere Erzreduktion benötigt wird.

10 Im Anschluß an die Gaswäsche 6 wird das Synthesegas einem Kompressor 7 zugeführt und durchläuft danach erneut den 4-Pol-Wärmeaustauscher 4, in welchem es auf 466°C aufgeheizt wird. Bevor das Gas dann in einen Reduktionsreaktor 9 eingeleitet wird, durchläuft der Gasstrom einen Erhitzer 8, in dem zusätzlich der bei dem Verfahren benötigte Prozeßdampf erzeugt wird und in dem das Synthesegas durch Verbrennen eines Teils des bei der Gaswäsche 6 abgetrennten Methans hoch erhitzt wird, daß nach Durchlaufen des Erhitzers 8 das Synthesegas mit einer Temperatur von 900°C in den Reduktionsreaktor 9 eintritt

15 In dem Reduktionsreaktor 9, in dem Eisenerz direkt zu Eisenschwamm reduziert wird, wird das Synthesegas bei der Reduktion teilweise oxidiert und verläßt anschliessend den Reaktor 9 mit einer wasserstoffärmeren Zusammensetzung gemäß Tabelle 1, Spalte 3.0. Dieses sogenannte Gichtgas wird dem Heizelement des Regenerators 3 zugeführt, durch das es auf 750°C aufgeheizt wird und anschließend hochehitzt als Kreislaufgas wieder in den Reaktor 1 eingeleitet wird.

20 Der im Erhitzer 8 erzeugte hochehitzte Wasserdampf treibt eine Dampfturbine 10 an, deren Leistung praktisch den gesamten elektrischen Energiebedarf des Verfahrens deckt. Ein Teil der Turbinenleistung wird dazu verwendet, den bei der Kohle-Vergasung benötigten Sauerstoff durch Luftzerlegung bei 11 herzustellen. Der Sauerstoff wird anschließend komprimiert und dem Reaktor 1 zugeführt.

25 Der aus der Dampfturbine 10 austretende Dampf wird als Prozeßdampf dem Reaktor 1 zugeführt, wobei er zuvor im Regenerator 3 auf 750°C aufgeheizt wird. Dadurch, daß zusätzlich zum Gichtgas auch der Prozeßdampf im Regenerator 3 aufgeheizt wird, wird die Energiebilanz des Verfahrens weiterhin verbessert Selbstverständlich brauchen der Gichtgas- und Prozeßdampfstrom nicht in getrennten Leitungen geführt zu werden, sondern können vor dem Eintritt in den Regenerator 3 vereinigt und gemeinsam in dem Regenerator aufgeheizt werden.

30

Tabelle 1

Verfahrensgröße:	Einheit	Kohle			Oxidator		Gichtgas	
		1.0	2.0	2.1	3.0	3.1		
Volumenstrom	Nm ³ /s	-	1.815	1.815	34.05		37.93	
Massenstrom	gas	kg/s	-	2.585	2.585	20.71		
	fest	kg/s	6.23	-	-	20.38		
Temperatur		°C	20	20	450	402		750
Druck		bar	10	1	10	10		10
Gasanalyse	H ₂ /CO		-	-	-	5.45		
	H ₂ + CO Vol %		-	-	-	55.87		
						53.84		
						53.73		
	H ₂ Vol %		-	-	-	45.49		
						45.91		
	CO		-	-	-	8.35		
						7.82		
	CO ₂		-	-	-	7.30		
						6.90		
55	H ₂ O		-	-	-	31.32		
						31.32		
	CH ₄		-	-	-	4.93		
						5.22		
60	H ₂ S		-	-	-	0,00		
	N ₂		-	2.0	2.0	2,61		
						2,83		
65	O ₂		-	98,0	98,0	-		

0 182 992

Verfahrensgröße:	Einheit	Rohgas				Dry-gas 5.0	
		4.0	4.1	4.2	4.3		
Volumenstrom	Nm^3/s	$> k50,25 > k > k > k > k43,81 > k > t$					
5 Massenstrom	gas fest	kg/s kg/s	24,33 0,32	0,0		29,84	
Temperatur		$^{\circ}\text{C}$	800	800	578	358	
Druck		bar	10	9,5	9,2	8,9	
10 Gasanalyse	H ₂ /CO		6,23			6,23	
	H ₂ + CO	Vol %	59,21			67,92	
	H ₂	Vol %	51,03			58,52	
	CO		8,19			9,39	
	CO ₂		17,49			20,06	
	H ₂ O		14,99			2,49	
15	CH ₄		6,25			7,17	
	H ₂ S		0,09			0,10	
	N ₂		1,97			2,26	
	O ₂		-			-	
20							
Verfahrensgröße:	Einheit		Reduktionsgas			Brenn-gas 7.0	
			6.0	6.1	6.2	6.3	
25 Volumenstrom	Nm ³ /s		34,30			1,746	
Massenstrom	gas fest	kg/s kg/s	13,58			1,356	
Temperatur		$^{\circ}\text{C}$	60	86	466	900	
Druck		bar	80	100	10	10	
30 Gasanalyse	H ₂ /CO		6,23			-	
	H ₂ + CO	Vol %	86,75			-	
	H ₂	Vol %	74,75			-	
	CO		12,00			-	
	CO ₂		3,18			-	
35	H ₂ O		3,12			-	
	CH ₄		4,64			88,66	
	H ₂ S		0,00			-	
	N ₂		2,31			11,34	
	O ₂		-			-	
40							
Verfahrensgröße:	Einheit		FE-Schw. 8.0	Rest-Koks 9.0	Staub 10.0	Kond. sat 11.0	Tails-gasw. 12.0
45 Volumenstrom	Nm ³					7,76	
Massenstrom	gas fest	kg/s kg/s	20,62	0,339	0,324	5,20	
Temperatur		$^{\circ}\text{C}$	900	800	60	60	
Druck		bar				1,0	
50 Gasanalyse	H ₂ /CO					-	
	H ₂ + CO	Vol %				-	
	H ₂	Vol %				-	
	CO					-	
	CO ₂					89,14	
55	H ₂ O					0,26	
	CH ₄					0,59	
	H ₂ S					-	
	N ₂					-	
	O ₂					-	
60							
65							

0 182 992

Verfahrens- größe:	Ein- heit	Prozeß- Dampf		Überschußgas (Abgetr. CH ₄)		
		13.0	13.1	14.0	14.1	
5	Volumenstrom	Nm ³ /s	6,53		1,764	0,0
	Massenstrom	gas kg/s	5,24		1,356	0,0
		fest kg/s			-	
	Temperatur	°C	350	750	60	
	Druck	bar	10		1,0	
10	Gasanalyse	H ₂ /CO	-		-	
		H ₂ + CO Vol %	-		-	
		H ₂ Vol %	-		-	
		CO	-		-	
		CO ₂	-		-	
15		H ₂ O	100		-	
		CH ₄	-		88,66	
		H ₂ S	-		0	
			13.0	13.1	14.0	14.1
20		N ₂	-		11,34	
		O ₂	-		-	

Vorgegebene Verfahrensdaten

25	Kohleanalyse	Gew.-%	
	C		79,7
	H ₂		5,1
30	O ₂		7,7
	N ₂		1,5
	S		1,1
	Asche		4,9
	Wasser		0,0
35	Heizwert H _u waf	MJ/kg	33,06
	H _u real	MJ/kg	31,44
	Energie O ₂ -Erzeugung	kwh/Nm ³	0,42
	Unverbranntes		4,2
	Vergasungs-Temperatur	°C	800
40	Vergasungsdruck	bar	10
	Topgas-Temperatur	°C	750
	Gaswäsche-Temperatur	°C	60
	Gaswäsche-Druck	bar	8
	Prozeßdampf f. Gaswä.	kg/Nm ³	-
45	El. Energie f. Gaswä.	kwh/Nm ³	-
	Reduktions-Temperatur	°C	900
	Reduktions-Druck	bar	10
	Reduktionsgrad Fe-Schw.		0,945
	Fe-Gehalt im Erz		0,67
50	Energieumsatz im Vergaser	MW _{+n}	
	Kohle		201,8
	Topgas		322,3
55	Oxidator		1,1
	Prozeßdampf		19,8
	Gesamtzufuhr		545,0
	Rohgas		515,5
	Verluste		29,5
60	Gesamtabfuhr		545,0
	Korrektur f. Pr.-Dampf		5,0
	Elektrischer Energieverbrauch	MW _e	

65

	Luftzerlegung PO ₂	2,74
	O ₂ -Kompressor PKO	0,96
	Gaskompressor PKG	1,50
	Gaswäsche PW	-
5	Sonstiges	0,30
	Gesamtverbrauch	5,50
	Intern abgedeckt	5,50
	Extern abgedeckt	-
10	Primärenergieverbrauch	206,8 MW

Patentansprüche

15

1. Verfahren zur Aufbereitung von Synthesegas, bei dem das in einem Vergasungsreaktor (1) durch Vergasung von C-haltigem Brennmaterial gewonnene und Methan als Nebenprodukt enthaltende Synthesegas in einem Regenerator (3) abgekühlt und einer Gasaufbereitung unterzogen wird, und ein Teil des Gases als Kreislaufgas dem Vergasungsreaktor (1) wieder zusammen mit Sauerstoff und C-haltigem Brennmaterial

20

zugeführt wird, wobei das Gas vor dem Wiedereintritt in den Vergasungsreaktor (1) von dem Regenerator (3) aufgeheizt wird, und wobei zur Erhöhung des Wasserstoffanteils des Synthesegases ohne Konvertierung das Synthesegas bei der Gasaufbereitung in einem 4-Pol-Wärmeaustauscher (4) und einem Kondensator bis zur Unterschreitung seines Taupunkts (5) weiter abgekühlt wird, einer Gaswäsche (6) in an sich bekannter Weise durch Druckwechsel-Adsorption zur Entfernung des Hauptanteils von Methan und Kohlendioxyd unterzogen

25

wird und beim erneuten Durchtritt durch den 4-Pol-Wärmeaustauscher (4) aufgeheizt wird und einem Erhitzer (8) aufgegeben wird, in dem durch Verbrennen eines Teils des bei der Gaswäsche (6) abgetrennten Methans das Synthesegas hoch erhitzt und zudem Prozeßdampf erzeugt wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1,
dadurch gekennzeichnet,

30

daß das Synthesegas im Anschluß an die Gasaufbereitung in einem Erzreduktionsreaktor (9) partiell oxidiert wird.

3. Verfahren nach Anspruch 1,
dadurch gekennzeichnet,

daß ein Teil der Prozeßdampfenergie zur Sauerstofferzeugung für den Reaktor (1) eingesetzt wird.

35

4. Verfahren nach Anspruch 1,
dadurch gekennzeichnet,

daß in der Gaswäsche (6) der Methan-Anteil des in dem Vergasungsreaktor (1) erzeugten Synthesegases selektiv entfernt und aus dem Gaskreislauf zur anderweitigen Verwendung ausgeschleust wird.

5. Verfahren nach Anspruch 1,
dadurch gekennzeichnet,

40

daß der im Erhitzer (8) gebildete Prozeßdampf vor dem Eintritt in den Vergasungsreaktor (1) durch den Regenerator (3) aufgeheizt wird.

45

Claims

1. Process for the treatment of synthesis gas, in which the synthesis gas which is obtained in a gasification reactor (1) by gasification of C- containing combustible material and contains methane as a by-product is cooled in a regenerator (3) and subjected to gas treatment, and some of the gas is fed back to the gasification reactor (1) as recycle gas together with oxygen and C-containing combustible material, the gas being heated up by the regenerator (3) before re-entry into the gasification reactor (1), and wherein, to increase the hydrogen content of the synthesis gas without conversion, during the gas treatment the synthesis gas is further cooled in a 4-pole heat exchanger (4) and a condenser (5) until it drops below its dew point, is subjected to a gas scrubbing (6) in a manner which is known per se by pressure change adsorption to remove the majority of the methane and carbon dioxide, and on renewed passage through the 4-pole heat exchanger (4) is heated up and introduced into a heater (8), in which the synthesis gas is heated up, and in addition process steam is generated, by combustion of some of the methane removed during the gas scrubbing (6).

50

55

2. Process according to claim 1, characterized in that after the gas treatment, the synthesis gas is partly oxidized in an ore reduction reactor (9).

60

3. Process according to claim 1, characterized in that some of the process steam energy is used to generate oxygen for the reactor (1).

4. Process according to claim 1, characterized in that the methane content of the synthesis gas generated in the gasification reactor (1) is removed selectively in the gas scrubbing (6) and is taken out of the gas circulation for use elsewhere.

65

5. Process according to claim 1, characterized in that the process steam formed in the heater (8) is heated up by the regenerator (3) before entry into the gasification reactor.

5

Revendications

10 1. Procédé de traitement du gaz de synthèse dans lequel le gaz de synthèse contenant du méthane comme sous-produit et obtenu par gazéification de matériau combustible contenant du carbone dans un réacteur de gazéification (1), caractérisé en ce que ce gaz est refroidi dans un régénérateur (3) et est soumis à un traitement du gaz et dans lequel une partie du gaz est amené à nouveau au réacteur de gazéification (1) conjointement avec l'oxygène et le matériau combustible en tant que gaz de circulation, dans quoi le gaz est réchauffé avant la ré-entrée dans le réacteur de gazéification (1) du régénérateur (3), et dans lequel pour augmenter la quantité d'hydrogène du gaz de synthèse sans convertir le gaz de synthèse lors du traitement du gaz dans un échangeur de chaleur à quatre pôles (4) et dans un condenseur (5) jusqu'à ce que la température soit inférieure à son point de rosée, il est en outre refroidi, dans lequel il est soumis à un lavage de gaz (6) d'une manière connue en soi par adsorption par échange de pression pour l'élimination de la quantité principale de méthane et de gaz carbonique et par passage renouvelé à travers un échangeur de chaleur à quatre pôles (4) est réchauffé, et est envoyé dans un réchauffeur (8), dans lequel le gaz de synthèse - par combustion d'une partie du méthane séparé par les deux lavages de gaz (6) - est fortement chauffé et en plus de la vapeur du processus est obtenue.

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le gaz de synthèse est oxydé partiellement en relation avec le traitement du gaz dans un réacteur de réduction du minéral (9).

25 3. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'une partie de l'énergie de la vapeur du processus est mise en jeu pour l'obtention d'oxygène pour le réacteur (1).

4. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que, dans le lavage de gaz (6), la portion de méthane du gaz de synthèse obtenu dans le réacteur de gazéification (1) est éliminée sélectivement et est éliminée en dehors de la circulation de gaz, pour une utilisation autre.

30 5. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que la vapeur du procédé formée dans le réchauffeur (8) avant l'entrée dans le réacteur de gazéification (1) est chauffée à l'aide du régénérateur (3).

35

40

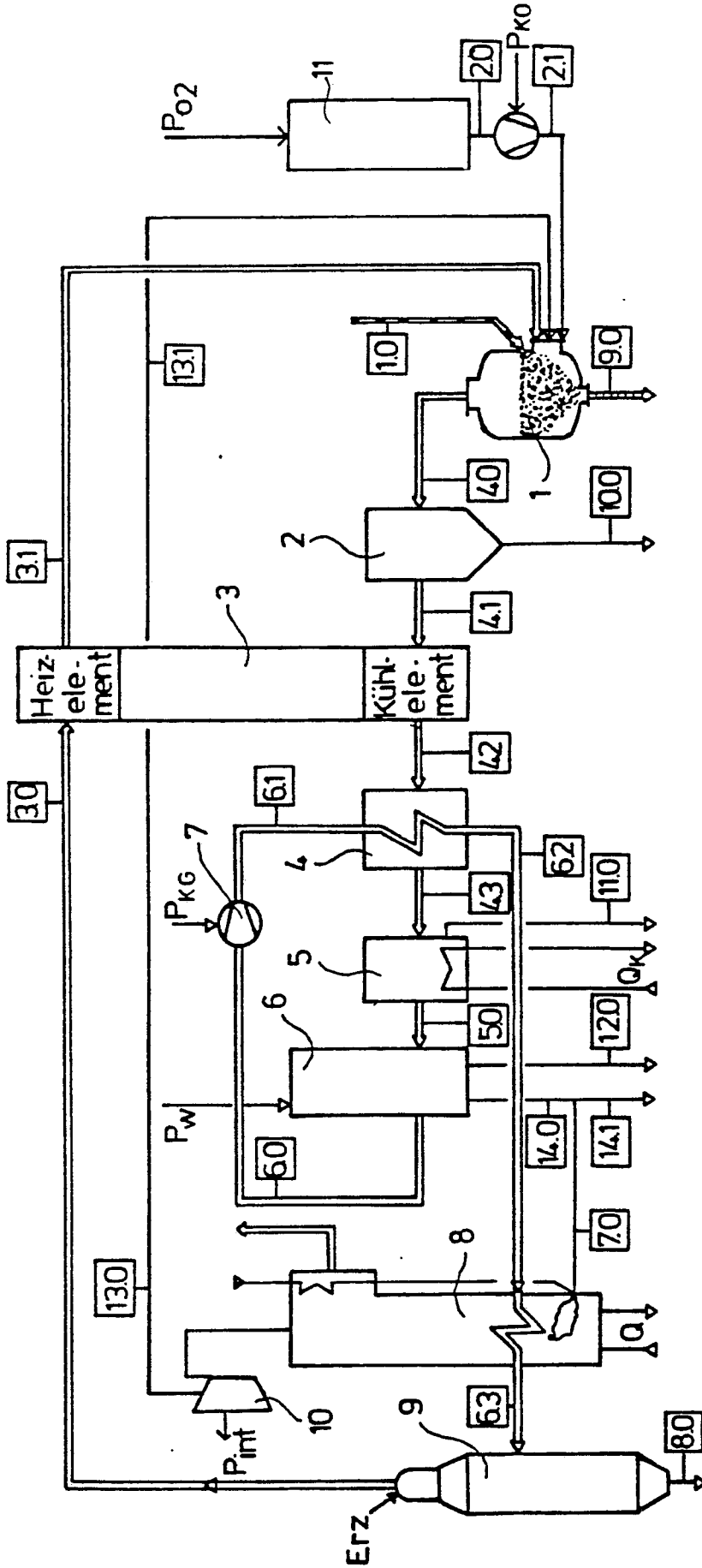
45

50

55

60

65



(CH₄) (CO₂) Kondensat (H₂O)

- 50 Massenströme
- P_{xy} El. Energie
- Q_i Wärmeströme