

12

(21) Application number : 93890082.6

⑤¹ Int. Cl.⁵ : **C10J 3/08**

②② Date of filing : 21.04.93

③① Priority : 22.04.92 AT 825/92

④3 Date of publication of application :
27.10.93 Bulletin 93/43

⑧4 Designated Contracting States :
BE CH DE ES FR GB IT LI LU NL SE

**71) Applicant : ÖMV Aktiengesellschaft
Otto Wagner-Platz 5
A-1090 Wien (AT)**

**(72) Inventor : Pollak, Kurt, Dipl.-Ing.
Mariahilfer Strasse 89/26
A-1060 Wien (AT)**

A-1210 Wien (AT)
Inventor : Baumgartner, Rudolf, Dipl.-Ing.
Erlachgasse 14/5/25
A-1100 Wien (AT)

**Inventor : Pesendorfer, Dieter, Dipl.-Ing.
Niederreitherstrasse 32
A-4020 Linz (AT)**

Inventor : **Gutmann, Viktor-Heinz, Dipl.-Ing.**
Froschberg 17
A-4020 Linz (AT)

74) Representative : **Widtmann, Georg, Dipl.-Ing.**
Dr. techn.
Clusiusgasse 2/8
A-1090 Wien (AT)

⑤4 Process for thermal transformation of organic substances into gases.

(57) Verfahren zur thermischen Umwandlung von organischen Substanzen in Gase mit Kohlenmonoxid und Wasserstoff mit einem festen Bett in einem Reaktor unter Einwirkung von Sauerstoff und Wasserdampf, wobei die organischen Substanzen auf ein selbstverzehrendes Bett mit einer Temperatur über 900° C aufgebracht werden, und eine Gasmischung gemeinsam mit den gasförmigen Reaktionsprodukten durch das Bett hindurch abgezogen wird, wobei die organischen Substanzen mit einem Sauerstoff, gebunden und ungebunden, entsprechend 1/2 O₂ zu Kohlenstoffverhältnis über 1 : 1, insbesondere von 2 : 1 bis 15 : 1, beträgt, mit Sauerstoff vergast werden, wobei die festen und/oder pastösen organischen Substanzen und das Stückgut über voneinander getrennte Drucksperrn und das sauerstoffhaltige Gas mit zumindest 80 Vol.-%, insbesondere zumindest 90 Vol.-%, Sauerstoff jeweils unter Druck in den Reaktor eingebracht werden, wobei in diesem ein Druck von zumindest 5 bar, insbesondere von 25 bar bis 50 bar, aufrechterhalten wird.

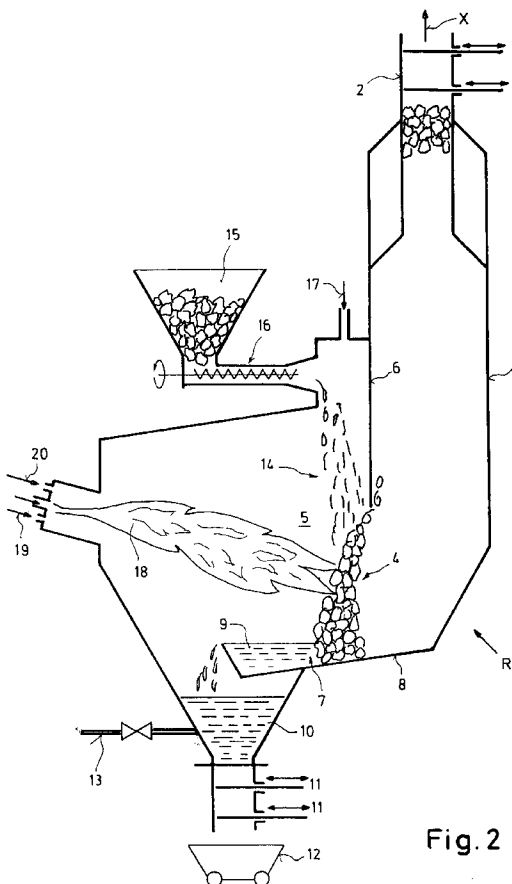


Fig. 2

Die Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zur Umwandlung von organischen Substanzen in Gase mit Kohlenmonoxid und Wasserstoff.

Es ist hinlänglich bekannt, Wasser auf glühende Kohle aufzubringen, wobei das Wasser zu Wasserstoff und Sauerstoff dissoziiert, und der Sauerstoff mit dem Kohlenstoff unter Berücksichtigung der hohen Temperatur Kohlenmonoxid bildet. Je reiner der Kohlenstoff ist, umso weniger weist das entstehende Gas unerwünschte Verunreinigungen auf. Je sauberer jedoch derartige Synthesegase sind, desto geringer ist der Aufwand, diese zu reinigen.

Die Wiederverwertung von Altprodukten stellt einen wesentlichen Beitrag zur Minderung des Energieverbrauchs, Belastung der Umwelt mit Abgasen und Abwässern und festen zur Endlagerung bestimmten Stoffen dar. Je reiner die anfallenden Stoffe sind, desto leichter ist die Wiederverwertung. So wird innerhalb der Industrie seit langem so vorgegangen, daß im Laufe eines Produktionsprozesses anfallende Abfall- oder Überschußstoffe entweder im Kreise geführt werden oder einer gezielten Verwertung zugeführt sind. So werden in metallverarbeitenden Betrieben die bei der mechanischen Bearbeitung anfallenden Blechreste od. dgl. gezielt gesammelt und dem Lieferanten zur Wiederverwertung, also zur Herstellung der Legierung, wie sie in diesem Werk verwendet wird, zur Verfügung gestellt. Bohrröle od. dgl. werden in Umlauf geführt, wobei eine mechanische Reinigung derart erfolgt, daß der Einsatz des Bohrröles ohne Beeinträchtigung des zu gewinnenden Produktes durchgeführt werden kann.

Auch bei Kunststoffprodukten besteht die Möglichkeit, diese gezielt einer Wiederverwertung zuzuführen. So können beispielsweise Angußstücke oder Überschußteile, wie sie beim Entgraten von Kunststoffteilen anfallen, erneut granuliert und einer Wiederverwertung zugeführt werden. Diese Vorgangsweise gilt insbesondere dann, wenn thermoplastische Kunststoffe vorliegen, da diese alleine durch thermisches Erweichen und anschließendes Abkühlen einer Formgebung unterwerfbar sind. Bei duroplastischen Kunststoffen wird in der Regel für eine Wiederverwertung zumindest eine chemische Behandlung erforderlich sein. Liegen jedoch die wiederzuverwertenden Stoffe nicht in reiner Form, sondern in gemischter Form vor, so ist es besonders schwierig, eine der Entropie des Rohstoffes entsprechende Form der Verwertung zu finden.

Bei Legierungen wird beispielsweise mit Magnetscheidern eine Trennung in magnetische und unmagnetische Materialien, also im wesentlichen Eisenlegierungen und Nichteisenlegierungen, vorgenommen. Diese so gewonnenen Fraktionen, wie sie beispielsweise bei der Müllsortierung anfallen, sind sodann nur einer Wiederverwertung, z. B. als Stahl, zuführbar, wobei ein derartiger Schrott auf Grund seiner schwankenden Zusammensetzung nicht für besonders hochwertige Legierungen eingesetzt werden kann. So tritt bei Stahl durch vielfachen Einsatz und Wiederverwendung beim Einschmelzen und Konvertieren desselben eine Anreicherung an bestimmten Elementen, z. B. Kupfer, auf, welche nur schwer mit wirtschaftlichen Verfahren aus der Schmelze, die bei der Stahlherstellung entsteht, entfernt werden können.

Eine Wiederverwertung von Kunststoffen, wie sie beispielsweise von der Automobilindustrie angestrebt wird, wobei nur bestimmte Kunststoffe für den Einsatz beim Automobil zugelassen werden und diese bei der Endverwertung des Kraftfahrzeuges gezielt, entsprechend der chemischen Zusammensetzung, gesammelt werden, kann eine besonders energiesparende und damit besonders wenig Schadstoffe verursachende Wiederverwertung erreichbar machen.

Je unterschiedlicher anfallende Abfallstoffe in einer Mischung, insbesondere organische Substanzen, sind, desto größer muß der chemische Abbau sein, um eine geordnete Wiederverwertung zu erreichen. Die bislang am meisten zum Einsatz gebrachte Wiederverwertung von organischen Substanzen ist die Gewinnung von kalorischer Energie. Die erreichbaren Temperaturen erlauben besonders den Einsatz derselben für Heizzwecke, sei es für Raumheizungen als auch für die Gewinnung für Heißwasser. Die entstehenden Abgase müssen jedoch einer mechanischen und auch chemischen Reinigung unterzogen werden, wobei die anfallenden Stoffe, z. B. Filterstäube und Schlämme, von einer naßchemischen Behandlung sodann ihrerseits entsorgt werden müssen. Je verunreinigter bzw. je uneinheitlicher die Zusammensetzung der zum Einsatz gelangenden Stoffe ist, desto größer sind in der Regel die anfallenden Mengen an Filterstäuben bzw. Schlämmen.

Zur Gewinnung von hochwertigen Gasen, z. B. für Synthesen oder auch für Gasturbinen, wird angestrebt, die Vergasung bei hohen Temperaturen durchzuführen. Je höher diese Temperaturen jedoch sind, desto größer kann der Anteil von Stickoxiden sein, die ebenfalls als umweltschädigend betrachtet werden und damit in den Abgasen besonders geringgehalten werden sollen.

Die vorliegende Erfindung, die von einem Stand der Technik gemäß AT-B 382 388 ausgeht, hat sich zum Ziel gesetzt, ein Verfahren zum thermischen Umwandeln von organischen Substanzen zu schaffen, wobei die anfallenden Gase sowohl für eine chemische Synthese als auch für einen hochwertigen energetischen Einsatz geeignet sein sollen. Eine weitere Aufgabe der vorliegenden Erfindung besteht darin, daß das Verfahren geeignet sein soll, auch unterschiedlich zusammengesetzte organische Mischungen, z. B. Kunststoffmischungen aus Polyvinylchlorid, Polystyrol, Polyethylen, Polypropylen, Polyurethan u. dgl., zu vergasen, wobei weiters die Filterstäube und anfallenden Adsorptionsmittel für die Abgase besonders einfach im Vergasungsreaktor ei-

ner erneuten Konvertierung unterliegen können. Weiters soll die Bildung von Stickoxiden so gering wie möglich gehalten werden, aber eine hohe Temperatur bei der Vergasung realisiert sein. Die aus dem Reaktor anfallenden Gase sollen weiters für eine anschließende Synthese oder auch hochwertige thermische Verwertung einen möglichst hohen Energiewert, sei es zusätzlich durch Temperatur oder erhöhtem Druck, aufweisen.

Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren zur thermischen Umwandlung von organischen Substanzen, insbesondere Kunststoffen, in Gase mit Kohlenmonoxid und Wasserstoff, z. B. für Synthesen, mit einem festen Bett in einem Reaktor unter Einwirkung von Sauerstoff und Wasserdampf, werden die organischen Substanzen auf ein selbstverzehrendes Bett mit einer Temperatur über 900° C, insbesondere weißglühendes, welches im wesentlichen aus Stückgut, aus Kohlenstoff und/oder hochkondensierten Kohlenwasserstoffen, insbesondere Koks, aufgebaut ist, aufgebracht, wobei eine Gasmischung gemeinsam mit den gasförmigen Reaktionsprodukten durch das Bett hindurch abgezogen wird, und sowohl die organischen Substanzen als auch das Stückgut über Sperren in den Reaktor eingebracht werden und über eine zusätzliche Heizung, z. B. mit einem Brenner, die organischen Substanzen erhitzt werden.

Durch die thermische Umwandlung von organischen Substanzen in einem festen Bett, werden unnötige überschüssige Flüssigkeiten und/oder Gasmengen, wie sie beispielsweise beim Wirbelschichtverfahren od. dgl. zwingend erforderlich sind, vermieden.

Mit einem selbstverzehrenden eine Temperatur von über 900° C aufweisenden mit Kohlenstoff aufgebauten Bett, durch welches die Gasmischung abgezogen wird, kann erreicht werden, daß das Bett als Filter dient, wobei gleichzeitig die Entsorgung des Filters im Reaktor selbst erfolgt, und gegebenenfalls vorliegendes Kohlendioxid in dem Bett zu Kohlenmonoxid umgewandelt werden kann.

Über eine zusätzliche Heizeinrichtung kann erreicht werden, daß die Selbstverzehrung des aus hochwertigem Kohlenstoff bestehenden Bettes besonders geringgehalten wird und die erforderliche thermische Energie über andere Energieträger zugeführt wird.

Werden erfindungsgemäß die organischen Substanzen mit einem Sauerstoff, gebunden und ungebunden, entsprechend 1/2 O₂ zu Kohlenstoffverhältnis über 1 : 1, insbesondere 2:1 bis 15: 1, mit Sauerstoff vergast und wird hierbei vorzugsweise ein Verhältnis zwischen 2 : 1 und 15 : 1 eingehalten, so ist einerseits ein Schwelen sicher verhindert und ein zu hoher Verbrauch an Stückgut und damit Anfall an Gasen verhindert.

Da die organischen Substanzen mit einem Sauerstoffüberschuß, u. zw. gebunden und ungebunden bezogen auf die zu vergasenden Substanzen, verarbeitet, so kann vermieden werden, daß die abzuziehenden Gase mit Teerprodukten od. dgl. belastet werden, welche anschließend im Bett zurückgehalten werden sollen, wobei die festen und/oder pastösen organischen Substanzen und das Stückgut über voneinander getrennte Drucksperren und das sauerstoffhaltige Gas mit zumindest 80 Vol.-%, insbesondere zumindest 90 Vol.-%, Sauerstoff jeweils unter Druck in den Reaktor eingebracht werden, wobei in diesem ein Druck von zumindest 5 bar, insbesondere von 25 bis 50 bar, aufrechterhalten wird. Ist der Anteil dieser Teerprodukte jedoch zu hoch, muß entweder die Schüttung des Bettes wesentlich erhöht werden, oder eine zusätzliche Nachbehandlung der Abgase vorgesehen sein. Weiters kann dadurch auch das Entstehen von Stickoxiden nahezu verhindert werden.

Durch das Einbringen der festen und/oder pastösen organischen Substanzen und des Stückgutes über Sperren kann ein Betrieb gewährleistet werden, welcher geringsten Druckschwankungen unterliegt und damit eine besonders kontinuierliche Vergasung mit gleichbleibend geringem Gehalt an aus dem abzuziehenden Gas abzuschcheidenden Stoffen realisiert.

Wird mit einem Gas gearbeitet, das zumindest 80 Vol.-%, insbesondere zumindest 90 Vol.-% Sauerstoff aufweist, so kann ohne zusätzliche Umweltbelastung bei besonders hohen Temperaturen die Vergasung erfolgen, wobei zusätzliche Gasmengen, welche die Aufarbeitung erschweren und den Gehalt an den erwünschten Produkten senken, besonders einfach vermieden werden.

Wird ein Druck von zumindest 5 bar, insbesondere 25 bar bis 50 bar, im Reaktor, insbesondere in der Vergasungszone der organischen Substanzen, aufrechterhalten, so kann bereits aus dem Reaktor ein Synthesegas bzw. Gas zur elektrischen Energieumwandlung abgezogen werden, das gegebenenfalls ohne weitere Druckerhöhung des Gases und dies bei erhöhter Temperatur nach entsprechender Reinigung direkt zum Einsatz gebracht werden kann.

Wird die Temperatur des Gases in der Zone der Vergasung der organischen Substanzen auf 1.500° C bis 1.650° C gehalten, so können die organischen Substanzen besonders schnell vergast werden, wodurch die in der Anfangsphase auftretende trockene Destillation der organischen Substanzen besonders geringgehalten ist.

Wird die Temperatur des Bettes beim Austritt des Gases auf zumindest 800° C, insbesondere zwischen 850° C und 950° C, gehalten, so kann eine besonders wirkungsvolle Konvertierung im Bett von Kohlendioxid zu Kohlenmonoxid erreicht werden.

Weist das Gas beim Austritt aus dem die organischen Substanzen vergasenden Bett eine Temperatur von

1.000° C bis 1.100° C auf, so ist eine vollständige Konvertierung zu Kohlenmonoxid gewährleistet, wobei gleichzeitig der Energieinhalt des Gases auf Grund der hohen Temperatur ein weites Einsatzgebiet erlaubt.

5 Tritt das Gas mit einem Druck von 20 bar bis 50 bar aus dem Reaktor aus, so kann sowohl eine anschließende Synthese als auch andere Umsetzungen, die bei erhöhtem Druck erfolgen, mit einem besonders geringen Energieaufwand durchgeführt werden.

10 Wird das Gas nach seinem Austritt aus dem Reaktor einer Feststoffabscheidung, insbesondere einer Zyklonstaubabscheidung, unterworfen, so kann der Wirkungsgrad der nachgeschalteten Verfahrensschritte besonders einfach hochgehalten werden, wobei weiters die abgeschiedenen Feststoffe und gegebenenfalls hochviskosen Produkte dem Reaktor rückgeführt werden.

Wird das Gas nach seinem Austritt, insbesondere aus dem Feststoffabscheider, in einem Wärmetauscher, insbesondere Rohrbündelwärmetauscher, insbesondere bis 200° C, abgekühlt, so wird ein nachfolgender Reinigungsschritt, z. B. in einem Flüssigkeitswäscher, besonders wirksam.

15 Wird das Gas nach seinem Austritt, insbesondere aus dem Feststoffabscheider, in einem Wärmetauscher auf 400° C bis 600° C, insbesondere auf 500° C bis 600° C, abgekühlt und anschließend in einem Quenschbehälter mit Wasser auf Sättigungstemperatur abgekühlt, so wird das Gas zusätzlich zur Abkühlung auch von Feststoffen befreit, so daß ein besonders störungsfreier Betrieb gewährleistet sein kann.

20 Wird das Gas, insbesondere mit einem Venturiwäscher, mit einer Flüssigkeit, insbesondere Wasser, gewaschen, so kann der Feststoffanteil im Gas weiter herabgesetzt werden, und je nach Zusammensetzung des Gases eine saure oder alkalische Waschflüssigkeit eingesetzt werden.

Wird das Gas durch Absorption, insbesondere nach der Waschung, gereinigt, so können auch in Flüssigkeiten geringer lösliche Gase in hohen Anteilen zurückgehalten werden, so daß Schadstoffe oder Giftstoffe, z. B. Katalysatorgiftstoffe, mit hoher Wirksamkeit zurückgehalten werden.

25 Wird die aus dem die organischen Substanzen vergasenden Bett austretende Schlacke unter Atmosphärenüberdruck in ein flüssiges Kühlbett, insbesondere in ein Wasserbett, eingebracht, so ist auch für den Abzug der festen Reaktionsprodukte aus dem Reaktor ein kontinuierlicher Betrieb möglich, da der Abzug der Schlacke lediglich über eine offen- und schließbare Schleuse erfolgen muß, so daß selbst durch den Abzug der Schlacke keine Störung des kontinuierlichen Betriebes eintritt.

30 Werden Schlackenbildner auf das vergasende Bett getrennt, insbesondere vom Stückgut, zugegeben, so kann die je nach Zusammensetzung der zu vergasenden Substanzen und gegebenenfalls des Stückgutes eine besonders flexible Verschlackung durchgeführt werden, wobei gleichzeitig durch die spezifische Wahl der Schlackenbildner die Schlacke in eine nichtteluierbare Form übergeführt werden kann, so daß keine besonderen Maßnahmen zur Endlagerung der Schlacke erforderlich werden.

35 Werden die organischen Substanzen, insbesondere kontinuierlich, über eine Schneckenpresse oder eine Kolbenpumpe eingebracht, die als Drucksperre dient, so wird mit einer Vorrichtung, die sowohl als Drucksperre dient, auch die kontinuierliche oder annähernd kontinuierliche Einbringung von organischen Substanzen erlaubt, gearbeitet.

40 Werden die organischen Substanzen mit einer Mischung aus partikuliertem Kunststoff und Erdölrückständen oder Altöl im Gewichtsverhältnis 5 : 1 bis 1 : 5, insbesondere 4 : 1 bis 1 : 3, aufgebaut, so kann diese Mischung als besonders leicht knetbare bzw. besonders gasdichte und leicht förderbare Substanz aufgebaut werden, wobei weiters die Möglichkeit besteht, z. B. den Schadstoffgehalt oder auch den Gehalt an Kohlenstoff, auf einen prädestinierten Wert zu halten.

45 Wird die zusätzliche Heizung für die organischen Substanzen mit flüssigen bis hochviskosen Erdölrückständen bei Einsatztemperatur und mit einem Siedebeginn über 350° C betrieben, so ist eine Verwertung von schwer zu transportierenden Substanzen gegeben, die gleichzeitig eine Reduktion von hochwertigen Einsatzstoffen, z. B. Heizölen, erlaubt.

Wird das gereinigte noch unter Atmosphärenüberdruck stehende Gas einem Synthesereaktor zugeführt, so kann auf eine zusätzliche Drucksteigerungsstufe nach dem Reaktor verzichtet werden.

50 Wird das Gas vor seinem Eintritt in einem chemischen Reaktor bzw. in eine Gasturbine von aus dem Reaktor mittel- oder unmittelbar austretenden Gas erhitzt, so ist eine besonders günstige energetische Lösung getroffen, wobei die thermische Energie unabhängig von dem sonstigen jahreszeitlich abhängigen Bedarf verwertet werden kann.

Im folgenden wird die Erfindung anhand der Zeichnungen und der Beispiele näher erläutert.

Es zeigen:

55 Fig. 1 ein Fließschema des erfindungsgemäßen Verfahrens und

Fig. 2 in schematischer Darstellung einen Reaktor zur thermischen Umwandlung.

Bei dem in Fig. 1 dargestellten Fließschema bedeutet R₁ einen Reaktor, in welchem über Zuleitungen A, B, C₁ und C₂ Koks, zu vergasende organische Substanzen, Wasserdampf und sauerstoffhaltige Gase getrennt zugeführt werden. Diese Komponenten führen zu einem Reaktionsgas, das über die Leitung D in den Zyklon

Z geleitet wird. Die im Reaktor entstehende flüssige Schlacke wird kontinuierlich oder diskontinuierlich über die Leitung E abgezogen. Die im Zyklon Z abgeschiedenen Feststoffe und gegebenenfalls adsorbierte hochviskosen Flüssigkeiten werden über eine Leitung F dem Reaktor zur erneuten Vergasung zugeführt. Das Gas gelangt aus dem Zyklon Z in einen Wärmetauscher W_1 , in welchem im Gleich- oder Gegenstromprinzip mit Wasser oder gereinigtem, abgekühltem Produktgas über die Leitung G_1 gekühlt wird. Ein geeigneter Wärmetauscher kann beispielsweise durch einen Rohrbündelwärmetauscher gebildet sein. Die abgekühlten Gase werden sodann in einem Flüssigkeitsquenchbehälter QB durch Wassereindüsung auf Sättigungstemperatur abgekühlt, großteils von Staub befreit und in einer Waschkolonne AK_1 , in der eine Wasserwäsche erfolgt, von Salzsäure und weiters von noch verbleibendem Staub befreit. Dieses so gereinigte Gas wird in eine zweite Absorptionskolonne AK_2 eingeleitet, in welcher insbesondere Schwefelwasserstoff an der Absorptionsflüssigkeit, die aus eiskaltem Methanol besteht, gebunden wird. Alternativ kann z. B. die Waschkolonne AK_2 mit kalter Natronlauge (besonders bei geringem S-Gehalt der Einsatzstoffe) betrieben werden, oder eine gleichartige Natronlaugeabsorptionskolonne zusätzlich nach der mit z. B. Methanol betriebenen Kolonne AK_2 eingesetzt werden. Das so gereinigte Gas gelangt zu einem Kompressor K und aus diesem über die Leitung a in einen Wärmetauscher W_2 , welcher gegebenenfalls mit der Abhitze aus dem Reaktor R_1 oder R_2 oder dem Wärmetauscher W_1 betrieben wird. Alternativ kann die Wiederaufheizung durch Rückführung des Produktgases über die Leitung b zum Wärmetauscher W_1 , kaltgasseitig in diesem erfolgen. Das so erhitzte und unter Druck stehende Gas wird sodann über die Leitung G_1 einem Reaktor R_2 zugeführt, wobei dann das Reaktionsprodukt über die Leitung G_2 abgezogen wird. Anstelle des Reaktors R_2 kann auch eine Energieumwandlung, z. B. mit einer Gasturbine vorgesehen sein.

Der in Fig. 2 dargestellte Reaktor R_1 weist einen schachtförmigen Teil 1 auf, welcher über die Aufgabe 2 und Schieber 3 mit Koks gefüllt werden kann. Die Füllung des Kokes erfolgt diskontinuierlich, wobei der Raum zwischen den beiden Schiebern 3 einerseits mit der Atmosphäre verbunden wird und sodann eine Füllung mit Koks erfolgt, worauf die Verbindung zur Atmosphäre unterbrochen wird, und der zweite Schieber 3 geöffnet wird, so daß es zu einem Druckaufbau kommt und der Koks in die Aufgabe 2 fällt.

Der schachtförmige Teil 1 führt den Koks 4 in die Vergasungszone 5, wobei die innere Wand 6 des schachtförmigen Teiles vor der Vergasungszone endigt. Der Koks 4 liegt weiters auf der Wanne 7 auf, die einen zur Horizontalen geneigten Boden 8 aufweist, so daß die entstehende flüssige Schlacke sich in jenem Bereich sammeln kann, die dem Koks Bett abgewandt ist. Die flüssige Schlacke 9 rinnt über die Wandung der Wanne 7 in das Flüssigkeitsbett 10 und erstarrt dort zu festen Partikelchen. Der Abzug der Schlacke, die schwerer als das Wasser ist, erfolgt aus dem Wasserbett über die Schieber 11, wobei durch taktweises Öffnen der Druck im Reaktor im wesentlichen ungestört aufrechterhalten werden kann, und sodann die Schlacke samt Flüssigkeit diskontinuierlich über Rohrleitungen oder auch über eigene Wägelchen 12 verbracht werden kann. Das mit der Schlacke abgeführte Wasser wird über die Rohrleitung 13 ergänzt. Auf das in der Vergasungszone 5 befindliche weißglühendes Koks Bett, deren Oberfläche durch den Schüttkegel gebildet ist, gelangt die thermisch umzusetzende organische Substanz 14. Diese organische Substanz gelangt über einen Aufgabebehälter 15, welcher gleichzeitig als Zwischenlager für die organische Substanz dient und eine Schneckenpresse 16 oder eine Kolbenpumpe in die Vergasungszone 5. Über die Zuleitung 17 gelangen Zuschlagsstoffe, wie beispielsweise Schlackenbildner, auf die glühende Koksschichte.

Die Zusatzheizung 18 ist durch einen Brenner gebildet, der mit Erdölrückständen oder Altöl betrieben wird. Über Leitungen 19 und 20 wird Wasserdampf bzw. mit Sauerstoff angereichertes Gas dem Reaktor zugeführt. Der Abzug des Gasgemisches erfolgt entsprechend dem Pfeil X am oberen Ende des schachtförmigen Teiles 1 des Reaktors, wobei der Abzug kontinuierlich erfolgt.

Die Betriebsweise des Reaktors ist nun derart, daß einerseits, wie bereits ausgeführt, Koks in die Vergasungszone 5 gelangt, der über die Zusatzheizung 18 erhitzt wird. Ziel ist hierbei, daß der Koks nur einen geringen Anteil für die thermische Energie liefert und hauptsächlich als regeneratives Heißfilter bzw. als Stützboden der organischen Substanzen dient. Die organischen Substanzen, welche über die Schneckenpresse 16 oder die Kolbenpumpe in den Reaktor R_1 gefördert werden, gelangen bereits vorgewärmt, gegebenenfalls geschmolzen, auf das weißglühende Koks Bett. Hierbei werden die organischen Substanzen von der Zusatzheizung erhitzt. Entsprechend dem Wassergasgleichgewicht bzw. Boudonard-gleichgewicht erfolgt eine Zersetzung der organischen Substanzen, wobei auf Grund der hohen Temperatur erreicht wird, daß diese Substanzen nicht schwelen, womit nur ein geringer Anteil an Teeren u. a. Produkten entsteht. Die so entstehenden Gase werden sodann über das im schachtförmigen Teil 1 befindliche Koks Bett abgezogen, wobei der Koks gleichzeitig auf Grund seiner hohen inneren Oberfläche eine Reinigung des Gases durch Rückhalten von kondensierbaren Produkten und Stäuben bzw. Schwermetallen erreicht wird. Gleichzeitig erfolgt eine Abkühlung der Gase im schachtförmigen Teil 1, womit eine Vorerhitzung des Kokes durchgeführt wird. Auf das glühende Koks Bett gelangen weiters Schlackenbildner, wie beispielsweise Kalk, so daß unerwünschte Begleitstoffe in Form einer flüssigen Schlacke 9 besonders einfach abgezogen werden können.

Sämtliche Stoffe werden über Sperren dem Reaktor zugeführt, so daß der Arbeitsdruck im Reaktor aufrecht-erhalten werden kann, ohne daß zusätzliche Maßnahmen erforderlich sind. Im Falle der Zugabe der organischen Substanzen dient die Schneckenpresse oder eine Kolbenpumpe als kontinuierlich arbeitende Drucksperre.

Die Materialien, aus welcher der Reaktor aufgebaut ist, sind entsprechend ihrer thermischen und chemischen Beanspruchung ausgewählt, so sind beispielsweise im Bereich des weißglühenden Koksбетtes keramische Materialien, wie sie zur Auskleidung von Hochöfen Verwendung finden, vorgesehen, wohingegen der schachtförmige Teil des Reaktors im oberen Bereich aus metallischen Werkstoffen, wie Stahl, aufgebaut sein kann.

Beispiel 1:

In einem Reaktor mit 0,6 m Schachtdurchmesser gemäß Fig. 2 wurde ein Koksбетт mit einem Steinkohle-hüttenkoks Brech III, Korngröße 40 bis 60 mm, in einer Schichthöhe von 3,5 m angeordnet. In der Vergasungszone 5 wurde der Koks mit einem Brenner, der mit einem auf 240° C vorgewärmten Erdölrückstand mit einem Siedepunkt von über 500° C betrieben wurde, auf Weißglut erhitzt. Dem Brenner wurden 180 kg/h Erdölrückstand zugeführt. Der Erdölrückstand wies folgende chemische Zusammensetzung auf in Gew.-% (wasserfrei):

C:	84,95
H:	9,54
N:	0,70
O:	0,05
Cl:	0,00
S:	4,72
F:	0,00

und einem Aschegehalt von 0,04. Der Erdölrückstand war wasserfrei.

Als organische Substanzen wurde ein Kunststoffabfallgemisch folgender chemischer Zusammensetzung in Gew.-% (wasserfrei):

C:	75,10
H:	12,90
N:	0,10
O:	3,95
Cl:	4,70
S:	0,09

mit einem Aschegehalt von 3,16 und einer Feuchte von 2,60 Gew.-% verwendet.

In einer Mischschnecke wurden zu fünf Gewichtsteilen Kunststoffabfällen ein Gewichtsteil Altöl der chemischen Zusammensetzung in Gew.-% (wasserfrei):

C:	84,60
H:	13,00
N:	0,10
O:	0,77
Cl:	0,05
S:	0,70

und einem Aschegehalt von 0,78 und einem Wassergehalt von 0,40 Gew.-% mit einer Vorwärmtemperatur von 45° C zugemischt. Dem Reaktor wurden 205 kg dieser Mischung mit Hilfe einer Kolbenpumpe pro Stunde zugeführt. Diese Mischung aus organischen Substanzen lag in pastöser Form vor und wurde während ihres Fallens in die Vergasungszone einer Erhitzung unterworfen. Als Moderationsdampf wurden 450 kg Wasserdampf pro Stunde in den Reaktor über die Leitung 19 eingeleitet. Weiters wurde über die Leitung 20 ein Gasgemisch, das 99,9 Vol.-% Sauerstoff aufwies, eingeleitet, u. zw. 471 Nm³/h. Im Reaktor wurde ein Druck von 30 bar im Bereich der Vergasungszone aufrechterhalten. Die Temperatur der Gase unterhalb der Flamme der Zusatzheizung betrug 1.607° C. Das Gas, welches aus der Vergasungszone in die restliche Koksschüttung eintrat, wies eine Temperatur von 1.078° C auf, wobei diese Temperatur mit einem Thermoelement gemessen wurde. Beim Austritt des Gases aus der Koksschüttung wies dasselbe eine Temperatur von 850° C auf. Der Koksverbrauch betrug 76 kg/h. Diese Temperatur wurde ebenfalls mit einem Thermoelement gemessen. Der Druck beim Austritt beträgt 29 bar. Das austretende Gas wies folgende Zusammensetzung in Vol.-% auf:

Wasserstoff:	27,60
Kohlenmonoxid:	20,80
Kohlendioxid:	18,90
H ₂ O:	31,90

	HCl:	0,30
	H ₂ S:	0,38
	COS:	0,03
5	N ₂ :	0,09
	Feststoffe:	17 g/Nm ³ .

Die Gasmenge betrug 1.700 Nm³/h. Der Schlackenanteil betrug 15 kg/h. Das so erhaltene Gas wurde den Reinigungsschritten gemäß dem Fließschema von Fig. 1 unterworfen, wobei in den einzelnen Schritten folgende Reinigung bzw. Temperatur- und Druckerniedrigung durchgeführt wurde.

10 Im Zyklon Z wurde der Feststoffgehalt des Gases von 17 g/Nm³ auf 2 g/Nm³ reduziert, wobei der Druck des austretenden Gases 29 bar und die Temperatur desselben 825° C betrug. Im Wärmetauscher W₁, welcher ohne Druckverlust arbeitet, wurde die Temperatur des Gases von 825° C auf 500° C erniedrigt. Im Flüssigkeitsquenchbehälter, der ebenfalls ohne Druckverlust arbeitet, wurde die Temperatur von 500° C auf 185° C abgesenkt, wobei der Staubgehalt von 2 g auf 500 mg/Nm³ gesenkt wurde. Der Gehalt an HCl ist hierbei 15 von 4.018 mg/Nm³ auf 3.700 mg/Nm³ abgesenkt worden. In der Absorptionskolonne 1 ist sodann die Temperatur von 185° C auf 75° C abgesenkt worden, wobei der Gehalt an HCl von 3.700 mg/Nm³ auf 150 mg/Nm³ abgesenkt wurde. Gleichzeitig wurde der Staubgehalt von 500 mg auf weniger als 10 mg/Nm³ abgesenkt, wobei der Gesamtdruckverlust in der Absorptionskolonne 0,5 bar betrug. H₂S- und COS-haltige Gase wurden in einer nachgeschalteten Muffel oxidiert. Der Heizwert des erhaltenen Produktgases betrug 9,5 MJ/Nm³. Die Ausbeute 20 war 1.170 Nm³/h. Das Verhältnis von Sauerstoff, u. zw. die Summe von gebundenem und ungebundenem, entsprechend 1/2 O₂ zu Kohlenstoff der organischen Substanz betrug 5,4 : 1.

Beispiel 2:

25 Im Reaktor gemäß Beispiel 1 wurde über eine Verpreßschnecke ein Gemisch aus 100 kg/h eines Kunststoffabfalles der Zusammensetzung in Gew.-% (wasserfrei):

	C:	75,10
	H:	12,90
	N:	0,10
30	O:	3,95
	Cl:	4,70
	S:	0,09

einem Aschegehalt von 3,16

und einer Feuchte von 2,60 Gew.-%

35 und 100 kg/h eines getrockneten Klärschlammes der Zusammensetzung in Gew.-% (wasserfrei):

	C:	37,30
	H:	4,70
	N:	4,40
	O:	23,60
40	Cl:	0,04
	S:	0,55

einem Aschegehalt 29,41

einer Feuchte von 3,20

und einem Phosphorgehalt von 3,41 Gew.-%

45 sowie 50 kg eines Visbreaker-Vakuumrückstandes der chemischen Zusammensetzung in Gew.-% (wasserfrei):

	C:	85,14
	H:	9,23
	N:	0,70
50	O:	0,10
	Cl:	0,00
	S:	4,75
	F:	0,00

einem Aschegehalt von 0,08 Gew.-%. Vor Zumischung in der Schnecke wurde der Visbreaker-Vakuumrückstand auf 140° C erwärmt. Die Verpreßschnecke war mit einem wassergekühlten Mantel und einer wassergekühlten Welle ausgerüstet. Dem Zusatzbrenner des Reaktors wurden 180 kg/h desselben Visbreaker-Vakuumrückstandes zugeführt, der mit 470 Nm³ Sauerstoff (Reinheit > 99,9 %) verbrannt wurde. Die Brennkammertemperatur wurde durch Zufuhr von 450 kg 32 bar Dampf auf 1.600° C gehalten. Das aus dem Reaktor austretende Gas hatte eine Temperatur von 845° C und folgende Zusammensetzung in Vol.-%:

H ₂ O:	34,50
CO ₂ :	20,60
CO:	18,70
H ₂ :	24,60
HCl:	0,18
H ₂ S:	0,49
COS:	0,01
N ₂ :	0,92.

Die Gasmenge betrug 1.650 Nm³/h. Der Koksverbrauch im Reaktor betrug 63 kg/h. Der Schlackenanteil betrug 43 kg/h. Das so erhaltene Rohgas wurde den gleichen Reinigungsschritten wie im Beispiel 1 unterworfen und verbrannt. Die Abscheidegrade bzw. Reinigungsgrade waren ident zu den aus Beispiel 1 ermittelten Werten. Das gereinigte Produktgas vor der Verbrennung zeigte allerdings einen deutlich niedrigeren Heizwert als im Beispiel 1, u. zw. 8,8 MJ/Nm³ bei einer Gasmenge von 1.090 Nm³/h.

Das Verhältnis Sauerstoff, gebunden und ungebunden, zu Kohlenstoff der zu vergasenden organischen Substanzen betrug 5,5 : 1.

Beispiel 3:

Dem Reaktor wurden 232 kg/h eines Gemisches der gleichen Zusammensetzung wie im Beispiel 1 als organische Substanz zugeführt. Die Zusatzheizung wurde aber diesmal mit Erdgas und gereinigtem Produktgas, das über den Wassertauscher W₁ im Gegenstrom zum heißen Rohgas aus R₁ wiederaufgeheizt wurde, betrieben. Folgende Prozeßdaten konnten ermittelt werden, wobei 10 % des Produktgases nach Gasreinigung zurückgeführt wurden.

Erdgasverbrauch: 738 Nm³ Erdgas/t organische Substanz
Koksverbrauch: 350 kg Koks/t organische Substanz
spez. Dampfverbrauch: 1,9 t/t organische Substanz
Produktgasmenge (gereinigt): 5.000 Nm³/t organische Substanz
Heizwert: H_n 9,7 MJ/Nm³

Recyclegasmenge: 500 Nm³/t $\hat{=}$ 120 Nm³/h bei 232 kg/h organische Substanz
Recyclegastemperatur nach Wärmetausch in W₁: 650° C.

Das Verhältnis Sauerstoff, gebunden und ungebunden, zu Kohlenstoff der zu vergasenden Substanzen betrug 4,9 : 1.

Patentansprüche

- Verfahren zur thermischen Umwandlung von organischen Substanzen, insbesondere Kunststoffen, in Gase mit Kohlenmonoxid und Wasserstoff, z. B. für Synthesen, mit einem festen Bett in einem Reaktor unter Einwirkung von Sauerstoff und Wasserdampf, wobei die organischen Substanzen auf ein selbstverzehrendes Bett mit einer Temperatur über 900° C, insbesondere weißglühendes, welches im wesentlichen aus Stückgut, aus Kohlenstoff und/oder hochkondensierten Kohlenwasserstoffen, insbesondere Koks, aufgebaut ist, aufgebracht werden, wobei eine Gasmischung gemeinsam mit den gasförmigen Reaktionsprodukten durch das Bett hindurch abgezogen wird, und sowohl die organischen Substanzen als auch das Stückgut über Sperren in den Reaktor eingebracht werden und über eine zusätzliche Heizung, z. B. mit einem Brenner, die organischen Substanzen erhitzt werden, dadurch gekennzeichnet, daß die organischen Substanzen mit einem Sauerstoff, gebunden und ungebunden, entsprechend 1/2 O₂ zu Kohlenstoffverhältnis über 1 : 1, insbesondere von 2 : 1 bis 15 : 1, beträgt, mit Sauerstoff vergast werden, wobei die festen und/oder pastösen organischen Substanzen und das Stückgut über voneinander getrennte Drucksperrungen und das sauerstoffhaltige Gas mit zumindest 80 Vol.-%, insbesondere zumindest 90 Vol.-%, Sauerstoff jeweils unter Druck in den Reaktor eingebracht werden, wobei in diesem ein Druck von zumindest 5 bar, insbesondere von 25 bar bis 50 bar, aufrechterhalten wird.
- Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Temperatur des Gases beim Eintritt in die Zone der Vergasung der organischen Substanzen auf 1.500° C bis 1.650° C gehalten wird.
- Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Temperatur des Bettes beim Austritt des Gases auf zumindest 800° C, insbesondere auf 850° C bis 950° C, gehalten wird.

4. Verfahren nach Anspruch 1, 2 oder 3, dadurch gekennzeichnet, daß das Gas beim Austritt aus dem die organischen Substanzen vergasende Bett 1.000° C bis 1.100° C aufweist.
- 5 5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß das Gas mit einem Druck von 20 bar bis 50 bar aus dem Reaktor austritt.
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß das Gas nach seinem Austritt aus dem Reaktor einer Feststoffabscheidung, insbesondere einer Zyklonstaubabscheidung, unterworfen wird.
- 10 7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß das Gas nach seinem Austritt, insbesondere aus dem Feststoffabscheider, in einem Wärmetauscher, insbesondere Rohrbündelwärmetauscher, insbesondere bis 200° C, abgekühlt wird.
- 15 8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß das Gas nach seinem Austritt, insbesondere aus dem Feststoffabscheider in einem Wärmetauscher auf 400° C bis 600° C, insbesondere auf 500° C bis 600° C, abgekühlt und anschließend in einem Quenchbehälter mit Wasser auf Sättigungstemperatur gekühlt wird.
- 20 9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß das Gas mit einer Flüssigkeit, insbesondere mit Wasser, gewaschen wird.
10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß das Gas durch Absorption, insbesondere nach einer Waschung, gereinigt wird.
- 25 11. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß die aus dem die organischen Substanzen vergasenden Bett austretende Schlacke unter Atmosphärenüberdruck in ein flüssiges Kühlbett, insbesondere in ein Wasserbett, eingebracht wird.
- 30 12. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß Schlackenbildner getrennt auf das vergasende Bett aufgegeben werden.
13. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß die organischen Substanzen (9), insbesondere kontinuierlich, über eine Schneckenpresse oder eine Kolbenpumpe eingebracht werden, die als Drucksperre dient.
- 35 14. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, daß die organischen Substanzen mit einer Mischung aus partikuliertem Kunststoff, Erdölrückständen, Altöl od. dgl. im Gewichtsverhältnis 5 : 1 bis 1 : 5, insbesondere 4 : 1 bis 1 : 3, aufgebaut werden.
- 40 15. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 14, dadurch gekennzeichnet, daß die zusätzliche Heizung für die organischen Substanzen mit flüssigen bis hochviskosen Erdölrückständen mit einem Siedebeginn über 350° C betrieben wird.
- 45 16. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 15, dadurch gekennzeichnet, daß das gereinigte noch unter Atmosphärenüberdruck stehende Gas einem Synthesereaktor zugeleitet wird.
17. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 16, dadurch gekennzeichnet, daß das Gas vor seinem Eintritt in einem chemischen Reaktor oder eine Gasturbine in einem Wärmetauscher vom aus dem Reaktor mittelbar oder unmittelbar austretenden Gas erhitzt wird.

50

55

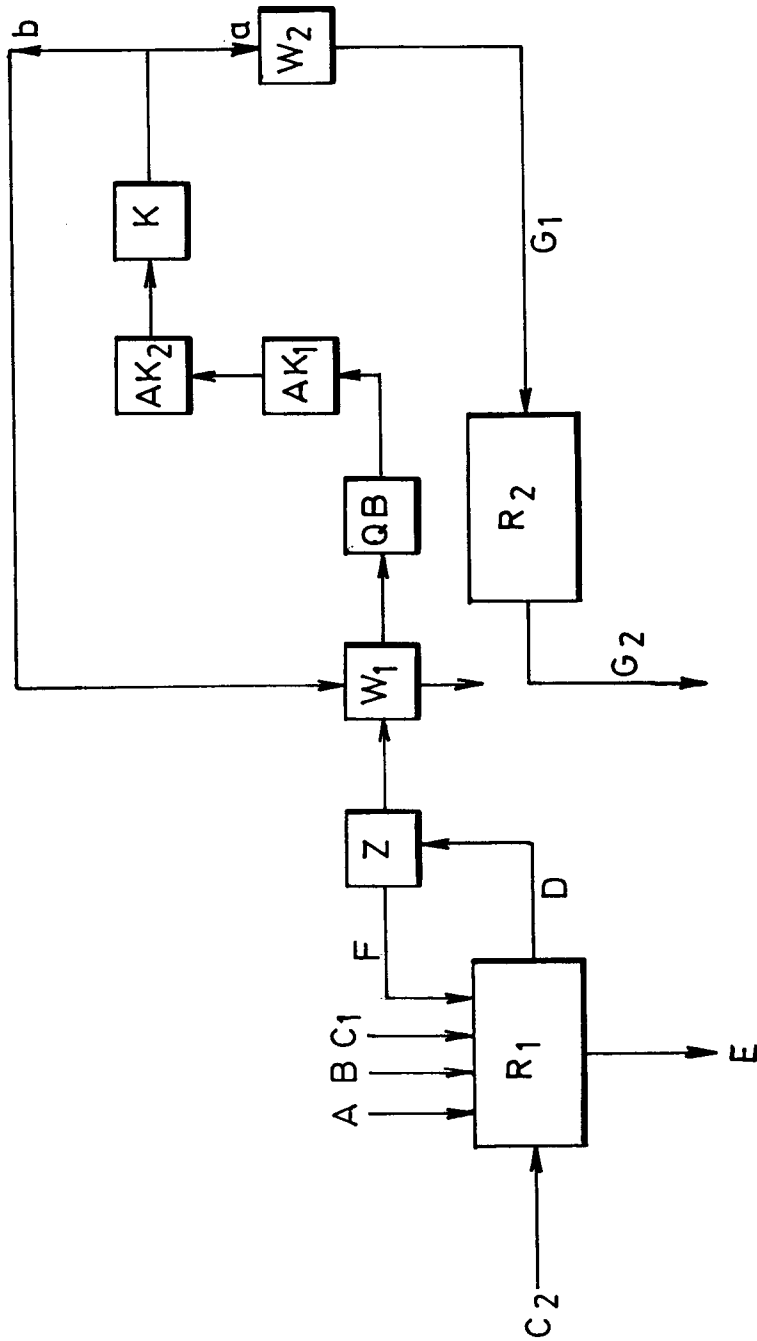
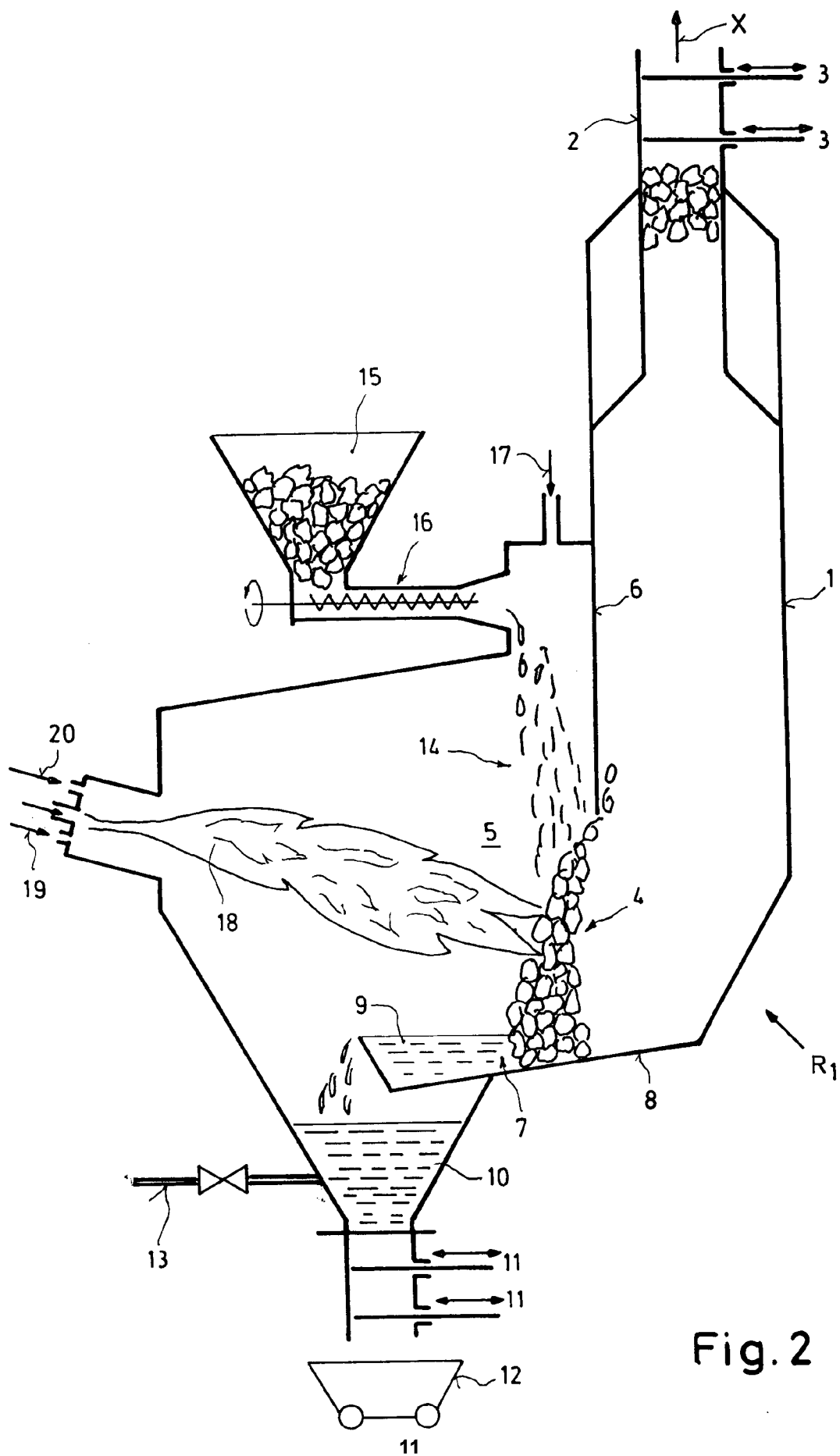


Fig.1





Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 93 89 0082

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.5)
A	AT-A-387 979 (VOEST-ALPINE) * Seite 2, Zeile 23 - Seite 5, Zeile 22 * ---	1,3,4,7, 9,11,13	C10J3/08
A	EP-A-0 277 935 (VOEST-ALPINE) * Seite 2, Zeile 37 - Seite 4, Zeile 54 * ---	1,3,4,6, 9,12,13	
A	EP-A-0 303 963 (DEUTSCHE FILTERBAU) * Seite 4, Zeile 25 - Seite 5, Zeile 3 * ---	1,2,3,4, 6,13	
A	FR-A-2 226 458 (NIPPON KOKAN K. K.) * Seite 5, Zeile 34 - Seite 8, Zeile 31 * ---	1	
A	US-A-4 153 426 (WINTRELL) * Spalte 7, Zeile 34 - Spalte 9, Zeile 51 * -----	1	
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.5)
			C10J F27B
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 23 JULI 1993	
		Prüfer WENDLING J.P.	
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche 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 & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	

EPO FORM 1503 03.82 (P0402)