



(11) **EP 1 031 623 B1**

(12) **EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT**

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des  
Hinweises auf die Patenterteilung:  
**13.06.2007 Patentblatt 2007/24**

(51) Int Cl.:  
**C10J 3/54** <sup>(2006.01)</sup> **C10G 11/18** <sup>(2006.01)</sup>

(21) Anmeldenummer: **00101992.6**

(22) Anmeldetag: **02.02.2000**

(54) **Verfahren zur katalytischen Spaltung von flüchtigen höheren Kohlenwasserstoffen**

Process for calaytic cracking of heavy volatile hydrocarbons

Procédé de craquage catalytique d'hydrocarbures volatils lourds

(84) Benannte Vertragsstaaten:  
**AT DE FR GB IT NL**

(30) Priorität: **24.02.1999 DE 19907901**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
**30.08.2000 Patentblatt 2000/35**

(73) Patentinhaber: **Envirotherm GmbH**  
**45136 Essen (DE)**

(72) Erfinder:  
• **Albrecht, Johannes Dr.**  
**61206 Wöllstadt (DE)**  
• **Gretl, Claus**  
**60594 Frankfurt am Main (DE)**  
• **Bareuther, Ernst**  
**35510 Butzbach (DE)**  
• **Sturm, Peter**  
**61184 Karben (DE)**

(74) Vertreter: **Stenger, Watzke & Ring**  
**Kaiser-Friedrich-Ring 70**  
**40547 Düsseldorf (DE)**

(56) Entgegenhaltungen:  
**EP-A- 0 634 470** **GB-A- 1 558 996**  
**US-A- 4 056 483** **US-A- 4 828 581**  
**US-A- 4 936 874**

- "Catalytic hot gas cleaning of gasification gas"  
**VALTION TEKNILLINEN TUTKIMUSKESKUS**  
**(VTT), 1997, VTT Publication 330**
- "Biomass Gasification and Pyrolysis" August  
1997 (1997-08), **M. KALTSCHMITT & A.V.**  
**BRIDGEWATER, EUROPEAN COMMISSION \***  
**Seiten 207-215 \***
- **IND. ENG. RES., Bd. 36, 1997, Seiten 5220-5226,**
- **IND. ENG. RES., Bd. 36, 1997, Seiten 3800-3808,**
- **IND. ENG. RES., Bd. 36, 1997, Seiten 5227-5239,**
- **POWDER TECHNOLOGY, Bd. 93, 1997, Seiten**  
**93-100,**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents 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).

**EP 1 031 623 B1**

## Beschreibung

**[0001]** Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur katalytischen Spaltung von bei der Vergasung von kohlenstoffhaltigen Massen, insbesondere Biomassen und Klärschlamm, in einer Wirbelschicht bei Temperaturen von 700 bis 1200°C, vorzugsweise 850 bis 950°C, und einem stöchiometrischen Luftfaktor  $\lambda$ , bezogen auf den C- und H-Gehalt der kohlenstoffhaltigen Massen, von 0,28 bis 0,60 anfallenden, im Rohgas enthaltenen flüchtigen höheren, vorzugsweise aromatischen Kohlenwasserstoffen der C<sub>6</sub>- bis C<sub>22</sub>-Bindungssysteme.

**[0002]** Das bei der Vergasung kohlenstoffhaltiger Massen, wie Bioabfällen, Müll, Klärschlamm, Kohlen und dergleichen in einer Wirbelschicht unter Sauerstoffmangel bei Temperaturen von 700 bis 1200°C entstehende Rohgas enthält bis zu 20 g/Nm<sup>3</sup> höhere, vorzugsweise aromatische Kohlenwasserstoffe der C<sub>6</sub>-bis C<sub>22</sub>-Bindungssysteme.

**[0003]** Das Rohgas muß in der Regel vor der Vergasung nachgeschalteten Weiterverwertung, beispielsweise in Drehrohröfen, Kesselanlagen für Energieerzeugung, Strommaschinen, Kolbenmaschinen oder dergleichen einer Gasreinigung unterworfen werden. Die dabei häufig auskondensierenden höheren aromatischen Kohlenwasserstoffe behindern die Gasreinigung erheblich.

**[0004]** Üblicherweise wird der Teergehalt des Rohgases durch Waschen erniedrigt. Die dabei eintretende Bildung von Aerosolen erschwert die Teerentfernung. Diesem Nachteil versucht mittels einem aus der EP-B 0 310 584 bekannten Verfahren zur Reinigung von aus einem kohlenstoffhaltigen Material durch Vergasung hergestellten Rohgas abzuweichen. Bei diesem Verfahren wird das in einer ersten Stufe erzeugten Rohgas in einer zweiten, aus einer zirkulierenden Wirbelschicht gebildeten Stufe in Gegenwart von Magnesium-Calciumcarbonat enthaltendem Material einer katalytischen Behandlung unterworfen. Dabei wird der Teergehalt im Rohgas auf weniger als 500 mg/Nm<sup>3</sup> gesenkt. Ein solch niedriger Teergehalt erlaubt in aller Regel die Reinigung des Rohgases mittels Schlauchfiltern, da die niedrigen Teergehalte an den noch vorhandenen kohlenstoffreichen Flugstaubpartikeln absorbiert sind, so daß die Partikel rieselfähig bleiben und die Schlauchfilter nicht verkleben.

**[0005]** Die D1 betrifft statt dessen ein Verfahren zur Herstellung von Synthesegas. Das aus CO und Wasserstoff bestehende Synthesegas wird in einem Vergasungsprozeß von Festbrennstoffen bei einem Druck von ungefähr 5 bar bis 150 bar durch Behandlung mit Sauerstoff und Wasserdampf bei 350°C bis 700°C gewonnen. Das so gewonnene Rohgas wird in einem nachfolgenden Reaktor bei einer Temperatur zwischen 800°C und 1.400°C unter Zugabe eines Staubbrennstoffes oder von flüssigen Kohlenwasserstoffen und Sauerstoff in der Anwesenheit von Katalysatoren in einer Wirbelschicht nachbehandelt, um höhere Kohlenwasserstoffe zu entfernen. Als für die Wirbelschicht geeignete Katalysatoren werden Nickel, Cobalt oder Chromoxide und/oder Sulfide

offenbart. Die Wirbelschicht enthält darüber hinaus Oxide, Spinelle oder Silikate des Aluminiums und/oder Magnesiums.

**[0006]** Die Lösung dieser Aufgabe ergibt sich aus dem Verfahren mit den Merkmalen des Patentanspruches 1.

**[0007]** Die Merkmale der Ansprüche 2 bis 7 stellen Ausgestaltungen der Merkmale des Anspruchs 1 dar.

**[0008]** Es ist die Aufgabe der vorliegenden Erfindung, ein verbessertes Verfahren zur weitgehenden Entfernung der in den durch die Vergasung von kohlenstoffhaltigen Massen in einer Wirbelschicht erzeugten Rohgas enthaltenen höheren, vorzugsweise aromatischen Kohlenwasserstoffen der C<sub>6</sub>- bis C<sub>22</sub>-Bindungssysteme bereitzustellen.

**[0009]** Die das Wirbelbett bildenden Partikel bestehen aus wenigstens einem der Stoffe, ausgewählt aus Oxiden, Hydroxiden und Carbonaten des Calciums, Aluminiums, Siliciums, Nickels, Magnesiums, Titans, Eisens, Cobalts und Molybdäns und sind bezogen auf den Gehalt an Kohlenwasserstoffen im Rohgas, in stöchiometrischem Überschuß eingesetzt. Durch diese Maßnahme wird eine beachtliche Senkung des Gehalts an höheren aromatischen Kohlenstoffen, insbesondere der C<sub>6</sub>- bis C<sub>22</sub>-Bindungssysteme auf Gehalte < 500 mg/Nm<sup>3</sup> erreicht. Durch die das Wirbelbett bildenden Stoffe wird während der Vergasung der kohlenstoffhaltigen Massen eine "in-situ"-Spaltung, d. h. eine Spaltung der höheren aromatischen Kohlenwasserstoffe bereits während der Vergasung der kohlenstoffhaltigen Massen erreicht.

**[0010]** Eine besondere Ausbildung des erfindungsgemäßen Verfahrens ist darin zu sehen, daß das die Wirbelschicht verlassende Rohgas nach einer Vorentstaubung, d. h. nach dem Abscheiden der aus dem Wirbelbett stammenden Flugstaubpartikel, einer katalytischen Nachbehandlung unterworfen wird, bei der die Restgehalte an höheren Kohlenwasserstoffen nahezu vollständig gespalten werden.

**[0011]** Zweckmäßigerweise wird das die Wirbelschicht verlassende und vorentstaubte Rohgas über Wabenkatalysatoren oder Schüttgutkatalysatoren geleitet. Dabei werden die noch vorhandenen höheren Kohlenwasserstoffe bei den dort vorherrschenden Vergasungstemperaturen katalytisch in bei Umgebungstemperaturen nicht kondensierbare Gaskomponenten gespalten. Auf derartige Katalysatoren kann jedoch verzichtet werden, wenn bis zu 15 % der die Wirbelschicht bildenden Partikel aus einem üblichen Cobalt/Molybdän- und/oder Nickel-Katalysator bestehen.

**[0012]** Eventuell vorhandener oder sich am Katalysator bildender Ruß wird durch gezielte Sauerstoff- und/oder Dampfzugabe vor dem Katalysator vermieden. Darüber hinaus besitzt das Rohgas am Eintritt in den Katalysator eine so hohe Flugstaubkonzentration, daß dadurch ein Reinigungseffekt eintritt.

**[0013]** Die Erfindung ist nachstehend anhand eines in der Zeichnung (Fig. 1) dargestellten Fließbilds und eines Ausführungsbeispiels näher erläutert. In Fig. 2 ist der Einfluß unterschiedlicher Stoffe der das Wirbelbett bilden-

den Partikel auf die Teerreduktion im Rohgas als Säulendiagramm wiedergegeben.

**[0014]** Die Anlage zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens besteht aus einer zirkulierenden Wirbelschichteinrichtung mit vertikalem Reaktor (1), dem über Leitung (3) ein Gemisch aus 100 kg Aluminiumoxid und 600 kg Rohbauxit mit einer mittleren Korngröße  $d_{50}$  von 1,5 mm zur Ausbildung des Wirbelbetts zugeführt wird. Über Leitung (4) wird dem Reaktor (1) 300 kg Holz aufgegeben, das bei einer Temperatur von 910°C und einem stöchiometrischen Luftfaktor von  $\lambda = 0,39$  und einer Gasgeschwindigkeit von 3,0 m/sec vergast wird. Die Luft wird über Leitung (5) in den Reaktor (1) eingeleitet. Die Rückstände aus der Vergasung werden aus dem Reaktor (1) über Leitung (7) entfernt. Das durch die Vergasung gebildete, aus dem Reaktor in einer Menge von 800 m<sup>3</sup>/Stunde austretende Rohgas enthält noch 0,329 g/Nm<sup>3</sup> Kohlenwasserstoffe, die zu 0,012 g/Nm<sup>3</sup> aus Naphthalin und zu 0,285 g/Nm<sup>3</sup> aus BTX-Aromaten bestehen.

**[0015]** Das Naphthalin ist in den flüchtigen höheren aromatischen Kohlenwasserstoffen dominierend vorhanden und kann als Leitgröße für die Spaltung der Kohlenwasserstoffe angesehen werden, d. h., wenn es gelingt, den Naphthalin Gehalt auf < 50 mg/Nm<sup>3</sup> zu senken, ist davon auszugehen, daß das Rohgas hinsichtlich des Gehalts an Kohlenwasserstoffen so rein ist, daß es für die Weiterverwertung in Kesselanlagen, Gasturbinen, Gasmotoren oder dergleichen problemlos geeignet ist.

**[0016]** Das Rohgas wird unmittelbar in dem dem Wirbelschichtreaktor (1) nachgeschalteten Rückführzyklon (2) von den das Wirbelbett bildenden Partikeln vorentstaubt und die abgeschiedenen Partikel dem Wirbelschichtreaktor (1) über Leitung (11) wieder zugeführt. Für den Fall, daß nahezu vollkommene Freiheit von flüchtigen höheren aromatischen Kohlenwasserstoffen im Rohgas verlangt wird, wird das Rohgas über einen im Tauchrohr (9) des Rückführzyklons (2) angeordneten Wabenkatalysator (10) geleitet. Das den Wabenkatalysator (10) über Leitung (8) verlassende Rohgas ist nahezu mit < 0,05 g/Nm<sup>3</sup> frei von höheren aromatischen Kohlenwasserstoffen und kann somit der weiteren Gasreinigung ohne Einsatz besonderer Abscheiderstufen zugeführt werden. Das entstaubte Rohgas wird einer Kesselanlage (12) mit Wärmeaustauscher aufgegeben und verläßt diese über Leitung (16). Das Rohgas wird in einem nachgeschalteten Schlauchfilter (13) gereinigt und dann über Leitung (15) einer thermischen Verwertung zugeführt. Aus dem aus dem Rückführzyklon (2) austretenden Rohgas werden die noch darin enthaltenen Flugasche- und Abriebteilchen der das Wirbelbett bildenden Partikel entfernt, über Leitung (17) ausgetragen, agglomeriert und in den Wirbelschichtreaktor zurückgeleitet.

**[0017]** Das in Fig. 2 dargestellte Säulendiagramm zeigt die Wirkung unterschiedlicher das Wirbelbett bildenden Stoffe mit einer Körnung von 0,03 bis 3 mm auf im Rohgas enthaltene höhere Kohlenwasserstoffe. Der

Wert von 100 % entspricht dabei einem Gehalt an Kohlenwasserstoffen von 3 bis 20 g/Nm<sup>3</sup>.

## 5 Patentansprüche

1. Verfahren zur katalytischen Spaltung von bei der Vergasung von kohlenstoffhaltigen Massen, insbesondere Biomassen und Klärschlamm, in einer Wirbelschicht bei Temperaturen von 700 bis 1200°C, vorzugsweise 850 bis 950°C und einem stöchiometrischen Luftfaktor  $\lambda$ , bezogen auf den C- und H-Gehalt der kohlenstoffhaltigen Massen, von 0,28 bis 0,60 anfallenden im Rohgas enthaltenen flüchtigen, höheren, vorzugsweise aromatischen Kohlenwasserstoffen der C<sub>6</sub>- bis C<sub>22</sub>-Bindungssysteme, **dadurch gekennzeichnet, daß** die katalytische Spaltung bereits während der Vergasung stattfindet und die das Wirbelschicht bildenden Partikel aus wenigstens einem der Stoffe, ausgewählt aus Oxiden, Hydroxiden und Carbonaten des Calciums, Aluminiums, Siliciums, Nickels, Magnesiums, Titans, Eisens, Cobalts und Molybdäns bestehen und, bezogen auf den Gehalt an Kohlenwasserstoffen im Rohgas, im stöchiometrischen Überschuß eingesetzt sind, wobei bis zu 15 % der die Wirbelschicht bildenden Partikel aus einem herkömmlichen Cobalt/Molybdän-Katalysator und/oder einem Nickel-Katalysator mit einer mittleren Korngröße  $d_{50}$  von 0,5 bis 3,0 mm bestehen.
2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, daß** die das Wirbelbett bildenden Partikel aus wenigstens einem der Stoffe, ausgewählt aus Sand, Dolomit, Zeolith, Tonerde, Laterit und nickelhaltigen Materialien bestehen.
3. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 und 2, **dadurch gekennzeichnet, daß** die mittlere Korngröße  $d_{50}$  der das Wirbelbett bildenden Partikel 0,03 bis 3,0 mm beträgt.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet, daß** die Gasgeschwindigkeit 1,0 bis 7,0 m/sec beträgt.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet, daß** die Gasverweilzeit 2,0 bis 15,0 sec beträgt.
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet, daß** das Rohgas in einem dem Wirbelschichtreaktor nachgeschalteten Rückführzyklon vorentstaubt wird, wobei die darin enthaltenen Flugasche- und Abriebteilchen der die Wirbelschicht bildenden Partikel abgetrennt und in die Wirbelschicht zurückgeführt werden.

7. Verfahren nach Anspruch 6, **dadurch gekennzeichnet, daß** die Flugasche- und Abriebteilchen nach der Abtrennung agglomeriert werden.
8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet, daß** das die Wirbelschicht verlassende anschließend vorentstaubte Rohgas einer katalytischen Nachbehandlung unterzogen wird.
9. Verfahren nach Anspruch 8, **dadurch gekennzeichnet, daß** das Rohgas über einen Wabenkatalysator strömt.
10. Verfahren nach Anspruch 8, **dadurch gekennzeichnet, daß** das Rohgas über einen Schüttgutkatalysator strömt.

#### Claims

1. Method for the catalytic cracking of volatile, higher, preferably aromatic hydrocarbons of the C<sub>6</sub> to C<sub>22</sub> bond system which are contained in raw gas and occur in the gasification of carbon-containing masses, in particular biomasses and sewage sludge, in a fluidised bed at temperatures from 700 to 1200°C, preferably 850 to 950°C, and a stoichiometric air factor  $\lambda$ , related to the C and H content of the carbon-containing masses, from 0.28 to 0.60, **characterised in that** the catalytic cracking takes place during the gasification and the particles which form the fluidised bed consist of at least one of the substances selected from oxides, hydroxides and carbonates of calcium, aluminium, silicon, nickel, magnesium, titanium, iron, cobalt and molybdenum and are used in a stoichiometric excess, related to the content of hydrocarbons in the raw gas, wherein up to 15% of the particles which form the fluidised bed consist of a conventional cobalt-molybdenum catalyst and/or a nickel catalyst with an average grain size d<sub>50</sub> of 0.5 to 3.0 mm.
2. Method according to Claim 1, **characterised in that** the particles which form the fluidised bed consist of at least one of the substances selected from sand, dolomite, zeolite, alumina, laterite and nickel-containing materials.
3. Method according to either of Claims 1 and 2, **characterised in that** the average grain size d<sub>50</sub> of the particles which form the fluidised bed is 0.03 to 3.0 mm.
4. Method according to any one of Claims 1 to 3, **characterised in that** the gas speed is 1.0 to 7.0 m/sec.
5. Method according to any one of Claims 1 to 4, **characterised in that** the gas dwell time is 2.0 to 15.0

sec.

6. Method according to any one of Claims 1 to 5, **characterised in that** the raw gas is pre-dedusted in a recycling cyclone which is disposed downstream of the fluidised bed reactor, wherein the fly-ash and abrasion particles contained therein of the particles which form the fluidised bed are separated and returned to the fluidised bed.
7. Method according to Claim 6, **characterised in that** the fly-ash and abrasion particles are agglomerated following separation.
8. Method according to any one of Claims 1 to 5, **characterised in that** the subsequently pre-dedusted raw gas leaving the fluidised bed is subjected to a catalytic aftertreatment.
9. Method according to Claim 8, **characterised in that** the raw gas flows via a honeycomb catalyst.
10. Method according to Claim 8, **characterised in that** the raw gas flows via a particulate catalyst.

#### Revendications

1. Procédé de craquage catalytique d'hydrocarbures lourds volatils, de préférence aromatiques, des systèmes de liaisons C<sub>6</sub> à C<sub>22</sub> contenus dans le gaz brut résultant de la gazéification de masses carbonées, en particulier de biomasses et de boues résiduelles, dans un lit fluidisé à des températures allant de 700 à 1200°C, de préférence de 850 à 950°C, et à un coefficient d'air stoechiométrique  $\lambda$  de 0,28 à 0,60, ramené à la teneur en C et H des masses carbonées, **caractérisé en ce que** le craquage catalytique a lieu dès la gazéification et **en ce que** les particules qui forment le lit fluidisé se composent d'au moins une substance qui est choisie parmi des oxydes, des hydroxydes et des carbonates de calcium, aluminium, silicium, nickel, magnésium, titane, fer, cobalt et molybdène et qui est utilisée en excès stoechiométrique, ramené à la teneur en hydrocarbures du gaz brut, les particules qui forment le lit fluidisé étant constituées jusqu'à concurrence de 15% d'un catalyseur au cobalt/molybdène classique et/ou d'un catalyseur au nickel dont la granulométrie moyenne d<sub>50</sub> se situe dans la plage de 0,5 à 3,0 mm.
2. Procédé selon la revendication 1, **caractérisé en ce que** les particules qui forment le lit fluidisé sont constituées d'au moins une substance choisie parmi le sable, la dolomite, la zéolithe, l'argile, la latérite et des matériaux contenant du nickel.
3. Procédé selon l'une des revendications 1 et 2, **ca-**

**caractérisé en ce que** la granulométrie moyenne  $d_{50}$  des particules qui forment le lit fluidisé se situe dans la plage de 0,03 à 3,0 mm.

4. Procédé selon l'une des revendications 1 à 3, **caractérisé en ce que** la vitesse du gaz se situe dans la plage de 1,0 à 7,0 m/s. 5
5. Procédé selon l'une des revendications 1 à 4, **caractérisé en ce que** le temps de séjour du gaz se situe dans la plage de 2,0 à 15,0 secondes. 10
6. Procédé selon l'une des revendications 1 à 5, **caractérisé en ce que** le gaz brut est soumis à un dépoussiérage préalable dans un cyclone de recyclage disposé en amont du réacteur à lit fluidisé, les cendres volantes et les particules d'abrasion qu'il contient étant séparées des particules qui forment le lit fluidisé et renvoyées dans le lit fluidisé. 15  
20
7. Procédé selon la revendication 6, **caractérisé en ce que** les cendres volantes et les particules d'abrasion sont agglomérées après la séparation.
8. Procédé selon l'une des revendications 1 à 5, **caractérisé en ce que** le gaz brut préalablement dépoussiéré qui sort ensuite du lit fluidisé est soumis à un retraitement catalytique. 25
9. Procédé selon la revendication 8, **caractérisé en ce que** le gaz brut s'écoule dans un catalyseur en nid d'abeilles. 30
10. Procédé selon la revendication 8, **caractérisé en ce que** le gaz brut s'écoule dans un catalyseur en vrac. 35

40

45

50

55

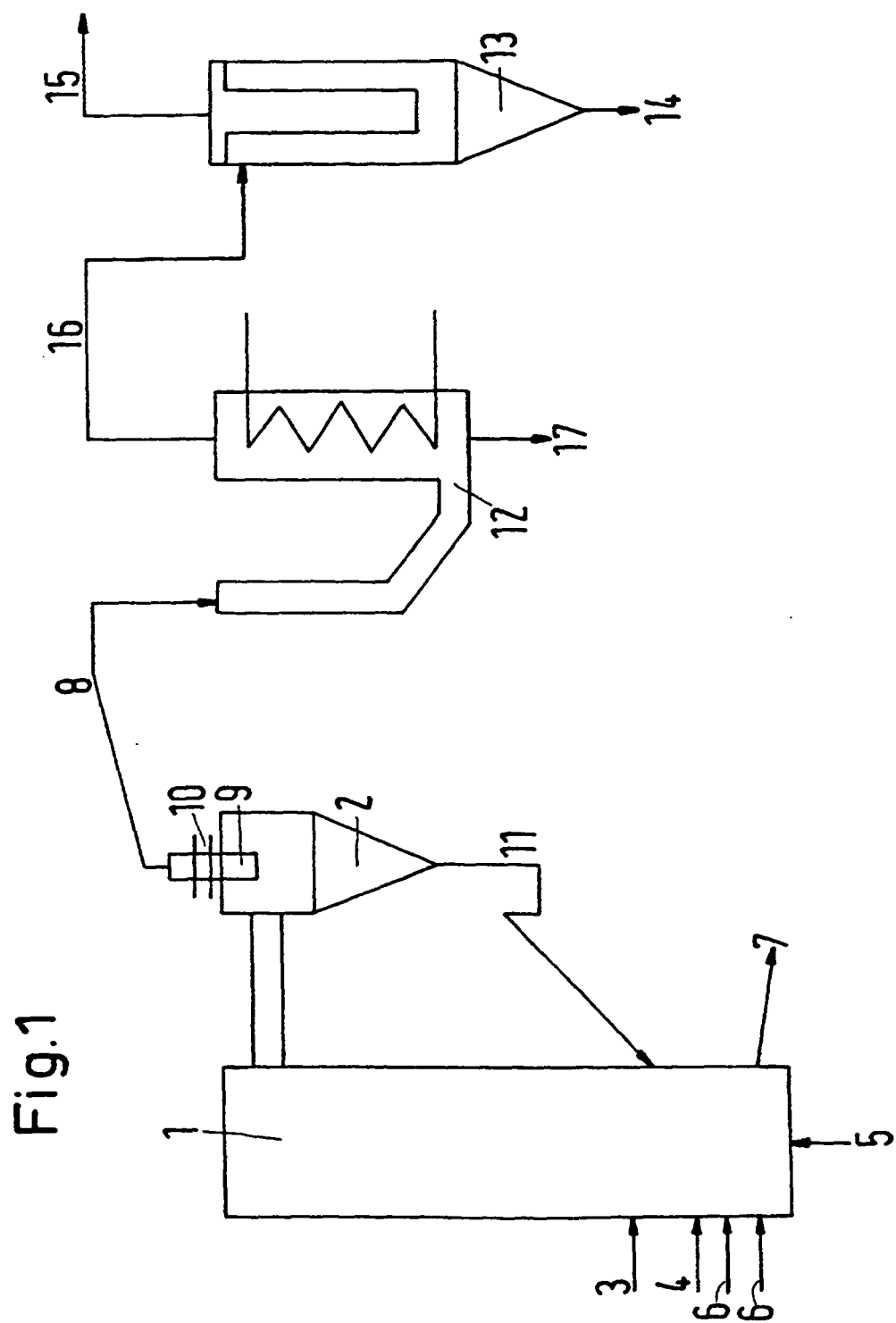
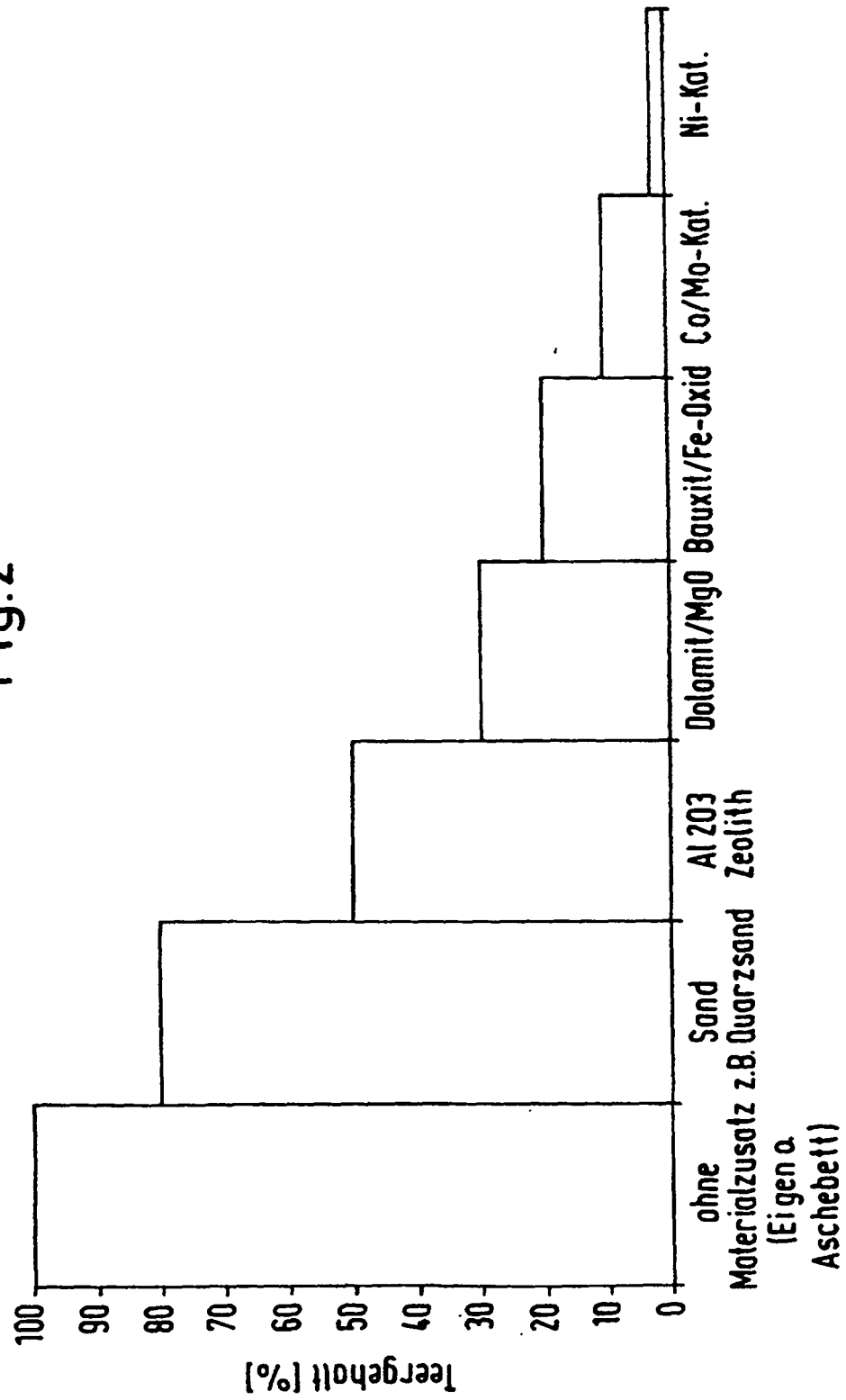


Fig.1

Fig.2



**IN DER BESCHREIBUNG AUFGEFÜHRTE DOKUMENTE**

*Diese Liste der vom Anmelder aufgeführten Dokumente wurde ausschließlich zur Information des Lesers aufgenommen und ist nicht Bestandteil des europäischen Patentdokumentes. Sie wurde mit größter Sorgfalt zusammengestellt; das EPA übernimmt jedoch keinerlei Haftung für etwaige Fehler oder Auslassungen.*

**In der Beschreibung aufgeführte Patentdokumente**

- EP 0310584 B [0004]