

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 1 520 900 A1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:

06.04.2005 Patentblatt 2005/14

(51) Int Cl.7: **C10G 1/00**, C10J 3/66

(21) Anmeldenummer: **04018777.5**

(22) Anmeldetag: **07.08.2004**

(84) Benannte Vertragsstaaten:

**AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR
HU IE IT LI LU MC NL PL PT RO SE SI SK TR**

Benannte Erstreckungsstaaten:

AL HR LT LV MK

(30) Priorität: **01.10.2003 DE 10345672**

(71) Anmelder: **Forschungszentrum Karlsruhe GmbH
76133 Karlsruhe (DE)**

(72) Erfinder:

- **Henrich, Edmund Dr.
76706 Liedolsheim (DE)**
- **Dinjus, Eckhard Prof.Dr.
76774 Leimersheim (DE)**
- **Meier, Dietrich
21033 Hamburg (DE)**

(54) **Verfahren zur Vergasung von Pyrolysekondensaten**

(57) Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, die Einspeisung von Pyrolysekondensaten (Bioöl) und Sauerstoff in einen Vergaser sicher zu gestalten. Dies wird erreicht, indem die Pyrolysekondensate in eine organische und eine wässrige Phase getrennt werden und die

beiden Phasen zusammen mit unterstöchiometrischem Sauerstoff in den Vergaser eingespeist werden, wobei jedoch zumindest die organische Phase kontinuierlich und ohne Unterbrechung dem Vergaser zugeführt wird.

EP 1 520 900 A1

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Vergasung von Pyrolysekondensaten gemäß dem ersten Patentanspruch.

[0002] Als Energieträger ist aus Umweltschutzgründen seit einiger Zeit Biomasse, also Abfall aus der Land- und Forstwirtschaft, insbesondere Holzabfall, von besonderem Interesse. Da aus technischer Sicht flüssige und gasförmige Energieträger bevorzugt werden, gibt es eine Reihe von Versuchen, die feste, umständlich zu handhabende Biomasse in solche Energieträger zu konvertieren.

[0003] Dabei ist die Pyrolyse ein gut geeigneter Weg. Vor allem Holzabfälle, aber auch andere trockene Lignocellulose-Abfälle, lassen sich durch Schnellpyrolyse, bei der die Abfälle für wenige Sekunden auf hohe Temperaturen erhitzt werden, effektiv in ein sogenanntes Bioöl konvertieren.

[0004] Leider hat das so gewonnene Bioöl einige entscheidende Nachteile. Es ist vor allem nicht stabil und lagerfähig. Vielmehr neigt es nach mehr oder weniger langer Zeit zur Entmischung, wobei sich eine wässrige und eine organische Phase bilden. Die wässrige Phase kann mehr oder weniger große Mengen wasserlöslicher organischer Verbindungen enthalten, insbesondere Essigsäure, Alkohole und andere Kohlenwasserstoffe mit Sauerstoff oder weiteren Heteroatomen.

[0005] Das Bioöl kann in einem Vergaser, insbesondere in einem Flugstrom-Druckvergaser umgesetzt werden, um einen höherwertigen Energieträger zu erhalten. Hierbei wird das Bioöl im Flugstromvergaser mit reinem Sauerstoff in unterstöchiometrischem Verhältnis umgesetzt.

[0006] Es hat sich jedoch gezeigt, dass bei der Einspeisung des Bioöls in den Flugstromvergaser gravierende Sicherheitsprobleme auftauchen können. Diese Sicherheitsprobleme hängen mit der erwähnten Neigung des Bioöls zur Entmischung zusammen. Da das Bioöl zur Vergasung in einem Tank bevorratet werden muss, besteht die Gefahr, dass aus dem Tank für kürzere oder längere Zeit ausschließlich die wässrige Phase des Bioöls entnommen wird. Die Gefahr besteht insbesondere dann, wenn der Tankinhalt nicht kontinuierlich und nicht ausreichend effizient durchmischt werden kann. Wegen der kurzen Verweilzeit des Bioöls im Flugstromvergaser - typischerweise einige Sekunden - tritt dabei ein Betriebszustand ein, in dem der Sauerstoff ausschließlich mit der wässrigen Phase in Berührung kommt.

[0007] An sich braucht sich dabei nicht unbedingt ein gefährlicher Betriebszustand einzustellen. Enthält die wässrige Phase eine ausreichend hohe Menge an brennbaren organischen Verbindungen, besteht keine Gefahr. Äußerst gefährlich ist es jedoch, wenn die wässrige Phase einen niedrigen Heizwert aufweist, somit im Wesentlichen nur aus Wasser besteht und kaum brennbare Verbindungen in gelöster Form enthält. Dann stellt

sich im Flugstromvergaser für einige Zeit ein Sauerstoffüberschuss ein, der in Folge der Vermischung zuvor erzeugtem Synthesegas zur Explosion führen kann. Da die Zusammensetzung des Bioöls und damit die Zusammensetzung der wässrigen Phase je nach der Art der Ausgangs-Biomasse variiert, lässt sich nicht zuverlässig vorhersagen, ob die erwähnte Gefahr besteht. Hinzu kommt, dass die Zusammensetzungen der organischen und der wässrigen Phase je nach Art der Lagerung bei ein und demselben Bioöl unterschiedlich sein können, etwa weil sich niedrig siedende Bestandteile verflüchtigt haben.

[0008] Der Erfindung liegt somit die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Vergasung von Pyrolysekondensaten anzugeben, bei dem der Flugstromvergaser sicher betrieben werden kann. In den weiteren Ansprüchen werden bevorzugte Ausgestaltungen des Verfahrens angegeben.

[0009] Der Grundgedanke der Erfindung besteht darin, die Entmischung des Bioöls vorwegzunehmen, um auf diese Weise einen sicheren Betrieb des Flugstromvergaser zu gewährleisten, und zwar soll das Bioöl in eine wässrige und eine organische Phase getrennt werden. Die organische Phase enthält in jedem Fall einen ausreichend hohen Brennwert, um gefährliche Betriebszustände im Flugstromvergaser zu vermeiden; sie wird daher kontinuierlich und ohne Unterbrechung dem Flugstromvergaser zugeführt. Die wässrige Phase wird separat in den Flugstromvergaser eingespeist, wobei es unerheblich ist, ob die Einspeisung kontinuierlich oder diskontinuierlich - etwa in Intervallen - erfolgt. Auf diese Weise kann es nicht zu einer überstöchiometrischen Konzentration des Sauerstoffs im Vergaser kommen. Die Einspeisung kann in zwei verschiedenen Einspeisedüsen, aber auch in einer gemeinsamen Einspeisedüse erfolgen.

[0010] Die Trennung des Bioöls in die zwei Phasen wird vorzugsweise in der Weise durchgeführt, dass die organische Phase allenfalls einen geringen Wassergehalt, auf jeden Fall einen Wassergehalt unter 25, besser unter 20 Gew.-% aufweist. Der Wassergehalt der wässrigen Phase beträgt demgegenüber vorzugsweise mindestens 50 Gew.-%. Die beiden Phasen können unter diesen Bedingungen längere Zeit gelagert werden und neigen nicht mehr zu einer erneuten Phasentrennung.

[0011] Die Trennung des Bioöls in die zwei Phasen erfolgt vorzugsweise durch fraktionierte Kondensation während der Erzeugung des Bioöls in der Schnellpyrolyse. Vorzugsweise wird die Schnellpyrolyse mit Lignocellulose durchgeführt, wobei die Lignocellulose mit Sand oder einem anderen geeigneten Wärmeträger, der eine Temperatur von 500°C bis 600°C aufweist, für die Dauer von 1 bis 10 Sekunden in Kontakt gebracht wird. Das gebildete Bioöl wird der erwähnten fraktionierten Kondensation unterworfen, so dass die beschriebenen beiden Phasen entstehen. Alternativ könnte Bioöl durch längere Lagerung und Dekantieren in zwei Phasen aufgetrennt werden.

[0012] Aus Vorversuchen ergibt sich, dass sich das Bioöl unter den erwähnten Randbedingungen in eine organische Rohholzteer-Phase und eine wässrige Rohholzessig-Phase auftrennt. Diese Phasentrennung kann in einer technischen Anlage leicht durch eine fraktionierte Kondensation erreicht werden. Die Untersuchung der Phasen ergab für die organische Phase einen Feststoffgehalt zwischen 26 und 29 Gew.-%, eine Dichte von 1250 bis 1290 kg/m³, eine Viskosität bei Zimmertemperatur von ca. 5 Pas und einen Heizwert von 20,8 bis 21,5 MJ/kg. Die entsprechenden Werte für die wässrige Phase sind: Feststoff 29 Gew.-%, Dichte ca. 1200 kg/m³, Viskosität bei Zimmertemperatur ca. 1 Pas und einen Heizwert von lediglich 9 MJ/kg.

[0013] Sowohl die organische als auch die wässrige Phase erweisen sich als langzeitstabil, so dass gegen eine längere, getrennte Lagerung keine Sicherheitsbedenken bestehen. Beide Phasen können mit oder ohne Zusatz von 3 Gew.-% Strohasche bei Zimmertemperatur über einen Zeitraum von 15 Monaten beispielsweise in unter Luft verschlossenen Gasflaschen gelagert werden, ohne dass eine nennenswerte Entmischung eintritt. Zusammensetzung, Dichte, Heizwert und Viskosität bleiben über die Lagerzeit hinweg praktisch gleich.

[0014] Bei Bedarf kann einer oder beiden Phasen vor der Einspeisung in den Vergaser pulverförmiger Pyrolysekoks und/oder ein Schlackepelzbildner zugemischt werden. Der Pyrolysekoks stabilisiert den Betrieb des Vergasers wegen des zusätzlichen Brennstoffes, während durch den Schlackepelzbildner der Innenraum des Vergasers gegen die korrosiven und aggressiven Bedingungen geschützt wird.

durch eine fraktionierte Kondensation in die organische und die wässrige Phase getrennt wird.

3. Verfahren nach Anspruch 1, bei dem einer der beiden Phasen ein pulverförmiger Pyrolysekoks und/oder ein Schlackepelzbildner zugemischt wird.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Vergasung von Pyrolysekondensaten mit den Schritten:

- die Pyrolysekondensate werden in eine flüssige organische und eine flüssige wässrige Phase getrennt,
- die organische und die wässrige Phase werden getrennt oder gemeinsam zusammen mit unterstöchiometrischem Sauerstoff in einen Vergaser eingespeist, wobei jedoch
- zumindest die organische Phase kontinuierlich und ohne Unterbrechung dem Vergaser zugeführt wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, bei dem die Pyrolysekondensate durch eine Schnellpyrolyse von Lignocellulose erzeugt werden, wobei

- die Lignocellulose für 1 bis 10 Sekunden mit einem Wärmeträger einer Temperatur von 500°C bis 600°C in Kontakt gebracht und
- das dabei entstehende Pyrolysekondensat



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 04 01 8777

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.7)
A	GB 2 109 400 A (FOSTER WHEELER POWER PROD) 2. Juni 1983 (1983-06-02) * Ansprüche 1,2,5 *	1-3	C10G1/00 C10J3/66
A	WO 03/033624 A (DINJUS ECKHARD ; HENRICH EDMUND (DE); MEIER DIETRICH (DE); KARLSRUHE F) 24. April 2003 (2003-04-24) * Anspruch 1; Abbildung 1 *	1-3	
A	EP 0 523 815 A (JOHN BROWN DEUTSCHE ENGINEERING ; VEB A OEL TECHNOLOGIE GMBH (DE)) 20. Januar 1993 (1993-01-20) * Anspruch 1; Abbildung 1 *	1-3	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.7)
			C10G C10J C01B
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort Den Haag		Abschlußdatum der Recherche 30. November 2004	
		Prüfer Deurinck, P	
KATEGORIE DER GENANNTE DOKUMENTE		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 anderen Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mchtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur			

1
EPO FORM 1503 03 82 (P04C03)

**ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT
 ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 04 01 8777

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentdokumente angegeben.

Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am
 Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

30-11-2004

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
GB 2109400	A	02-06-1983	KEINE

WO 03033624	A	24-04-2003	DE 10151054 A1 30-04-2003
			WO 03033624 A1 24-04-2003
			EP 1436367 A1 14-07-2004

EP 0523815	A	20-01-1993	DE 4123406 A1 21-01-1993
			AU 2344492 A 23-02-1993
			CA 2113636 A1 04-02-1993
			DE 59207017 D1 02-10-1996
			WO 9302162 A1 04-02-1993
			EP 0523815 A1 20-01-1993
			EP 0600923 A1 15-06-1994
			FI 940184 A 11-03-1994
			JP 7502766 T 23-03-1995
			JP 3203580 B2 27-08-2001
			US 6251148 B1 26-06-2001

EPO FORM P0461

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82