

(19)



(11)

**EP 1 520 900 B1**

(12)

**EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT**

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des  
Hinweises auf die Patenterteilung:  
**16.05.2007 Patentblatt 2007/20**

(51) Int Cl.:  
**C10G 1/00 (2006.01) C10J 3/66 (2006.01)**

(21) Anmeldenummer: **04018777.5**

(22) Anmeldetag: **07.08.2004**

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

A method of gasifying liquid pyrolysis products

Méthode de gazéification de produits liquides de pyrolyse

(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**

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

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
**06.04.2005 Patentblatt 2005/14**

(73) Patentinhaber: **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)**

(56) Entgegenhaltungen:  
**EP-A- 0 523 815 WO-A-03/033624**  
**GB-A- 2 109 400**

**EP 1 520 900 B1**

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).

## 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]** Die Patentschrift GB 2 109 400 offenbart ein Verfahren zur Behandlung von Biomasse, bei dem die Biomasse einer Schnellpyrolyse unterworfen wird wobei sich Bioöl und Pyrolysekoks bilden und bei dem das Bioöl in einem Flugstromvergaser umgesetzt wird.

**[0007]** 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.

**[0008]** 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.

**[0009]** 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.

**[0010]** Der Grundgedanke der Erfindung besteht darin, die Entmischung des Bioöls vorwegzunehmen, um auf diese Weise einen sicheren Betrieb des Flugstromvergasers 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.

**[0011]** 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.

**[0012]** 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.

**[0013]** Aus Vorversuchen ergibt sich, dass sich das Bioöl unter den erwähnten Randbedingungen in eine organische Rohholztee-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/m<sup>3</sup>, 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/m<sup>3</sup>, Viskosität bei Zimmertemperatur ca. 1 Pas und einen Heizwert von lediglich 9 MJ/kg.

**[0014]** 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.

**[0015]** 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.

## 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 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.

## Claims

1. Method for gasification of pyrolysis condensates having the steps:

- the pyrolysis condensates are separated into a liquid organic and a liquid aqueous phase,
- the organic and the aqueous phase are separately or jointly fed together with sub-stoichiometric oxygen into a gasifier, however
- at least the organic phase being supplied continuously and without interruption to the gasifier.

2. Method according to claim 1, in which the pyrolysis condensates are produced by a rapid pyrolysis of lignocellulose,

- the lignocellulose being brought into contact for 1 to 10 seconds with a heat transfer medium having a temperature of 500°C to 600°C and
- the thereby produced pyrolysis condensate being separated into the organic and the aqueous phase by a fractionated condensation.

3. Method according to claim 2, in which a pulverulent pyrolysis coke and/or a slag skin former is mixed with one of the two phases.

## Revendications

1. Procédé de gazéification de produits liquides de pyrolyse comprenant les étapes suivantes :

- on sépare les produits liquides de pyrolyse en une phase organique liquide et une phase aqueuse liquide,
- on amène la phase organique et la phase aqueuse séparément ou conjointement, avec de l'oxygène sous-stoechiométrique, dans un gazéificateur, et toutefois
- on amène au moins la phase organique en continu et sans interruption au gazéificateur.

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que les produits liquides de pyrolyse sont produits par

une pyrolyse rapide de lignocellulose, et

- on amène la lignocellulose en contact pendant 1 à 10 secondes avec un vecteur thermique à une température de 500°C à 600°C, et
- on sépare le produit liquide de pyrolyse ainsi formé, par une condensation fractionnée en phase organique et phase aqueuse.

5

3. Procédé selon la revendication 1,

10

**caractérisé en ce qu'**

on mélange à une des deux phases, du coke de pyrolyse sous forme poudreuse et/ ou un agent de formation d'une nappe de laitier.

15

20

25

30

35

40

45

50

55