



(11) **EP 1 845 148 A2**

(12) **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

(43) Veröffentlichungstag:
17.10.2007 Patentblatt 2007/42

(51) Int Cl.:
C10J 3/74^(2006.01)

(21) Anmeldenummer: **07004732.9**

(22) Anmeldetag: **08.03.2007**

(84) Benannte Vertragsstaaten:
**AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR
HU IE IS IT LI LT LU LV MC MT NL PL PT RO SE
SI SK TR**
Benannte Erstreckungsstaaten:
AL BA HR MK YU

(30) Priorität: **12.04.2006 DE 102006017230**

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

(72) Erfinder:
• **Boukis, Nikolaos, Dr.
76137 Karlsruhe (DE)**
• **Habicht, Wilhelm
76351 Linkenheim-Hochstetten (DE)**
• **Hauer, Elena
76646 Bruchsal (DE)**
• **Weiss, Karl
75045 Walzbachtal (DE)**

(54) **Verwendung einer Legierung in einem Verfahren zur hydrothermalen Vergasung von salzhaltigen Edukten**

(57) Die Erfindung betrifft die Verwendung einer Legierung, die mindestens 25 Gew.% Eisen oder mindestens 25 Gew.% Nickel und höchstens 0,1 Gew.% Molybdän enthält, in einem Verfahren zur hydrothermalen Vergasung von salzhaltigen Edukten, insbesondere bei der Vergasung von wässriger Biomasse in überkritischem Wasser.

Durch die Verwendung von Reaktionsgefäßen, die zumindest eine Oberfläche aus diesen Legierungen aufweisen, wird die durch salzhaltige Lösungen verursachte Korrosion an den eingesetzten Reaktionsgefäßen effektiv reduziert.

EP 1 845 148 A2

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft die Verwendung einer Legierung in einem Verfahren zur hydrothermalen Vergasung von salzhaltigen Edukten, insbesondere bei der Vergasung von wässriger Biomasse in überkritischem Wasser.

[0002] In Verfahren zur hydrothermalen Vergasung wie z. B. bei der Vergasung von wässriger Biomasse nach der DE 10 2004 038 491 A1 werden Drücke und Temperaturen eingesetzt, die höher als der kritische Punkt des Wassers (374°C, 22,1 MPa) sind.

[0003] In N. Boukis, W. Habicht, G. Franz, und E. Dinjus, Behavior of Ni-base alloy 625 in methanol-supercritical water systems, Materials and Corrosion 54, 326-330, 2003 wurden Untersuchungen an der Ni-Basis-Legierung 2.4856 durchgeführt, die aufgrund ihrer hohen Verfügbarkeit und ihren guten mechanischen Eigenschaften oft bei Hochdruck- bzw. Hochtemperatur-Prozessen im Bereich des überkritischen Wassers eingesetzt wird. Demnach zeigen Reaktionsgemische, die lediglich die Elemente Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff enthalten, keine korrosive Wirkung auf die genannte Legierung.

[0004] Werden jedoch salzhaltige Edukte eingesetzt, wie sie üblicherweise auch in Biomasse enthalten sind, so fallen unter diesen Bedingungen anorganische Salze aus. Im überkritischen Bereich lässt sich daher Korrosion in Form von fest anhaftenden, das Metall nicht schützenden Ablagerungen bis hin zum Versagen von Reaktoren aus der Ni-Basis-Legierung 2.4856 beobachten.

[0005] In N. Boukis, G. Franz, C. Friedrich, W. Habicht und K. Ebert, Corrosion Screening Tests with Ni-Base Alloys in Supercritical Water Containing Hydrochloric Acid and Oxygen, Proceedings of the ASME Heat Transfer Division (International Mechanical Engineering Congress and Exposition, USA) Band 4, 159-167, 1996 wird beschrieben, dass die Ni-Basis-Legierungen 2.4633 und 2.4646 unter bestimmten Bedingungen im überkritischen Wasser stark korrodieren. Darüber hinaus wurde festgestellt, dass die beiden Ni-Basis-Legierungen 2.4633 und 2.4646 über einen vergleichbaren Druck und Temperaturbereich in oxidierender Umgebung (O₂ und HCl) noch stärker als die Ni-Basis-Legierung 2.4856 korrodieren.

[0006] Ausgehend hiervon ist es die Aufgabe der vorliegenden Erfindung, die Verwendung von Legierungen vorzuschlagen, die sich in Verfahren zur hydrothermalen Vergasung von salzhaltigen Edukten, insbesondere bei der Vergasung von wässriger Biomasse in überkritischem Wasser, zumindest als innere Oberflächen von Reaktionsgefäßen eignen, ohne dass diese durch nennenswerte Korrosion beschädigt werden.

[0007] Diese Aufgabe wird durch die Merkmale des Anspruchs 1 gelöst. Die Unteransprüche beschreiben vorteilhafte Ausgestaltungen der Erfindung.

[0008] Erfindungsgemäß wurde gefunden, dass sich Molybdän in Verfahren zur hydrothermalen Vergasung in Anwesenheit von salzhaltigen Edukten negativ auf die Korrosionsbeständigkeit, insbesondere Kaliumsalzen auswirkt. Dies ist von entscheidender Bedeutung für Biomasse, da Kalium in jeder Biomasse in unterschiedlichen Anteilen enthalten ist. Dieser Befund ist insofern überraschend, da von Molybdän bekannt ist, dass es die Korrosionsbeständigkeit steigert. Offensichtlich gilt dies nicht bei der hydrothermalen Vergasung mit salzhaltigen Edukten unter den Bedingungen des überkritischen Wassers.

[0009] Erfindungsgemäß wird die Verwendung einer Legierung, die mindestens 25 Gew.% Eisen oder mindestens 25 Gew.% Nickel und nur einen geringen Anteil, d.h. 0,1 Gew.% oder weniger an Molybdän, bevorzugt 0,01 Gew.% oder weniger an Molybdän enthält, vorgeschlagen. Vorzugsweise eignen sich in derartigen Verfahren Ni-Cr-Legierungen, die mindestens 10 Gew.% Chrom und darüber hinaus höchstens 5 Gew.% Titan und höchstens 5 Gew.% Niob enthalten, insbesondere die Legierungen 2.4646 und 2.4633.

[0010] Diese Legierungen werden für Reaktionsgefäße oder zumindest für deren innere Oberflächen, d.h. diejenigen Oberflächen, die mit den Reaktionsedukten, -zwischenprodukten bzw. -produkten in Berührung kommen, verwendet. Reaktionsgefäße aus diesen Legierungen lassen sowohl in kontinuierlich als auch in diskontinuierlich ablaufenden Verfahren (Batch-Betrieb) einsetzen.

[0011] Diese Legierungen eignen sich insbesondere in Verfahren zur Umsetzung von Biomasse in gasförmige Produkte mit nasser Biomasse, d.h. Biomasse mit einem Wassergehalt von mindestens 50 Gew.%, insbesondere von mindestens 70 Gew.%, bevorzugt mindestens 80 Gew.%, besonders bevorzugt mindestens 90 Gew.%.

[0012] Durch die erfindungsgemäße Verwendung von Legierungen, die mindestens 25 Gew.% Eisen oder mindestens 25 Gew.% Nickel und höchstens 0,1 Gew.% Molybdän enthalten, wird die durch salzhaltige Lösungen verursachte Korrosion an den eingesetzten Reaktionsgefäßen effektiv reduziert.

[0013] Die Erfindung wird im Folgenden anhand von Ausführungsbeispielen erläutert.

[0014] Lösungen mit salzhaltigen Edukten, vor allem mit Kaliumsalzen, zeigen eine hohe Korrosionsgeschwindigkeit. Hierbei wurde eine Korrosion von bis zu 0,9 mm in 143 Stunden beobachtet. Obwohl die Temperatur bei einem korrosiven Angriff eine Rolle spielt, ist die Korrosionsgeschwindigkeit im Eingangsbereich des Reaktors wesentlich höher als in der zweiten Reaktorhälfte. Dies deutet darauf hin, dass die im ersten Teil des Reaktors verstärkt ausfallenden Salze die Korrosion beschleunigen.

[0015] Bei den erfindungsgemäß verwendeten Legierungen handelt es sich um Ni-Cr-Legierungen. Die Zusammen-

EP 1 845 148 A2

setzung einiger Vertreter dieser Klasse als Maximalwerte in Gew.% ergibt sich aus **Tabelle 1**, in der die molybdänhaltigen Legierungen 2.4856, 1.4591 und 1.4401 zum Vergleich mit aufgeführt sind:

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

Tabelle 1

Legierung	C	Al	Si	Ti	Mn	Fe	Cu	Co	Nb	Mo	Y	Zr	Cr	Ni
2.4856*	0,03	0,40	0,40	0,40	0,40	3,0		1,0	3,8	10,0			23,0	Rest
1.4591*	0,015		<0,5		<2,0	Rest	<1,2			<2,0			35	33
1.4401*	<0,07		<1,0		<2,0	Rest				2,5			18	13
2.4646	0,05	4,5	0,20		0,50	3,0					0,01	0,10	16,0	Rest
2.4633	0,25	2,40	0,50	0,20	0,10	11,0	0,10				0,12	0,10	26,0	Rest
* Vergleichsbeispiele														

EP 1 845 148 A2

[0016] **Tabelle 2** zeigt den korrosionsbedingten Abtrag in mg/cm² nach jeweils 143 Stunden Exposition der genannten Werkstoffe bei einem Druck von 25 MPa und einer Temperatur von 600 °C in einer wässrigen Lösung mit 3000 ppm KHCO₃:

5

Tabelle 2

Werkstoff Nr. (Handelsnamen)	Materialabtrag (mg/cm ²)
2.4633 (Nicrofer 6025)	-10.6
1.4591 (Alloy 33)*	-15.6
Chrom*	-19.3
2.4663 (Inconel 617)*	-41.8
1.4401 (SS316)*	-43.7
2.4856 (Inconel 625)*	**
* Vergleichsbeispiele ** Sehr hoher Abtrag, der nicht mehr bestimmt werden konnte, da die Probe größtenteils korrodiert war.	

10

15

20

[0017] **Tabelle 3** zeigt die Korrosionsrate als Materialabtrag pro 1000 Stunden bei verschiedenen Kaliumsalzkonzentrationen unter vergleichbaren Druck- und Temperaturbedingungen. Die Legierungen 2.4646 und insbesondere 2.4633 zeigten überraschenderweise wesentlich weniger Korrosion unter ansonsten vergleichbaren Bedingungen:

25

Tabelle 3

Versuch	Legierung	Materialabtrag (mm/1000 Stunden)
3000 ppm K ₂ CO ₃ 30- 40 MPa, 660-700 °C	2.4856*	- 6,92
	2.4646	-0,87
	2.4633	-0,07
200-256 ppm K ₂ CO ₃ 30 MPa, 680-690 °C	2.4856*	-2,94
	2.4646	-0,87
	2.4633	-0,10
* Vergleichsbeispiele		

30

35

[0018] Während, wie eingangs erwähnt, die Ni-Basis-Legierungen 2.4633 und 2.4646 unter bestimmten Bedingungen im überkritischen Wasser in einem vergleichbaren Druck und Temperaturbereich, aber in oxidierender Umgebung (O₂ und HCl) noch stärker als die Ni-Basis-Legierung 2.4856 korrodieren, belegen die hier vorgestellten Daten, dass dieser Effekt bei der hydrothermalen Vergasung in überkritischem Wasser nicht auftritt.

40

45 Patentansprüche

1. Verwendung einer Legierung, die mindestens 25 Gew.% Eisen oder mindestens 25 Gew.% Nickel und höchstens 0,1 Gew.% Molybdän enthält, zumindest als innere Oberfläche eines Reaktionsgefäßes in einem Verfahren zur hydrothermalen Vergasung von salzhaltigen Edukten.

50

2. Verwendung einer Legierung nach Anspruch 1, wobei die Legierung höchstens 0,01 Gew.% Molybdän enthält.

3. Verwendung einer Legierung nach Anspruch 1 oder 2, wobei die Legierung mindestens 10 Gew.% Chrom enthält.

55

4. Verwendung einer Legierung nach einem der Ansprüche 1 bis 3, wobei die Legierung höchstens 5 Gew.% Titan und höchstens 5 Gew.% Niob enthält.

5. Verwendung einer Legierung nach einem der Ansprüche 1 bis 4, wobei die Legierung 2.4646 oder 2.4633 eingesetzt

EP 1 845 148 A2

wird.

6. Verwendung einer Legierung nach einem der Ansprüche 1 bis 5 in einem Verfahren zur hydrothermalen Vergasung von Biomasse, die einen Wassergehalt von mindestens 50 % aufweist.

5
7. Verwendung einer Legierung nach Anspruch 6, wobei die hydrothermale Vergasung bei überkritischen Bedingungen des Wassers durchgeführt wird.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

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

- DE 102004038491 A1 [0002]

In der Beschreibung aufgeführte Nicht-Patentliteratur

- **N. BOUKIS ; W. HABICHT ; G. FRANZ ; E. DIN-JUS.** Behavior of Ni-base alloy 625 in methanol-supercritical water systems. *Materials and Corrosion*, 2003, vol. 54, 326-330 [0003]
- **N. BOUKIS ; G. FRANZ ; C. FRIEDRICH ; W. HABICHT ; K. EBERT.** Corrosion Screening Tests with Ni-Base Alloys in Supercritical Water Containing Hydrochloric Acid and Oxygen, Proceedings of the ASME Heat Transfer Division. *International Mechanical Engineering Congress and Exposition*, 1996, vol. 4, 159-167 [0005]