

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 0 620 840 B1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:
22.01.1997 Patentblatt 1997/04

(51) Int Cl.6: **C10B 53/00**

(21) Anmeldenummer: **93924421.6**

(86) Internationale Anmeldenummer:
PCT/AT93/00157

(22) Anmeldetag: **19.10.1993**

(87) Internationale Veröffentlichungsnummer:
WO 94/09087 (28.04.1994 Gazette 1994/10)

(54) **VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG UND REINIGUNG BRENNBARER GASE**

METHOD FOR THE PRODUCTION AND PURIFICATION OF COMBUSTIBLE GASES

PROCEDE DE FABRICATION ET D'EPURATION DE GAZ COMBUSTIBLES

(84) Benannte Vertragsstaaten:
**BE CH DE DK ES FR GB GR IE IT LI LU MC NL
PT SE**

- **WINKLER, Manfred**
A-4501 Neuhofen (AT)
- **SEIRLEHNER, Leo**
A-4040 Linz (AT)
- **PERCHTOLD, Gerhard**
A-1050 Wien (AT)

(30) Priorität: **19.10.1992 AT 2061/92**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
26.10.1994 Patentblatt 1994/43

(74) Vertreter: **Haffner, Thomas M., Dr.**
Patentanwalt
Schottengasse 3a
1014 Wien (AT)

(73) Patentinhaber:

- **VOEST-ALPINE INDUSTRIEANLAGENBAU
GMBH**
4020 Linz (AT)
- **MERCEDES-BENZ AG**
70327 Stuttgart (DE)

(56) Entgegenhaltungen:
EP-A- 0 025 205 **EP-A- 0 152 912**
EP-A- 0 203 430

(72) Erfinder:

- **NIEDER, Wolfgang**
A-4040 Linz (AT)

EP 0 620 840 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

Die Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zur Herstellung und Reinigung brennbarer Gase aus Abgasen einer Pyrolyseanlage oder eines Einschmelzreaktors, bei welchem das Abgas über ein Koksbett geführt wird.

Verfahren zur Erzeugung von Exportgas aus Schwelgas einer vorgeschalteten Pyrolyseanlage bzw. aus dem Abgas eines kontinuierlich betriebenen Einschmelzreaktors bei reduzierender Fahrweise wurden bereits vorgeschlagen. Insbesondere bei der thermischen Verwertung von Hausmüll in Pyrolyseanlagen bzw. beim Einschmelzen von Schrott und hier besonders bei der Verwendung von Shredderschrott, wie er beispielsweise bei der Entsorgung von Kraftfahrzeugen anfällt, oder bei Einsatzmaterialien, die durch Verpressen zu Schrottpaketen gebildet wurden, erhält man in der Regel ein Abgas mit einem entsprechenden Anteil an noch brennbaren gasförmigen Komponenten, die einer thermischen Nachverbrennung zugeführt werden können. Bei der Zuführung zu einer thermischen Nachverbrennung im unmittelbaren Anschluß an die Entstehung dieser Gase kann die latente Wärme der Gase genutzt werden und eine Umwandlung des organischen Anteiles in CO_2 und H_2O vor einer Ableitung der Rauchgase in die Atmosphäre erzielt werden.

Aus der DE-OS 35 16 419 ist bereits ein Verfahren und eine Anlage zur Reinigung von Rauchgas bekanntgeworden, bei welcher die Verweilzeit des Rauchgases in einem Reaktor durch sich gegenüber dem Reaktorbehälter bewegende Einbauten gesteuert ist, um eine Reaktion des Rauchgases mit zuzusetzenden Additiven zu erreichen.

Eine Reinigung unter Verwendung eines Koksбетtes wird insbesondere zum Filtern von Abgasen bereits vorgeschlagen, wobei derartige Abgasfilter allerdings relativ empfindlich sind und sich relativ leicht entzünden.

Die Erfindung zielt nun darauf ab, ein Verfahren der eingangs genannten Art zu schaffen, welches eine direkte Nutzung der in den Prozeßabgasen aus Pyrolyseanlagen bzw. Einschmelzprozessen enthaltenen latenten Wärme ermöglicht und gleichzeitig eine Umwandlung in einem Thermoreaktor ermöglicht, mit welchem ein besonders hochwertiges Exportgas erzielt werden kann. Zur Lösung dieser Aufgabe besteht das erfindungsgemäße Verfahren im wesentlichen darin, daß der dem Koksбетt zugeführte Koks auf Temperaturen von $> 600^\circ\text{C}$ mit einem erhitzten Inertgas vorgewärmt wird. Dadurch, daß ein mit einem erhitzten Inertgas vorgewärmtes Koksбетt zum Einsatz gelangt, wird sichergestellt, daß eine unterstöchiometrische Führung eines nachfolgenden Vergasungsprozesses im Thermoreaktor erfolgt und eine Anreicherung des Abgases mit Kohlenmonoxid und Wasserstoff erfolgt. Im Thermoreaktor mit einem derartigen vorgewärmten Koksбетt kommt es bei reduzierender Atmosphäre zur Spaltung von im Abgas beinhaltenen organischen Stoffen, wie beispielsweise Kohlenwasserstoffen, und aufgrund der unterstöchiometrischen Vergasung bei konstanter Kohlenstoffvorgabe zu der genannten Anreicherung des Abgases mit brennbaren Gasen. Gegenüber einer herkömmlichen thermischen Nachverbrennung, welche lediglich eine Nutzung der fühlbaren Wärme ermöglicht, wird auf diese Weise eine wesentliche Verbesserung der Energiebilanz erzielt. Dadurch, daß, wie es einer bevorzugten Ausbildung des erfindungsgemäßen Verfahrens entspricht, so vorgegangen wird, daß der erhitzte Koks durch Zusatz von Kalk und gegebenenfalls weiteren Additiven auf eine verringerte Schlackenschmelztemperatur eingestellt wird, wird der energetische Aufwand weiter verringert und ein direktes energieoptimiertes Verwerten von Koksasche zu Schlacke erzielt, welche unmittelbar als Wertstoff in der Bau- und/oder Zementindustrie Verwendung finden kann. Die auf diese Weise erzielten minimalen Schmelztemperaturen für die durch den Ascheeintrag entstehende Schlacke führt gleichzeitig zu einer energtisch überaus günstigen Entsorgung von Schadstoffen, wie beispielsweise Schwefel, wobei gegebenenfalls weitere Additive, wie insbesondere Kalk, und mit Vorzug in einer für die Entschwefelung des Exportgases ausreichenden Menge zugesetzt werden können.

Gemäß einer bevorzugten Verfahrensweise wird so vorgegangen, daß die Vorwärmung des Kokes durch im Kreislauf geführtes Inertgas erfolgt, wobei das Inertgas durch das heiße, den Koksбетtreaktor verlassende Exportgas auf Temperaturen von über 650°C , insbesondere etwa 730°C , in einem Warmetauscher erwärmt wird. Auf diese Weise gelingt es, die fühlbare Wärme des Exportgases zur Vorwärmung des in den Koksбетtreaktor eingetragenen Kokes auszunützen und den energetischen Aufwand weiter zu verringern. Die Verwendung von Inertgas dient hierbei in erster Linie dazu, eine vorzeitige Entzündung mit Sicherheit zu vermeiden und die unterstöchiometrischen Reaktionsbedingungen bei der Umsetzungsreaktion im Thermoreaktor sicherzustellen. Die Vorwärmung erfolgt hierbei durch indirekten Warmetausch über einen Gas/Gas-Warmetauscher.

Gemäß einer weiteren bevorzugten Weiterbildung des erfindungsgemäßen Verfahrens wird der CO -Gehalt des im Kreislauf geführten Inertgases überwacht und bei Überschreiten eines Grenzwertes Inertgas, insbesondere N_2 , zugesetzt, wodurch die überschüssige Gaskreislaufmenge, die in den Koksбетtgenerator gelangt, geregelt wird. Insgesamt werden dadurch besonders geringe Gasmengen erzielt, wodurch sich auch der anlagentechnische Aufwand für nachgeschaltete Gasreinigungsstufen weiter verringert.

In besonders einfacher Weise wird so vorgegangen, daß das Exportgas über einen Heißgaszyklon geführt wird und daß der abgeschiedene Staub in den Reaktor rückgeführt wird, wobei mit Vorteil auch der aus dem Vorwärmerschacht des Kokes ausgetragene Staub zu wenigstens 50 Gew.-%, vorzugsweise etwa 70 Gew.-%, abgeschieden und in den Koksбетtreaktor rückgeführt wird. Durch den Zusatz der Additive und insbesondere durch Zugabe von Kalk kann neben einer Entschwefelung der Abgase im Koksбетtreaktor, und damit verbunden einer Abscheidung des Schwefels in der

Schlacke, auch erreicht werden, daß durch die geringe Schlackenschmelztemperatur im unteren Bereich des Koks-bettreaktors ein Aufschmelzen der Schlacke erfolgt. Diese Schlacke kann nachfolgend granuliert werden und weiteren Verwendungen zugeführt werden.

5 Durch die Reaktion der Abgase im Koksbett wird bei unterstöchiometrischer C-fix-Vergasung ein mit CO und H₂ angereichertes Gas erzielt, welches Heizwerte zwischen 2,5 kWh.m⁻³n bis 3,5 kWh.m⁻³n ergibt.

Die Rückführung des aus dem Koksbettreaktor ausgetragenen Grob-Staubes über den Heißgaszyklon und des über den Vorwärmerschacht ausgetragenen Staubes ermöglicht eine unmittelbare Nutzung des prozeßbedingten Staub-anfalles, so daß hier zusätzliche Reinigungsschritte entfallen können.

10 Die Vorwärmung des Kokes in einem gesonderten Vorwärmerschacht ermöglicht eine Verringerung des Koksver-brauches im Koksbettreaktor. Naturgemäß kann der verbleibende Anteil der im Exportgas enthaltenen fühlbaren Wär-me noch gesondert zu einer Prozeßdampferzeugung verwendet werden.

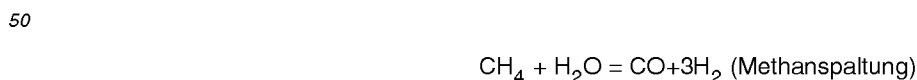
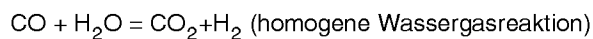
15 Eine Sauerstoffrückführung kann im unteren Bereich des Koksbettreaktors vorgesehen sein, wo gleichzeitig das Aufschmelzen von Koksasche und Zuschlägen zu einer Schlacke erfolgt, die nach anschließendem Abschrecken und Granulieren als Wertstoff weiterverwendet werden kann. Die Zufuhr des in einem Vorwärmerschacht aufgewärmten Koks-es in den Koksbettreaktor kann über eine Zentralschleuse erfolgen.

Die eingangs bereits erwähnte Regelung über den CO-Gehalt kann in besonders einfacher Weise so erfolgen, daß bei einem Ansteigen des CO-Gehaltes ein Eintrag von Spülinertgas in den Vorwärmkreislauf erfolgt. Aufgrund des damit verbundenen Druckanstieges kann ein Ventil geöffnet werden, mit welchem ein Teilstrom zum Druckaus-gleich des Inertgaskreislaufsystems in den Koksbettreaktor abgeleitet wird.

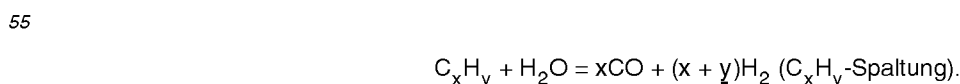
20 Die Erfindung wird nachfolgend anhand einer in der Zeichnung schematisch dargestellten Anlage zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens näher erläutert.

In der Zeichnung ist mit 1 ein vorgewärmtes Koksbett enthaltender Thermoreaktor bezeichnet, welchem über eine Leitung 2 Abgase einer vorgeschalteten und nicht näher dargestellten Pyrolyseanlage bzw. eines Einschmelzre-aktors zugeführt werden. Das beispielsweise bei der Pyrolyse von Müll in einem vorgeschalteten Verfahren entstan-dene CO- und H₂-haltige Abgas wird vor dem Einbringen in den Thermoreaktor im wesentlichen lediglich einer Staub-abscheidung, beispielsweise in einem Heißgaszyklon unterworfen. Das im Thermoreaktor 1 befindliche Koksbett wird über einen nachfolgend näher beschriebenen Inertgaskreislauf auf eine Temperatur von etwa 730°C vorgewärmt und über eine Zentralschleuse 3 bei 4 in den Thermoreaktor 1 eingebracht. Dem Koks sind, wie dies ebenfalls nachfolgend näher ausgeführt werden wird, Kalk und gegebenenfalls weitere Additive zu Erzielung einer verringerten Schlacken-schmelztemperatur zugesetzt.

30 Das durch das Koksbett im Thermoreaktor hindurchströmende und über die Leitung 2 zugeführte, brennbare Gas wird in einem unterstöchiometrischen C-fix-Vergasungsprozeß weiter mit Kohlenmonoxid und Wasserstoff zur Erhö-hung seines Heizwertes angereichert, wobei im Koksbettreaktor in erster Linie nachstehend angeführte chemische Reaktionen ablaufen.



bzw.



Das im Thermoreaktor 1 gereinigte und durch Anreicherung mit CO und H₂ einen erhöhten Heizwert aufweisende, brennbare Gas wird bei 5 aus dem Thermoreaktor 1 abgezogen und einem Heißzyklon 6 zugeführt, wobei der im Heißzyklon 6 abgeschiedene Staub über 7 in den Thermoreaktor wiederum rückgeführt wird.

Die im Koks enthaltene Asche sowie die zugegebenen Schlackenbildner und der vom Staubfilter des Stickstoffkreislaufes zugeführte Staub werden in der unteren Zone des Koksbedtreaktors 1, in der aufgrund einer mit 8 angeordneten Sauerstoffzufuhr die notwendige Temperatur zum Schmelzen erreicht wird, aufgeschmolzen. Um die Schmelztemperatur herabzusetzen, wird entsprechend der Asche- und Staubanalyse dem Koks Kalkstein zugesetzt, sodaß die Zusammensetzung des Vierstoffsystems CaO, SiO₂, Al₂O₃ und MgO im Bereich des möglichst niedrigsten Schmelzpunktes liegt. Durch die Zugabe von Kalkstein findet auch eine Entschwefelung des Abgases statt. Der vom Prozeßgas abgeschiedene Schwefel wird in der Schlacke 9 gebunden. Die entstehende Schlacke verläßt den Koksbedtreaktor, wird abgeschreckt und granuliert.

Das bei Temperaturen von etwa 1000°C mit CO und H₂ angereicherte, brennbare Gas bzw. Exportgas gelangt nach Passieren des Heißgaszyklons 6 in einen Wärmetauscher 10, in welchem im brennbaren Gas enthaltene fühlbare Wärmeenergie zum Teil auf das zur Erwärmung des Kokes verwendete Inertgas übertragen wird. Nach dem Wärmetauscher 10 tritt das brennbare Gas durch einen weiteren Wärmetauscher 11 sowie durch einen Abhitzekeßel 12 hindurch, wobei im Abhitzekeßel eine Absenkung der Temperatur auf etwa 250°C unter Erzeugung von Dampf 13 erfolgt. Das brennbare Gas wird über eine Leitung 14 ausgeschleust und einer Reinigungsanlage bzw. einer weiteren Verwendung zugeführt.

Zur Vorwärmung des über die Leitung 4 dem Thermoreaktor 1 zugeführten Kokes findet ein Vorwärmeschacht 15 Verwendung, welcher von unten nach oben von einem inerten Gas, wie beispielsweise Stickstoff, durchströmt wird. Dem Vorwärmeschacht wird über eine Zellradschleuse 16 über die Leitung 17 Koks 18 sowie die oben erwähnte Zusatzstoffe 19, wie insbesondere Kalk, zugeführt. Das zur Vorwärmung des Kokes dienende Inertgas tritt bei 20 in den Vorwärmeschacht 15 ein und verläßt diesen über eine Leitung 21, gelangt in ein Staubfilter 22 und tritt nach einer Verdichtung in einem Verdichter 23 durch den Wärmetauscher 10 hindurch, in welchem im Gegenstrom zum aus dem Heißgaszyklon 6 ausgebrachten brennbaren Gas eine Aufwärmung des Inertgases auf eine Temperatur von etwa 750°C erfolgt, so daß der Koks im Vorwärmeschacht 15 unmittelbar vor Eintritt in den Thermoreaktor 1 eine Temperatur von etwa 730°C aufweist.

Das Staubfilter 22 dient zur Abscheidung der Festkörper, die bei einer Durchströmung der Koksschicht im Vorwärmeschacht 15 von der Gasphase mitgenommen werden, wobei mit einer Verstaubung von etwa 2 % des Kokseinsatzes gerechnet werden kann. Der aus dem Staubfilter 22 über eine Schleuse 24 bei 25 abgezogene Staub bzw. Feststoff wird gemeinsam mit über eine Leitung 26 zugeführter Luft bzw. Stickstoff in den Thermoreaktor 1 rückgeführt.

Die CO-Konzentration im Inertgaskreislauf bzw. Stickstoffkreislauf wird laufend überwacht, wie dies durch das Meßgerät bzw. den Sensor 27 angedeutet ist. Bei einer Erhöhung des CO-Gehaltes über einen vorab festgelegten Grenzwert wird durch Zufuhr von frischem Inertgas, wie beispielsweise Stickstoff, über die Leitung 28 die CO-Konzentration herabgesetzt. In diesem Zusammenhang sind Steuerleitungen 29, ein Steuergerät 30 sowie eine entsprechende Ventilschaltung 31 angedeutet. Um bei Zufuhr von Stickstoff eine übermäßige Druckerhöhung im Inertgaskreislauf zu verhindern, wird über ein Steuergerät 32 und Steuerleitungen 33 ein Ventil 34 betätigt, so daß über eine Zweigleitung 35 nach dem Gebläse 23 ein entsprechender Teilstrom des im Inertgaskreislauf befindlichen Gases nach Passieren des Wärmetauschers 11 unmittelbar in den Thermoreaktor 1 eingespeist wird, so daß der Druck im Inertgaskreislauf zum Vorwärmen des in den Thermoreaktor 1 einzubringenden Kokes konstant gehalten wird.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung und Reinigung brennbarer Gase aus Abgasen einer Pyrolyseanlage oder eines Einschmelzreaktors, bei welchem das Abgas über ein Koksbed (18) geführt wird, dadurch gekennzeichnet, daß der dem Koksbed zugeführte Koks (18) auf Temperaturen von > 600°C mit einem erhitzten Inertgas vorgewärmt wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der erhitzte Koks (18) durch Zusatz von Kalk und gegebenenfalls weiteren Additiven (19) auf eine verringerte Schlackenschmelztemperatur eingestellt wird.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Vorwärmung des Kokes (18) durch im Kreislauf geführtes Inertgas erfolgt, wobei das Inertgas durch das heiße, den Koksbedtreaktor verlassende Exportgas auf Temperaturen von über 650°C, insbesondere etwa 730°C in einem Wärmetauscher erwärmt wird.
4. Verfahren nach Anspruch 1, 2 oder 3, dadurch gekennzeichnet, daß der CO-Gehalt des im Kreislauf geführten Inertgases überwacht wird und bei Überschreiten eines Grenzwertes Inertgas, insbesondere N₂, zugesetzt wird.

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß dem Koks Kalk in einer für die Entschwefelung des Exportgases ausreichenden Menge zugesetzt wird.
- 5 6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß das Exportgas über einen Heißgaszyklon (6) geführt wird und daß der abgeschiedene Staub in den Reaktor (1) rückgeführt wird.
- 10 7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß der aus dem Vorwärmerschacht (15) des Kokses ausgetragene Staub zu wenigstens 50 Gew.-%, vorzugsweise etwa 70 Gew.-%, abgeschieden und in den Koksbedreaktor (1) rückgeführt wird.

Claims

- 15 1. A method for producing and purifying combustible gases from offgases of a pyrolytic plant or a meltdown reactor, wherein the offgas is conducted through a coke bed (18), characterized in that the coke (18) supplied to the coke bed is preheated to temperatures of above 600°C by aid of a heated inert gas.
- 20 2. A method according to claim 1, characterized in that the heated coke (18) is adjusted to a reduced slag melting temperature by adding lime and optionally further additives (19).
- 25 3. A method according to claim 1 or 2, characterized in that preheating of said coke (18) is effected by inert gas conducted in circulation, said inert gas being heated to temperatures of above 650°C, in particular 730°C, in a heat exchanger by the hot export gas leaving the coke bed reactor.
- 30 4. A method according to claim 1, 2 or 3, characterized in that the CO-content of the recirculated inert gas is monitored and inert gas, in particular N₂, is added upon exceeding a limit value.
- 35 5. A method according to any one of claims 1 to 4, characterized in that lime is added to said coke in an amount sufficient for the desulphurization of the export gas.
6. A method according to any one of claims 1 to 5, characterized in that the export gas is conducted through a hot gas cyclone (6) and the separated dust is recycled into the reactor (1).
7. A method according to any one of claims 1 to 6, characterized in that the dust discharged from the coke preheating shaft (15) is separated, and recycled into the coke bed reactor (1), by at least 50 % by weight, preferably approximately 70 % by weight.

Revendications

- 40 1. Procédé de fabrication et d'épuration de gaz inflammables provenant de gaz d'échappement d'une installation à pyrolyse ou d'un réacteur de fusion, dans lequel les gaz d'échappement sont amenés sur un lit de coke (18), caractérisé en ce que le coke (18) amené au lit de coke est préchauffé à des températures > 600 °C à l'aide d'un gaz inerte chauffé.
- 45 2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le coke chauffé (18) est réglé à une température réduite de fusion de scories par l'ajout de calcaire et le cas échéant, d'autres additifs (19).
- 50 3. Procédé selon la revendication 1 ou la revendication 2, caractérisé en ce que le préchauffage du coke (18) se fait par le gaz inerte amené dans le circuit, le gaz inerte étant chauffé dans un échangeur thermique à des températures de plus de 650 °C, notamment à 730 °C environ, par le gaz exporté chaud sortant du réacteur du lit de coke.
- 55 4. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1, 2 ou 3, caractérisé en ce que la teneur en CO du gaz inerte amené dans le circuit est surveillée et en ce que, en cas de dépassement d'une valeur limite, du gaz inerte, en particulier N₂, est ajouté.
5. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que du calcaire est ajouté au coke dans une quantité suffisante pour le désulfuration du gaz exporté.

EP 0 620 840 B1

6. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que le gaz exporté est amené par l'intermédiaire d'un dépoussiéreur centrifuge de gaz chaud (6) et en ce que la poussière séparée est récupérée dans le réacteur (1).
- 5 7. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisé en ce que la poussière dégagée du puits de préchauffage (15) du coke est séparée à au moins 50 % du poids, de préférence à peu près à 70 % du poids et récupérée dans le réacteur de lit de coke (1).

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

