(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro

(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
11. Januar 2018 (11.01.2018)

WIPO | PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2018/007205 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:
C01B 3/28 (2006.01) *C10B 47/24* (2006.01)
C10K 3/00 (2006.01) *C01B 3/24* (2006.01)
C10B 47/18 (2006.01) *C01B 3/56* (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2017/065847

(22) Internationales Anmeldedatum:
27. Juni 2017 (27.06.2017)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
16178180.2 06. Juli 2016 (06.07.2016) EP

(71) Anmelder: **BASF SE** [DE/DE]; Carl-Bosch-Strasse 38, 67056 Ludwigshafen am Rhein (DE).

(72) Erfinder; und
(71) Anmelder: **MAASS, Hans-Juergen** [DE/DE]; Am Sportplatz 14, 01328 Dresden (DE).

(72) Erfinder: **MACHHAMMER, Otto**; Bruchsaler Str. 36, 68219 Mannheim (DE). **BODE, Andreas**; Rheindammstr. 46, 68163 Mannheim (DE).

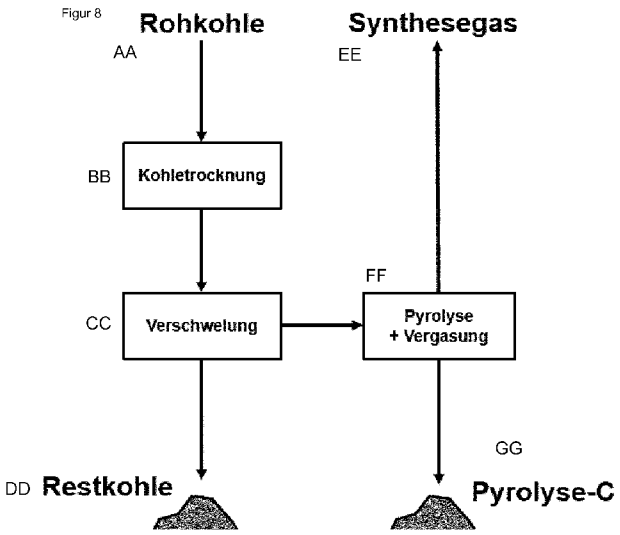
(74) Anwalt: **BASF IP ASSOCIATION**; BASF SE, G-FLP - C006, 67056 Ludwigshafen (DE).

(81) Bestimmungsstaaten *(soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart)*: AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten *(soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart)*: ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ,

(54) Title: METHOD FOR THE PARALLEL PRODUCTION OF SYNTHESIS GAS, CARBON, AND LOW-POLLUTANT RESIDUAL COAL FROM BROWN COAL

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR PARALLELEN ERZEUGUNG VON SYNTHESEGAS, KOHLENSTOFF UND SCHADSTOFFARMER RESTKOHLE AUS BRAUNKOHLE



AA Raw coal
BB Coal drying
CC Low-temperature carbonization
DD Residual coal
EE Synthesis gas
FF Pyrolysis and gasification
GG Pyrolysis-C

(57) Abstract: The invention relates to a method for the parallel production of synthesis gas, carbon, and a residual coal of a feed coal having a molar H to C ratio in the water- and ash-free coal of greater than 0.6, characterized in that in a first step, at least a part of the volatile constituents of the feed coal are thermally expelled from the feed coal at temperatures of 500 to 1000 °C. Subsequently, in a second step, said volatile constituents are thermally converted to synthesis gas and carbon at temperatures of 1000 to 1800 °C. Both reaction products of the second step are discharged from the reactor, wherein the conversion of the second step is carried out as sub-stoichiometric reforming and thermal decomposition.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur parallelen Erzeugung von Synthesegas, Kohlenstoff und einer Restkohle aus einer Einsatzkohle mit einem molaren H- zu C-Verhältnis in der wasser- und asche-freien Kohle von größer 0,6, das dadurch gekennzeichnet ist, dass in einer ersten Stufe mindestens ein Teil der flüchtigen Bestandteile der Einsatzkohle thermisch bei Temperaturen von 500 bis 1000°C aus der Einsatzkohle ausgetrieben werden und diese flüchtigen Bestandteile nachfolgend in einer zweiten Stufe thermisch bei Temperaturen von 1000 bis 1800°C zu Synthesegas und Kohlenstoff umgesetzt werden und beide Reaktionsprodukte der zweiten Stufe aus dem Reaktor ausgetragen werden, wobei die Umsetzung der zweiten Stufe als unterstöchiometrische Reformierung und thermische Zersetzung durchgeführt wird.

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

WO 2018/007205 A1

RU, TJ, TM), europäisches (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— *mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz 3)*

Verfahren zur parallelen Erzeugung von Synthesegas, Kohlenstoff und schadstoffarmer Restkohle aus Braunkohle

Beschreibung

Die vorliegende Erfindung beinhaltet eine chemische Nutzung von Kohlen, insbesondere Braunkohlen, mit einem geringeren Carbon Footprint (Kohlendioxidausstoß)als im Stand der Technik. Die derzeitigen Verfahren zur chemischen Nutzung der Braunkohle, z.B. Kohlevergasung, weisen einen hohen Carbon Footprint auf. So setzt die Herstellung von Wasserstoff aus Kohle via Kohlenvergasung etwa doppelt so viel Kohlendioxid frei wie die Herstellung von Wasserstoff aus Erdgas.

Mit der vorliegenden Erfindung soll es ermöglicht werden, parallel aus sogenannter minderwertiger Kohle mit einem geringen Heizwert, z.B. Braunkohle, ein

- Synthesegas zur Herstellung von organischen Produkten, wie z.B. Methanol, Dimethylether, Benzin oder Fischer/Tropsch-Diesel sowie

- hochreinen Kohlenstoff, der Raffinerie-Petrolkoks ersetzen kann und eine

- Kohle, die gegenüber der Ausgangskohle wesentlich weniger Schadstoffe, wie z.B. Schwefel oder Quecksilber, enthält

zu erzeugen. Ferner soll dieser erfindungsgemäße Prozess einen in Summe auf die Produkte bezogenen geringeren Carbon Footprint aufweisen als die Kombination der bekannten Verfahren zur Herstellung der Produkte Wasserstoff, Kohlenstoff und Kohle, wie z.B. die Kohlevergasung und die Methandampfreformierung zur Herstellung von Wasserstoff, und die Ölraffination zur Herstellung von (Pet-)Coke. Der Carbon Footprint des erfindungsgemäßen Verfahrens soll dabei zumindest nicht größer sein als wenn diese Produkte aus Erdöl oder Erdgas hergestellt werden.

Kohle ist ein Naturprodukt mit stark unterschiedlicher Zusammensetzung. In einem Übersichtsartikel von D. Riedl in „deutscher-steinkohlenbergbau.de/site/-bildungsmedien/kohleheft.pdf“ werden folgende Bereiche für die chemische Zusammensetzung für Braunkohle angegeben: Kohlenstoff von 65 – 75 Gew%, Wasserstoff von 8 – 5,5 Gew%, Sauerstoff von 30 – 12 Gew%, Flüchtige Bestandteile von 60 – 43 Gew% und Heizwert von 7 bis 13 MJ/kg. Der Bundesverband Braunkohle DEBRIV gibt in „www.braunkohle.de/4-0-Zahlen-und-Fakten.html“ folgende weitere Bereiche für die Deutsche Braunkohle an: Aschegehalt von 2,5 - 20 Gew%, Wasserhalt von 40 - 60 Gew% und Schwefelgehalt von 0,15 - 3,5 Gew%.

Derzeitig wird die Braunkohle vor allem für die Erzeugung von Strom genutzt. Dabei wird die Braunkohle verbrannt, wobei das klimaschädliche Kohlendioxid entsteht. Chemisch wird die

Braunkohle via Vergasung und Hydrierung zur Herstellung von Kraftstoffen, via Verschwelung und Extraktion als Rohstoff für die Chemie, via Verkokung für die Eisenherstellung und via Kalzination zur Herstellung hochporöser Kohlen genutzt. Die chemische Nutzung der Braunkohle ist jedoch in den letzten Jahren aus Kostengründen in den Hintergrund getreten. Die erdölbasierte Gewinnung der vormals aus Kohlen gewonnenen Produktpalette von Benzin über Wachse und Teere bis hin zum Teerkoks ist kostengünstiger, da z.B. die Handhabung von Flüssigkeiten leichter ist als die von Feststoffen.

Die Nutzung der Braunkohle als Chemierohstoff wird gegenwärtig noch unter vielen Vorbehalten gesehen, u. a. auf Grund des relativ hohen Carbon Footprints der etablierten Verfahren. Daher besteht derzeit ein hoher Bedarf an Verfahren, die einen geringeren Carbon Footprint aufweisen. In der Zukunft wird einerseits auf Grund der Nutzung der Windkraft und der Sonnenenergie mit einem Rückgang der Preise für den elektrischen Strom zu rechnen sein und andererseits werden die Erdöl- und Erdgasvorräte in absehbarer Zeit spürbar knapper, so dass diese Rohstoffe dann nur noch bedingt als Chemie- und Energierohstoffe zur Verfügung stehen. Länder wie z.B. Deutschland, Polen, Russland, China und USA haben große Kohlevorkommen. Ferner sind für einige dieser Länder Erdöl und Erdgas teure Importprodukte.

Um die Kohle als Rohstoff für die Chemie nutzbar zu machen, werden bislang folgende Verfahren beschrieben und teilweise kombiniert: Kohlevergasung, Kohleverschwelung und Kohleverkokung.

In der DE 11 2010 003 184 T5 wird ein Verfahren zum Vergasen eines kohlenstoffhaltigen Materials beschrieben, bei dem das kohlenstoffhaltige Material mit Wasserdampf in Gegenwart eines Katalysators bei 650 bis 700 °C unter einem Druck von 35 bar reagiert. Das erzeugte Gasgemisch enthält neben Kohlenmonoxid, Kohlendioxid, Wasserstoff und Wasser auch Methan, das thermisch in einer zweiten Stufe in Wasserstoff und Kohlenstoff zersetzt wird. Der erzeugte Kohlenstoff wird in die Vergasung zurückgeführt. Das erzeugte Gas kann nach einer Reinigung als Synthesegas zur Methanolherstellung oder Fischer-Tropsch-Synthese genutzt werden. Nachteilig bei diesem Verfahren ist die Notwendigkeit eines Katalysators und hoher Drücke in der Vergasungsreaktion, die in der Regel hohe Investitionskosten nach sich ziehen Es besteht die Gefahr, dass sich der erzeugte Kohlenstoff auf den Katalysator absetzt und ihn dadurch deaktiviert.

Aus der DE 2 553 760 B2 ist ein Verfahren zur Schwelung von körniger Kohle zur Gewinnung von Schwelkoks, Schwelgas und Nebenprodukten bekannt, bei dem die eingesetzte Kohle vorgetrocknet, auf ca. 300 °C vorerhitzt und nachfolgend in einem Wirbelbett bei ca. 600 °C geschwelt wird. Ein Teil des dabei entstandenen Schwelgases wird aus dem Prozess abgezogen, von dem mitgeführten Koksstaub befreit, zu einer Gasbehandlungsanlage geführt, in der die Teerkondensation und die Gasreinigung durchgeführt werden. Das abgeführte Schwelgas wird als Heizgas verwendet. Der andere

Teil des entstandenen Schwelgases wird zum Erwärmen eines Abgasstromes, der zum Vorerhitzen der eingesetzten Kohle dient, genutzt und anschließend in das Wirbelbett zurückgeführt. Der Schwelkoks wird in einem Enderhitzer auf eine über der Schweltemperatur liegende Enderhitzungstemperatur von ca. 750 °C erhitzt und danach aus dem Prozess entfernt. Das bei der Enderhitzung anfallende Abgas wird zum Vorerhitzen der zu schwelenden Kohle genutzt. Das hergestellte Teeröl kann bei der Herstellung von Naphthalin, Anthracen oder Phenanthren eingesetzt werden. In diesem einstufigen Verfahren wird weder Synthesegas noch Kohlenstoff erzeugt.

Weiterhin ist aus der DE 2 825 691 A1 ein Verfahren zur Herstellung von geformten Koks bekannt, bei dem ein Gemisch aus Feinkohle, Grus und nicht aus Koks bestehenden Agglomeraten in einem Ofen nach unten bewegt wird und das Gemisch in einem Vorheizabschnitt auf eine Temperatur von 370 bis 540 °C aufgeheizt wird, um Grus zu bilden und die Abgabe der flüchtigen Bestandteile der Kohle einzuleiten. Die Temperatur des vorgeheizten Kohlegemisches wird innerhalb eines Ofenabschnittes zur Abgabe flüchtiger Stoffe weiter auf 650 bis 1300 °C erhöht, um diskrete Koksagglomerate mit plastischer Konsistenz zu bilden. Die Koksagglomerate werden anschließend mit Kohlendioxidgasen in einen Bereich von 315 bis 40 °C abgekühlt, um die Koksagglomerate zu härten. Danach werden diese gemeinsam mit dem Grus aus dem Ofen entfernt, die Koksagglomerate und der Grus durch Sieben voneinander getrennt und der Grus in den Ofenkreislauf zurückgeführt. Die bei dem Erwärmen der Kohle bzw. des Kokses frei werdenden Gase umfassen an ihrer Abgabestelle die flüchtigen Kohlebestandteile, Kohlendioxid und unterschiedliche Anteile von Wasserstoff und Kohlenmonoxid je nach Gastemperatur. Eine chemische Nutzung der flüchtigen Kohlebestandteile wird nicht offenbart. Die parallele Erzeugung von hochreinem Kohlenstoff ist mit diesem einstufigen Verfahren nicht möglich.

Die EP 80 549 A2 offenbart ein Verfahren zur Gewinnung von Pyrolysegas aus brennbaren Materialien, z.B. Kunststoffabfällen, die zerkleinert und nachfolgend in einem Verschwelungsreaktor bei 400 bis 600 °C verschwelt werden. Die sich dabei entwickelnden Schwelgase werden durch eine im Heizbereich des Verschwelungsreaktors angeordnete Crackvorrichtung geleitet und die größeren Gasmoleküle in dieser ohne Teilverbrennung bei Temperaturen von 1000 bis 1200 °C gekrackt, d.h. in kleinere Gasmoleküle gespalten, ohne dass Methan gespalten wird und somit ohne dass Feststoff ausfällt. Die dabei gebildeten Crack-Gase werden anschließend gekühlt und in einen Nasswäscher geführt, in dem die Verunreinigungen abgeschieden werden. Diese Crack-Gase werden anschließend energetisch genutzt, z.B. in einem Kraftwerk. In diesem einstufigen Verfahren ist die gleichzeitige Erzeugung von Synthesegas und hochreinem Kohlenstoff nicht möglich.

Aus der DE 10 2011 113 504 A1 ist ein Verfahren zur chemischen Verwertung von Kokereigas bekannt. In einem Koksofen wird aus Kohle Koks erzeugt, dabei wird in dem Koksofen ein Teil der flüchtigen Kohlenwasserstoffe in der Kohle durch das Erhitzen auf eine Temperatur von 900 bis 1400 °C pyrolysiert. Der Rest der flüchtigen Komponenten wird freigesetzt und abgesaugt. Hierbei entstehen der im Wesentlichen aus Kohlenstoff

bestehende Koks und ein Kokereigas. Das Kokereigas enthält Wasserstoff, Methan, Stickstoff, Kohlenmonoxid, Kohlendioxid, Schwefel und höhere Kohlenwasserstoffe. Dieses Gas wird in ein Verfahren zur Bildung von Methanol und/oder Dimethylether geführt. Auch mit diesem Verfahren ist die Erzeugung von separat von der Kohle, bzw. dem Koks vorliegendem hochreinen Kohlenstoff nicht möglich.

In der DE 10 2011 106 645 A1 wird ein Verfahren zur Erzeugung und/oder Härtung von Koks beschrieben, bei dem ein Kohlenwasserstoffe enthaltendes Gas, vorzugsweise Erdgas, in einen Reaktionsraum eingeleitet. Dort wird es in Gegenwart eines kohlenstoffreichen Granulates, z.B. Kohle, thermisch in Kohlenstoff und Wasserstoff zersetzt. Der abgeschiedene Kohlenstoff lagert sich zum überwiegenden Teil an das kohlenstoffreiche Granulat an. In dieser Schrift wird die Kohle als Inertmaterial zur Ablagerung des thermisch produzierten Kohlenstoffs genutzt. Eine Nutzbarmachung der Kohle als chemischer Rohstoff wird nicht beschrieben. Es gibt keinen Hinweis, dass das einzusetzende Gas ein Kohle-Schwelgas oder Kohle-Verdampfungsgas wäre.

EP 2 987 769 beschreibt ein Verfahren zur Erzeugung von Synthesegas, bei dem aus Kohlenwasserstoff durch thermische Zersetzung Kohlenstoff und Wasserstoff erhalten werden, wobei zumindest ein Teil des erhaltenen Kohlenstoffs in einem Kohlekraftwerk zur Stromproduktion oxidiert und zumindest ein Teil des erhaltenen Wasserstoffs mit Kohlendioxid zu Kohlenmonoxid und Wasser umgesetzt wird. Wiederum wird eine Nutzbarmachung von Kohle als chemischer Rohstoff nicht beschrieben. Es gibt keinen Hinweis, dass das in der thermischen Zersetzung einzusetzende Gas ein Kohle-Schwelgas oder Kohle-Verdampfungsgas wäre.

In dem Buch von Jörg Schmalfeld, Die Veredlung und Umwandlung von Kohle, Technologien und Projekte 1970 bis 2000 in Deutschland, Deutsche Wissenschaftliche Gesellschaft für Erdöl, Erdgas und Kohle e.V., S. 37, wird ein Verfahren beschrieben, bei dem ungereinigtes Kokereigas in den Reaktor einer Kokstrockenkühlung-Anlage eingeleitet wird. Bei Temperaturen von 900 °C werden die höheren Kohlenwasserstoffe, jedoch nicht Methan und Benzol, am heißen Koks gespalten. Das den Reaktor verlassende gereinigte Gas ist frei von teerigen Bestandteilen. Der bei der Rohgasspaltung ausgeschiedene Kohlenstoff lagert sich am Koks ab. Danach wird das Kokereigas gekühlt, wobei es in einem Dampfkessel seine Wärme abgibt, und nachfolgend teilweise zu dem Reaktor zurückgeführt. Der andere Teil wird als gereinigtes Kokereigas abgegeben. Mit diesem Verfahren gelingt es nicht, das in dem Kokereigas enthaltene Methan und Benzol zu spalten und chemisch zu nutzen, z.B. als Synthesegas zur Herstellung organischer Produkte. Ferner gelingt es nicht, separat von der Kohle, bzw. dem Koks, vorliegenden hochreinen Kohlenstoff herzustellen.

In der WO 2014/95661 wird die Verwertung von kohlenstoffdioxid- und/oder wasserstoffhaltigen Kuppelgase, wie bzw. Gichtgas aus einem Hochofen, Konvertergas aus der Rohstahlerzeugung und/oder Koksofengas aus der Pyrolyse von Steinkohle, beschrieben. Diese Gase werden thermisch zu Synthesegas und ggf. Kohlenstoff umgesetzt,

der sich auf einem vorgelegten Träger anlagert. Es findet sich kein Hinweis, dass das einzusetzende Gas ein Kohle-Schwelgas oder Kohle-Verdampfungsgas wäre.

US 4,039,392 beschreibt die Verschwelung von Kohle zur Gewinnung von Aromaten, Teersäure und elementaren Schwefel. Die nach der Verschwelung anfallende Restkohle wird verbrannt. Es wird keine zweite thermische Behandlung der Schwelgase beschrieben, die Synthesegas und festen Kohlenstoff liefern könnte.

WO 2013/2691 beschreibt eine Kombination von Vergasung und Pyrolyse von Stoffgemischen, die organische Bestandteile enthalten. Das in der Vergasung des Stoffgemischs entstandene Rohgas wird in einen Crackreaktor eingeleitet. Im Crackreaktor wird das Rohgas in Anwesenheit von Pyrolysekokses und der Asche aus der Vergasung mit Hilfe von Wasserdampf in Synthesegas umsetzt. Der Pyrolysekoks wird in einem dritten Schritt mit Luft verbrannt. Es wird demnach kein Pyrolysekoks ausgetragen.

Im genannten Stand der Technik werden die Restkohle und die aus dieser gewonnenen flüchtigen Bestandteile teilweise thermisch verwertet, so dass der Carbon Footprint, analog einer Verbrennung der Einsatzkohle, hoch ist. Lediglich bei einer chemischen Verwertung der flüchtigen Bestandteile, wie z.B. in DE 10 2011 113 504 A1 offenbart, wird ein reduzierter Carbon Footrpint erreicht.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zu Grunde, ein Verfahren zu entwickeln, das es ermöglicht, aus den großen Vorkommen minderwertiger Kohle mit niedrigem Inkohlungsgrad, insbesondere mit einem molaren H- zu C-Verhältnis in der wasser- und asche-freien Kohle größer 0,6, z.B. Braunkohle, drei hochwertige, separat vorliegende Produkte wie Synthesegas, hochreinen Kohlenstoff und eine schadstoffarme Restkohle mit in Summe auf die Produkte bezogen geringeren Carbon Footprint (Kohlendioxidausstoß) zu erzeugen als mit der Kombination der bekannten Verfahren wie z.B. Kohlevergasung, Kohleverkokung, Methansteamreforming, Ölraffination. Das Synthesegas kann beispielsweise zur Herstellung organischer Produkte, wie Methanol, Dimethylether, Benzin oder Diesel, verwendet werden. Der hochreine Kohlenstoff kann beispielsweise Raffinerie-Petrolkoks ersetzen.

Der Inkohlungsgrad charakterisiert die chemische und physikalische Eigenschaften der Kohlen wie Wassergehalt, Kohlenstoffgehalt, Gehalt an flüchtigen Bestandteilen, Brennwert und Vitrinit-Reflexion (Maceral). Allgemein gilt, dass der Inkohlungsgrad umso höher ist, je höher der Kohlenstoffanteil in der wasser- und asche-freien Kohle ist.

„Hochreiner Kohlenstoff“ bedeutet in diesem Zusammenhang, dass der Kohlenstoffanteil größer als 99,9 mol-% ist, bevorzugt größer als 99,95 mol.-%.

Es soll insbesondere ermöglicht werden, flüssige Produkte wie Methanol, Dimethylether, Benzin oder Fischer/Tropsch-Diesel mit einem zumindest äquivalenten Carbon Footprint herzustellen als bei einer Herstellung aus Erdöl oder Erdgas. Somit könnte aufgrund des

erfindungsgemäßen Verfahrens die Importe von Erdöl oder Erdgas sowie von Steinkohle für die Stromherstellung reduziert werden. Die Steinkohleförderung wurde in den letzten Jahren in Deutschland sukzessive runter gefahren und soll bis 2018 vollkommen eingestellt werden. Da jedoch weiterhin Bedarf an Steinkohle besteht, wird derzeit Steinkohle importiert.

Technisch wird die Aufgabe erfindungsgemäß mit einem Verfahren zur parallelen Erzeugung von Synthesegas, Kohlenstoff und einer Restkohle aus einer Einsatzkohle mit einem molaren H- zu C-Verhältnis in der wasser- und asche-freien Kohle von größer 0,5, dadurch gelöst, dass in einer ersten Stufe mindestens ein Teil der flüchtigen Bestandteile der Einsatzkohle thermisch bei Temperaturen von 500 bis 1000°C aus der Einsatzkohle ausgetrieben werden und mindestens ein Teil dieser flüchtigen Bestandteile nachfolgend in einer zweiten Stufe thermisch bei Temperaturen von 1000 bis 1800°C zu Synthesegas und Kohlenstoff umgesetzt werden und beide Reaktionsprodukte der zweiten Stufe aus dem Reaktor ausgetragen werden, wobei die Umsetzung der zweiten Stufe als unterstöchiometrische Reformierung und thermische Zersetzung durchgeführt wird.

Die Temperaturen in der ersten Stufe können zwischen 400 und 1200°C betragen, vorteilhaft zwischen 600 und 900 °C, bevorzugt zwischen 600 und 800 °C, besonders bevorzugt zwischen 700 und 800°C, insbesondere ca. 750°C. Mit höherer Verschwelungstemperatur nimmt der Kohlenstoff-Gehalt des Schwelgases tendenziell ab und der Wasserstoff-Gehalt des Schwelgases tendenziell zu; der Sauerstoff-Gehalt des Schwelgases ist tendenziell temperaturunabhängig (siehe „Versuchsergebnisse der trockenen Destillation einer Braunkohle bei verschiedenen Temperaturen“ von A. Naumann nach Versuchen von W. Weber, Zeitschrift für Elektrochemie, Bd. 22, 1916, Seite 109).

Bevorzugt beträgt der Druck in der ersten Stufe 1 bis 25 bar, bevorzugt 1 bis 5 bar, insbesondere 1 bis 2 bar.

Vorteilhaft werden 10 bis 100 %, bevorzugt 30 bis 70 %, insbesondere 40 bis 60 %, der flüchtigen Bestandteile in Bezug auf die wasserfreie- und asche-freie Einsatzkohle ausgetrieben. Der Gehalt an anzutreibenden flüchtigen Bestandteilen kann durch den Temperatur- und Druckbereich eingestellt werden, sowie durch die Größe der Einsatzkohlepartikel und den Grad der Vortrocknung der Einsatzkohle.

Vorteilhaft weist die Einsatzkohle ein molares H- zu C-Verhältnis in der wasser- und asche-freien Kohle von größer 0,55 auf, bevorzugt größer als 0,6.

Da der in der Einsatzkohle vorliegende Sauerstoff bei der Verschwelung unter Verbrauch von Wasserstoff vorwiegend Wasser bildet, kann die Einsatzkohle allgemein mit der Formel

$$CH_xO_y = CH_{x-2y} + y\ H_2O$$

mit:

vorteilhaft x – 2y = 0,50 bis 0,75 angegeben werden. Bevorzugt liegt der „x – 2y“-Wert der Einsatzkohle bei 0,55 bis 0,7, insbesondere bei 0,6 bis 0,65. Besonders bevorzugt ist Weichbraunkohle mit einem „x – 2y“-Wert von = 0,64.

Generell wird die höchste Ausbeute an flüchtigen Komponenten bei Kohlen mit dem höchsten „x – 2y“-Wert, d.h. z.B. Flammkohle mit x – 2y = 0,72, erzielt. Da Flammkohle jedoch deutlich teuer ist als z.B. Weichbraunkohle, liegt das wirtschaftliche Optimum vorteilhaft bei einem mittleren „x – 2y“-Wert. Vorteilhaft besitzt die Restkohle ein molares H:C-Verhältnis von 0,3 bis 0,8, bevorzugt von 0,4 bis 0,8, insbesondere von 0,5 bis 0,7.

Der „x – 2y“-Wert der Restkohle beträgt ebenso vorteilhaft 0,1 bis 0,8, bevorzugt von 0,2 bis 0,7, insbesondere von 0,3 bis 0,6. Vorteilhaft ist der „x – 2y“-Wert der Restkohle um 10 bis 60%, bevorzugt um 30 bis 60% und insbesondere um 40 bis 50 % im Bezug auf den „x – 2y“-Wert der Einsatzkohle reduziert.

Als flüchtige Bestandteile, auch Schwelgase genannt, sind insbesondere Wasserstoff, Methan, schwere Kohlenwasserstoffe wie z.B. Braunkohleschwelteer, Kohlestoffmonoxid und Kohlenstoffdioxid zu nennen. Aus Braunkohleschwelteer lassen sich insbesondere Benzin, Gelböl, Kreosotöl, Gasöl, Paraffinöl, Hartparaffin, Weichparaffin, Teerpech und Teerkoks gewinnen.

Aufgrund der unterschiedlichen Zusammensetzung des Ausgangsedukts „Einsatzkohle“ sind die Produktausbeuten und –zusammensetzungen stark von der Art der eingesetzten Kohlen abhängig und können ggf. erheblich variieren.

Neben der genannten bevorzugten Braunkohle, die genau genommen Weichbraunkohle ist, gibt es folgende andere mögliche Einsatzkohlen mit folgenden Zusammensetzungen (Wasser- und Asche-frei gerechnet):

		C	H	O
		mol-%	mol-%	mol-%
Weichbraunkohle:	$CH_{1,2}O_{0,28}$	40,9	47,3	11,4
Hartbraunkohle	$CH_{0,8}O_{0,14}$	50,2	42,2	7,2
Flammkohle	$CH_{0,9}O_{0,09}$	50,9	44,1	4,6
Gasflammkohle	$CH_{0,8}O_{0,08}$	52,9	42,7	4,0
Gaskohle	$CH_{0,6}O_{0,05}$	56,1	40,7	2,9
Fettkohle	$CH_{0,6}O_{0,03}$	59,7	38,0	1,9

Vorteilhaft weist das Schwelgas nach der ersten Stufe folgende Zusammensetzung auf:

Wasserstoff im Bereich von 30 bis 50 mol-% im Bezug auf die Gesamtmenge an Schwelgas, bevorzugt von 30 bis 45 mol-%, insbesondere 40 bis 45 mol-%; Methan im Bereich von 25 bis 15 mol-%, bevorzugt von 20 bis 25 mol%, schwere Kohlenwasserstoffe im Bereich von 4 bis 1 mol-%, bevorzugt von 3 bis 4 mol%, Kohlenmonoxid im Bereich von 10 bis 20 mol-%,

bevorzugt von 10 bis 15 mol-%, Kohlenstoffdioxid im Bereich von 5 bis 15 mol-%, bevorzugt im Bereich von 5 bis 10 mol-%.

Der Sauerstoffgehalt des Schwelgases liegt vorteilhaft bei 1 bis 25 mol.-%, bevorzugt bei 2 bis 20 mol.-%, insbesondere bei 5 bis 15 mol.-%.

Bevorzugt wird in der ersten Stufe weniger als 25 mol.-% Wasserdampft, im Bezug auf die ggf. vorgetrocknete Einsatzkohle, zugeführt, bevorzugt weniger als 10 mol.-%, besonders bevorzugt weniger als 5 mol.-%; insbesondere wird in der ersten Stufe kein Wasserdampf zugegeben.

Ferner ist bevorzugt, dass in der ersten Stufe weniger als 10 mol.-% Sauerstoff, im Bezug auf die ggf. vorgetrocknete Einsatzkohle, zugeführt wird, bevorzugt weniger als 5 mol.-%; insbesondere wird in der ersten Stufe kein Sauerstoff zugegeben wird.

Vorteilhaft besteht die in der ersten Stufe eingesetzte Einsatzkohle aus vorgetrockneter Braunkohle, deren Wassergehalt nach der Trocknung bevorzugt zwischen 0 und 25 Gew.-% liegt, besonders bevorzugt zwischen 1 und 15 Gew-%, ganz besonders bevorzugt zwischen 2 bis 12 Gew-%, insbesondere zwischen 5 und 10 Gew-% liegt. Vorteilhaft wird eine Vortrocknung mit Hilfe einer Brüdenkompression durchgeführt, wie bei der Wirbelschichttrocknung mit integrierter Abwärmenutzung, entwickelt von den Rheinischen Braunkohlewerken in Köln (siehe www.rwe.com/web/cms/mediablob/de/535344/.../Stand-der-Entwicklung.pdf).

Durch die Verschwelung in der ersten Stufe wird die Einsatzkohle vorteilhaft in eine schadstoffarme Restkohle umgewandelt wird, die aschefrei einen Heizwert zwischen 22 und 28 MJ/kg aufweist, typisch sind 24 bis 26 MJ/kg. Die schadstoffarme Restkohle wird vorteilhaft aus dem Verschwelungsreaktor bzw. dem Reaktorbereich der Schwelung ausgetragen.
Mit dieser Restkohle kann z.B. Importsteinkohle mit einem typischen Heizwert von 28 bis 30 MJ/kg oder getrocknete Braunkohle substituiert werden. Schadstoffarm bedeutet in diesem Zusammenhang, dass die Restkohle bezogen auf die anfängliche Schadstoffmenge mindestens 10 % weniger Schadstoffe, bevorzugt mindestens 30 % weniger, insbesondere mindestens 50 % weniger, als die Einsatzkohle enthält.

Enthalten z.B. 1000g Kohle anfänglich einen Schadstoffgehalt von 5 Gew-%, so sind das 1000 g x 0,05 = 50 g Schadstoffe. Wenn während der Verschwelung 30 % der anfänglich vorhandenen Schadstoffmenge aus der Einsatzkohle entweichen, enthält die Restkohle nur noch 50 g x 70% = 35 g Schadstoffe.

Eine Zusammenfassung der Schadstoffe und deren Konzentrationen in Steinkohlen gibt eine „Analyse der Schwermetallströme in Steinkohleförderungen – Einfluss der Kohlesorte und

des Lastzustandes“ von O. Rentz und Ch. Martel, www.fachdokumente.lubw.-badenwürtemberg.de. Danach wurden in Steinkohlen die Schadstoffe As, Cd, Co, Cr, Cu, F, Hg, Mn, Ni. Pb, Sb, Se, V und Zn im ppm-Bereich nachgewiesen. Außerdem enthalten Braunkohlen immer auch bis zu einigen Gewichtsprozenten an Schwefel. Diese Schadstoffe gelangen heute zumindest zum Teil bei der Verstromung in Kohlekraftwerken in die Atmosphäre.

Die erste Stufe, die Verschwelung, kann vorteilhaft in einem Drehrohrofen, Schachtofen Wirbelschicht- oder Wanderbettreaktor durchgeführt werden. Das Produktionsbett der ersten Stufe ist vorteilhaft ein Schüttbett aus der Einsatzkohle.

Unter dem Begriff „Festbett“ wird verstanden, wenn der feste Reaktorinhalt nicht fluidisiert ist und ruht; unter dem Begriff „Wanderbett“, wenn der feste Reaktorinhalt nicht fluidisiert ist, sich aber durch den Reaktor bewegt, und unter dem Begriff „Wirbelbett“, wenn der feste Reaktorinhalt zumindest in der Reaktionszone zumindest teilweise fluidisiert ist und sich durch den Reaktor bewegt. Unter dem Begriff „Wirbelbett“ wird somit auch ein Produktionsbett verstanden, wenn der feste Reaktorinhalt in der Reaktionszone zumindest teilweise fluidisiert ist und oberhalb und/oder unterhalb der Reaktionszone der feste Reaktorinhalt sich bewegt, aber nicht mehr fluidisiert ist.

Eine bevorzugte Ausgestaltung des erfindungsgemäßen Verfahrens sieht weiter vor, dass in der ersten Stufe das Austreiben der flüchtigen Bestandteile aus der vorteilhaft vorgetrockneten Einsatzkohle in Gegenwart eines sich von oben nach unten bewegenden Bettes aus der Einsatzkohle erfolgt und im Gegenstrom dazu von unten nach oben ein gasförmiger Kreislaufstrom geführt wird. Vorteilhaft besteht dieser Kreislaufstrom aus den flüchtigen Bestandteilen der Einsatzkohle und weist beim Starten der Verschwelung als Basisgas Methan, überhitzten Wasserdampf und/oder Kohlenstoffdioxid auf, bevorzugt Methan und/oder überhitzten Wasserdampf, insbesondere Methan. Vor dem Austreten aus dem Kohlebett wird dieser Kreislaufstrom, der an dieser Stelle mit den flüchtigen Komponenten angereichert ist, durch die eintretende vorteilhaft vorgetrocknete Kohle, bevorzugt Braunkohle, gekühlt, wodurch diese Kohle erwärmt wird. Die Abkühlung des mit den flüchtigen Komponenten angereicherten Kreislaufstromes erfolgt sinnvollerweise nur soweit, dass keine nennenswerten Mengen an flüchtigen Komponenten auskondensieren, wobei die zu wählende Temperatur von der Gaszusammensetzung und dem Druck abhängt.

Dieser angereicherte Kreislaufstrom, vorteilhaft mit einem Verhältnis Kreislaufgas zu Gas, das in die zweite Stufe eingeleitet wird, von 0,1 zu 10, bevorzugt 0,5 bis 5, besonders bevorzugt 0,75 bis 2,5, insbesondere 1 bis 2, wird anschließend vorteilhaft aufgetrennt in den Rückführstrom, der wieder in das untere Ende des Kohlebettes rückgeführt wird und in einen Strom, der vorteilhaft ohne weitere Behandlung der zweiten Stufe zugeführt wird. Weitere Behandlungen könnten gezielte Abtrennungen von Komponenten oder eine Verdichtung des Gasstromes sein.

Der Rückführstrom wird vorteilhaft weiter abgekühlt auf eine Temperatur von vorteilhaft 20 bis 80 °C. Dabei kondensieren Wasser und die kondensierbaren organischen Komponenten aus. Der so gekühlte und getrocknete Rückführstrom tritt als Kreislaufstrom am unteren Ende des Kohlebettes wieder in dieses ein und kühlt dort die austretenden Restkohle ab.

Das Kondensat aus dem Rückführstrom wird vorteilhaft in einem Phasenscheider in eine Wasserphase und eine organische Phase getrennt, wobei die organische Phase in geeigneter Weise der zweiten Stufe zugeführt wird.

Die Energiezufuhr der ersten Stufe kann sowohl direkt als auch indirekt erfolgen. Die Art der Energiezufuhr kann sowohl elektrischer als auch thermischer Natur sein. Vorteilhaft wird die endotherme Verschwelung in der ersten Stufe durch thermische Energie aufrechterhalten.

Bei der direkten thermischen Energiezufuhr wird vorteilhaft ein Teil der Schwelgase oxidiert. Es ist aber auch nicht auszuschließen, dass ein Teil der kohlenwasserstoffhaltigen Schüttung in der ersten Stufe ebenfalls oxidiert wird. Als Oxidationsmittel dient beispielsweise reiner Sauerstoff oder mit Sauerstoff angereicherte Luft mit einem O2-Gehalt von größer als 80% mol-%, wobei unter reinem Sauerstoff stark angereicherte Luft mit einem O2-Gehalt größer 99 mol-% verstanden wird.

Eine günstige Ausführungsform ist dabei folgende Prozessführung: Gas wird aus dem heißen Bereich der Schüttung abgezogen, in einer Brennkammer mit dem Sauerstoff verbrannt und die heißen Rauchgase wieder in den heißen Bereich der Schüttung zurückgeführt und verteilt.

Mit der bei der Oxidation freiwerdenden Verbrennungswärme wird vorteilhaft die Wärme der Verschwelung bereitgestellt.

Bei der indirekten thermischen Wärmezufuhr werden vorteilhaft in die Schüttungen Wärmetauscher installiert. Diese Wärmetauscher können vorteilhaft sowohl eine Plattenform besitzen als auch Rohre sein. Im Fall der Rohre können die Schüttungen sowohl in den Rohren als auch um die Rohre fließen. Im Fall, dass die Rohre von den Schüttungen umspült werden, strömt in den Rohren ein heißes Rauchgas, das seine Wärme über die Rohrwand an die Schüttungen abgibt und sich dabei beim Durchströmen der Rohre abkühlt. Vorteil der indirekten thermischen Wärmezufuhr ist, dass ein kostengünstiger Brennstoff bei Umgebungsdruck mit Luft außerhalb der Reaktionsräume verbrannt werden kann.

Alternativ kann vorteilhaft die in der ersten Stufe zum Austreiben der flüchtigen Bestandteile aus der Kohle erforderliche Wärme durch elektrischen Strom zugeführt werden. Dies kann durch elektromagnetische Induktion erfolgen oder durch Durchleiten von elektrischem Strom durch das Bett der Einsatzkohle, wobei dieses als Widerstand dient und sich dabei erhitzt. Des Weiteren kann der Energieeintrag durch indirekte elektrische Beheizung erfolgen.

Eine bevorzugte Variante des erfindungsgemäßen Verfahrens besteht darin, dass die in der ersten Stufe zum Austreiben der flüchtigen Bestandteile aus der Kohle erforderliche Wärme durch indirekte thermische Wärmezufuhr durch Verbrennung der Einsatzkohle oder der Restkohle mit Luft erfolgt.

Besonders bevorzugt ist die indirekte Beheizung durch heiße Rauchgase. Dabei durchströmen heiße Rauchgase Wärmetauscherrohre, die außen von der Einsatzkohle umspült werden.

Die in der ersten Stufe gebildeten Schwelgase werden vorteilhaft ohne weitere Abkühlung außerhalb des Reaktors der Verschwelung oder des Reaktorbereiches der Verschwelung und vorteilhaft ohne weitere Aufarbeitung in die zweite Stufe geführt. Auch die in den Schwelgasen enthaltenen Schwefelverbindungen und sonstigen Schadstoffe werden vorteilhaft mit in die zweite Stufe geführt, in der die thermische Umsetzung erfolgt.

Vorteilhaft werden die durch das Einsatzkohlebett gekühlten flüchtigen Bestandteile am Kopf des Verschwelungsreaktors entnommen. Eine alternative vorteilhafte Prozessführung besteht darin, die flüchtigen Bestandteile aus dem heißen Bereich der Einsatzkohle-Schüttung abzuziehen.

In einer zweiten Stufe werden die flüchtige Bestandteile, insbesondere das Methan und die höheren Kohlenwasserstoffe, vorteilhaft thermisch bei Temperaturen bevorzugt zwischen 1000 bis 1600 °C und bei Drücken zwischen 1 und 25 bar, in Synthesegas und Kohlenstoff umgesetzt (siehe z.B. WO 2013/004398).

Die Temperaturen in der zweiten Stufe betragen vorteilhaft zwischen 1000 und 1600 °C, insbesondere zwischen 1100 und 1300 °C.

Bevorzugt beträgt der Druck in der zweiten Stufe 1 bis 10 bar, insbesondere 1 bis 5 bar. Vorteilhaft ist der Druck in der zweiten Stufe um 0,01 bis 2 bar, bevorzugt um 0,01 bis 1 bar, bevorzugt um 0,01 bis 0,5 bar geringer als der Druck in der ersten Stufe. Vorteilhaft werden die erste und zweite Stufe somit auf einem ähnlichen Druckniveau durchgeführt.

Vorteilhaft wird die thermische Umsetzung der zweiten Stufe in Anwesenheit fester Trägermaterialien, bevorzugt Wärmeträgermaterialen, durchgeführt, auf denen sich der in der Spaltungsreaktion der Kohlenwasserstoffe gebildete Kohlenstoff vornehmlich, insbesondere zu größer als 90 % im Bezug auf den maximal pyrolysierbaren Kohlenstoffgehalt des Schwelgases, anlagert. Diese festen Träger können zur regenerativen Wärmeintegration genutzt werden.

Das Produktionsbett ist vorteilhaft ein Schüttbett aus festen Trägermaterialien. Die zweite Stufe, die thermische Zersetzung, kann vorteilhaft in einem Festbett-, Wirbelschicht- oder Wanderbettreaktor durchgeführt werden, wobei unter dem Begriff „Wirbelbett“ auch ein

Produktionsbett verstanden wird, wenn der feste Reaktorinhalt in der Reaktionszone zumindest teilweise fluidisiert ist und oberhalb und/oder unterhalb der Reaktionszone der feste Reaktorinhalt sich bewegt, aber nicht mehr fluidisiert, ist.

Die Trägermaterialien des Produktionsbettes sind vorteilhaft temperaturbeständig im Bereich von 1000 bis 1800°C, bevorzugt 1300 bis 1800°C, besonders bevorzugt 1500 bis 1800°C, insbesondere 1600 bis 1800°C.

Als temperaturbeständige Trägermaterialien kommen vorteilhaft z.B. keramische Trägerpartikel, insbesondere Werkstoffe gemäß DIN EN 60 672-3 wie z.B. Alkali-Aluminiumsilikate, Magnesiumsilikate, Titanate, Erdalkali-Aluminiumsilikate, Aluminium- und Magnesiumsilikate, Mullit, Aluminiumoxid, Magnesiumoxid und/oder Zirkonoxid in Betracht. Ferner können nicht genormte keramische Hochleistungswerkstoffe wie z.B. Quarzglas, Siliciumcarbid, Borcarbid und/oder Nitride als temperaturbeständige Trägermaterialien dienen. Diese Wärmeträgermaterialien können gegenüber dem darauf abgesetzten Kohlenstoff ein unterschiedliches Ausdehnungsvermögen aufweisen.

Ferner ist die Verwendung von kohlenstoffhaltigen Material, als Granulat, vorteilhaft. Unter einem kohlenstoffhaltigen Granulat ist in der vorliegenden Erfindung ein Material zu verstehen, das vorteilhaft aus festen Körnern besteht, die mindestens 50 Gew.-%, bevorzugt mindestens 80 Gew.-%, weiter bevorzugt mindestens 90 Gew.-% Kohlenstoff, weiter bevorzugt mindestens 95 Gew.-%, insbesondere mindestens 98 Gew.-% Kohlenstoff aufweisen.

Das kohlenstoffhaltige Granulat ist vorteilhaft kugelförmig. In dem erfindungsgemäßen Verfahren kann eine Vielzahl von unterschiedlichen kohlenstoffhaltigen Granulaten eingesetzt werden. Ein derartiges Granulat kann beispielsweise überwiegend aus Kohle, Koks, Koksgrus und/oder Mischungen hieraus bestehen. Ferner kann das kohlenstoffhaltige Granulat 0 bis 15 Gew.-% bezogen auf die Gesamtmasse des Granulats, bevorzugt 0 bis 5 Gew.-%, Metall, Metalloxid und/oder Keramik enthalten.

Das in den Schwelgasen enthaltene Ammoniak wird in der zweiten Stufe vorteilhaft in Stickstoff und Wasserstoff zersetzt.

Bei der thermischen Umsetzung werden auf Grund der hohen Temperaturen das Methan und die höheren Kohlenwasserstoffe in einer endothermen Reaktion weitgehend, vorteilhaft mit größer als 90 % in Synthesegas und Kohlenstoff umgesetzt. Zu den höheren Kohlenwasserstoffen gehören unter anderen Rohteer, Naphthalin und BTX (Gemisch aus Benzol, Toluol und Xylolen). Diese Produkte werden in einer thermischen Umsetzung gegenüber Methan bevorzugt umgesetzt.

In welchem Bereich der Methanumsatz eingestellt werden soll, hängt vor allem von der Art der Folgeprozesse ab. Der Methanumsatz lässt sich durch den gewählten Druck und

Temperatur einstellen. Es kann z.B. vorteilhaft sein, Methan in der Pyrolyse nicht über 95% umzusetzen und das nicht umgesetzte Methan dann im nachfolgenden Prozessschritt auszuschleusen. Dies kann z.B. vorteilhaft sein, wenn der Folgeprozess ein Kreisgasprozess benötigt, wie z.B. die Methanol-Synthese oder der Fischer-Tropsch-Prozess, oder die Abtrennung des Methans aus dem Pyrolysegas in dem nachfolgenden Prozess z.B. durch eine Druckwechselabsorption oder eine Temperaturwechselabsorption, mit einem geringeren Aufwand möglich ist, als in der Pyrolyse.

Die thermische Umsetzung in der zweiten Stufe ist vorteilhaft eine „unterstöchiometrische Reformierung". Unterstöchiometrische Reformierung bedeutet hier, dass der O-Gehalt des Prozessgases beinhaltend die Schwelgase (flüchtigen Bestandteile der Einsatzkohle) und ggf. Sauerstoff für eine autotherme Beheizung, in der zweiten Stufe nicht ausreicht, alle Komponenten in der Gasphase zu halten. Bei der unterstöchiometrischen Reformierung ist das molare C:O Verhältnis größer als 1:1. Die Wahl des konkreten unterstöchiometrischen Verhältnisses hängt von dem gewünschten Synthesegas-Produktstrom ab. Bei der unterstöchiometrischen Reformierung fällt somit neben dem Synthesegas (bestehend aus H2, CO, CO2, H2O) immer auch eine feste kohlenstoffhaltige Phase an. Beide Reaktionsprodukte werden aus dem Reaktor bzw. der Reaktionszone der thermischen Umsetzung ausgetragen.

Bei der thermischen Umsetzung der zweiten Stufe reagieren die sauerstoffhaltigen Komponenten der Schwelgase teilweise, in Abhängigkeit vom gewählten Druck, mit den kohlenstoffhaltigen Komponenten gemäß den Reaktionsgleichungen:

$H_2O + C = CO + H_2$	Vergasung
$x\ H_2O + C_xH_y = x\ CO + (x + y/2)\ H_2$	Reformierung
$CO_2 + C = 2\ CO$	Boudouardreaktion

In der Gleichung für die Reformierung kann x vorteilhaft zwischen 1 und 30 und y vorteilhaft zwischen 2 und 60 liegen.

Die kohlenstoffhaltigen Komponenten, die aufgrund des unterstöchiometrischen Verhältnisses nicht reformiert wurden, werden gemäß der folgenden Reaktionsgleichung thermisch zersetzt:

$$\rightarrow\ CH_4 \qquad C + 2\ H_2$$
$$\rightarrow\ C_X H_Y \qquad x\ C + y/2\ H_2$$

Der Ammoniak wird bei der thermischen Umsetzung zumindest teilweise, in Abhängigkeit von der gewählten Temperatur und dem Druck, in Stickstoff und Wasserstoff zersetzt.

$$\rightarrow\ 2\ NH_3 \qquad N_2 + 3\ H_2$$

Bei den gewählten Temperaturen von 1000 bis 1600°C in der zweiten Stufe liegt das Gleichgewicht der Boudouardreaktion auf der Seite von Kohlenmonoxid. Um die

Rückreaktion des Kohlenmonoxids zu Kohlendioxid zu vermeiden, wird das heiße Produktgas der zweiten Stufe vorteilhaft möglichst schnell abgekühlt; diese Abkühlung kann besonders bevorzugt durch einen direkten Wärmeübergang vom heißen Produktgas zum kalten Bett aus Trägermaterialien durchgeführt werden.

Demnach kann das Wasserstoff- zu Kohlenstoffverhältnis durch den gewählten Druck aufgrund der Reformierungsreaktionen auf die Erfordernisse der Folgeprozesse angepasst werden.

Der bei der Pyrolyse gebildete Kohlenstoff bildet sich je nach Beheizungskonzept in der Gasphase oder an den Trägermaterialien und setzt sich auf diesen ab und wird aus dem Pyrolyse-Reaktor ausgetragen. Der Kohlenstoff liegt nun in hochreinem Zustand vor und kann z.B. Raffinerie-Petrolkoks ersetzen.

Das Verfahren der zweiten Stufe wird vorteilhaft ohne die Anwesenheit eines technischen Katalysators ausgeführt, wobei ein technischer Katalysator dadurch gekennzeichnet, dass er gezielt hergestellt und eingesetzt wird.

Die Energiezufuhr in die zweite Stufe, die thermische Umsetzung, kann ebenso sowohl direkt als auch indirekt erfolgen. Außerdem kann die Art der Energiezufuhr sowohl elektrischer als auch thermischer Natur sein.

Die direkte elektrische Energiezufuhr kann sowohl induktiv als auch ohmsch erfolgen. In beiden Fällen stellen die jeweiligen kohlenstoffhaltigen Schüttungen einen entsprechenden Widerstand dar. Vorzuziehen ist in dem Erfindungsfall die ohmsche Variante, da hierbei alle elektrischen Verluste, die ab Ende der äußeren Stromzuführung entstehen, direkt der Aufheizung der Schüttungen zugutekommen.

Die Schüttungen können dabei sowohl als Wirbelbett, Wanderbett oder als auch als Festbett ausgebildet sein, wobei im Fall der direkten elektrischen Beheizung die Festbettvariante zu bevorzugen ist.

In einer bevorzugten Ausführung werden zwei Elektroden in die Schüttungen installiert, zwischen denen die Schüttungen als elektrischer Widerstand fungieren und sich beim Durchleiten des Stromes aufgrund der elektrischen Durchleitungsverluste erhitzen. Der Stromfluss kann dabei sowohl quer zu den Strömungsrichtungen der Schüttungen als auch längs dazu erfolgen.

Bei der indirekten elektrischen Energiezufuhr werden elektrische Heizstäbe von den jeweiligen Schüttungen umspült. Diese elektrischen Heizstäbe erhitzen sich, wenn Strom durch sie fliest und geben diese Wärme an die sie umgebende Schüttungen ab.
Bei der direkten thermischen Energiezufuhr wird vorwiegend ein Teil der Pyrolyse- bzw. Reformierungsgase oxidiert. Es ist aber auch nicht auszuschließen, dass ein Teil der

kohlenstoffhaltigen Schüttung in der zweiten Stufe ebenfalls oxidiert wird. Als Oxidationsmittel dient beispielsweise reiner Sauerstoff oder mit Sauerstoff angereicherte Luft mit einem O2-Gehalt von größer als 80 mol-%, wobei unter reinem Sauerstoff stark angereicherte Luft mit einem O2-Gehalt größer 99 mol-% verstanden wird.

Mit der bei der Oxidation freiwerdenden Verbrennungswärme werden vorteilhaft die Wärmen der bereits oben genannten endothermen Reaktionen bereitgestellt.

Eine günstige Ausführungsform ist folgende Prozessführung: Gas wird aus dem heißen Bereich der jeweiligen Schüttung abgezogen, in einer Brennkammer mit dem Sauerstoff verbrannt und die heißen Rauchgase wieder in den heißen Bereich der Schüttung verteilt.

Bei der indirekten thermischen Wärmezufuhr werden vorteilhaft in die Schüttungen Wärmetauscher installiert. Diese Wärmetauscher können vorteilhaft sowohl eine Plattenform besitzen als auch Rohre sein. Im Fall der Rohre können die Schüttungen sowohl in den Rohren als auch um die Rohre fließen.

Im Fall, dass die Rohre von den Schüttungen umspült werden, strömt in den Rohren ein heißes Rauchgas, das seine Wärme über die Rohrwand an die Schüttungen abgibt und sich dabei beim Durchströmen der Rohre abkühlt.

Vorteil der indirekten thermischen Wärmezufuhr ist, dass ein kostengünstiger Brennstoff bei Umgebungsdruck mit Luft außerhalb der Reaktionsräume verbrannt werden kann.

Die detaillierte Beschreibung zu der elektrischen Beheizung der zweiten Stufe, der thermischen Umsetzung, gilt auch für die erste Stufe, der Verschwelung.

Weiterhin ist es vorteilhaft, dass die in der zweiten Stufe zur thermischen Umsetzung der aus der Kohle ausgetriebenen Bestandteile erforderliche Wärme durch elektrischen Strom und /oder Sauerstoffzugabe für einen Oxidationsprozess zugeführt wird. Auch in diesem Fall kann die Wärmezuführung durch elektromagnetische Induktion erfolgen oder durch Durchleiten von elektrischem Strom durch das kohlenstoffreiche Granulat, wobei dieses als Widerstand fungiert und sich dabei erhitzt. Eine weitere Möglichkeit der Wärmezuführung besteht in der Erwärmung eines Gases in einer außerhalb des Reaktionsraumes angeordneten Heizeinrichtung mit Hilfe eines Lichtbogens und nachfolgender Einleitung des erhitzten Gasstromes in den Reaktionsraum.

Eine weitere Ausgestaltung des erfindungsgemäßen Verfahrens sieht vor, dass das in der zweiten Stufe, der thermischen Umsetzung von Methan und den höheren Kohlenwasserstoffen, eingesetzte Wärmeträgermaterial vorteilhaft aus einem kohlenstoffreichen Granulat besteht, das im Kreislauf geführt wird. Zweckmäßigerweise ist die Schüttung aus dem kohlenstoffreichen Granulat als Wander- oder Wirbelbett ausgebildet. Diese Schüttung wird im folgenden Kohlenstoff-Bett genannt.

Eine weitere Variante des erfindungsgemäßen Verfahrens sieht vor, dass die in der zweiten Stufe erfolgende Umsetzung der aus der Kohle ausgetriebenen flüchtigen Bestandteile zu Synthesegas und hochreinen Kohlenstoff in Gegenwart eines sich von oben nach unten bewegten Bettes aus kohlenstoffreichem Granulat stattfindet, welches zumindest teilweise im Kreislauf geführt wird. Im Gegenstrom dazu werden die aus der Einsatzkohle ausgetriebenen flüchtigen Komponenten geführt, deren gasförmige Reaktionsprodukte nach Pyrolyse und Vergasung bzw. Reformierung am oberen Ende des Kohlenstoffbettes durch den eintretenden Kohlenstoff gekühlt werden und dort ausgetragen werden, wobei der Kohlenstoff am unteren Ende mehr oder minder heiß ausgetragen wird.

Dabei ist es wiederum zweckmäßig, dass der am unteren Ende der zweiten Stufe austretende heiße Kohlenstoff durch einen Inertgasstrom abgekühlt wird, der zur Vortrocknung der Einsatzkohle genutzt und im Kreislauf nach Auskondensation des Wassers wieder zum Abkühlen des heißen Kohlenstoffes eingesetzt wird.

Der heiße Inertgasstrom zur Kühlung des austretenden heißen Kohlenstoff kann jedoch auch zur Erzeugung von Wasserdampf verwendet werden. Dieser Wasserdampf kann einerseits im Aufarbeitungsverfahren des Prozesses zur Umsetzung des Synthesegases zu Methanol oder Dimethylether verwendet werden oder zur Erzeugung von Strom.

Da sämtliche Umwandlungsprozesse Energie benötigen, ist es vorteilhaft, das erfindungsgemäße Verfahren als Hybridverfahren auszugestalten, so dass es auch mit regenerativ gewonnenen Überschussstrom betrieben werden kann (siehe WO 2014/090914). Bei dem Hybridverfahren sind vorteilhaft die Reaktoren, beziehungsweise Reaktionsbereiche für beiden Stufen (Verschwelung und thermische Umsetzung, d.h. Pyrolyse, Vergasung, Reformierung, Boudouardreaktion) mit je zwei Beheizungssystemen, insbesondere mit einem elektrischen und einem nicht-elektrischen Beheizungssystem, ausgestattet. In Zeiten eines Überangebotes regenerativ gewonnenen Stromes werden beide Stufen elektrisch beheizt. In der restlichen Zeit durch irgendein der oben beschriebenen Beheizungssysteme. Dadurch kann der Carbon Footprint des Gesamtverfahrens weiter gesenkt werden.

Eine weitere Ausgestaltung des erfindungsgemäßen Verfahrens sieht vor, dass das die zweite Stufe verlassende Synthesegas entschwefelt und gereinigt wird (in „Chemische Technik, Prozesse und Produkte, Band 4, Winnacker – Küchler, 5. Auflage, Wiley-VCH, S. 353 ff.). Dabei werden die schwefelhaltigen Verbindungen und die sonstigen in dem Gasgemisch vorliegenden Schadstoffe, wie beispielsweise Quecksilber, aus dem Gasgemisch entfernt. Das nach der Entschwefelung und Reinigung vorliegende Gas besteht vorwiegend aus Wasserstoff und Kohlenmonoxid und ggf. teilweise rückreagiertes Kohlendioxid, bevorzugt zu größer als 80 mol-%, besonders bevorzugt zu größer als 90 mol-%, insbesondere zu größer als mol 95 % aus Wasserstoff und Kohlenmonoxid bzw. Kohlendioxyd, wobei der Gehalt an rückreagiertem Kohlendioxid kleiner als 5 % vom Kohlenmonoxid besteht, im Bezug auf das wasserfreie Gas nach der Abgasreinigung.

Eine Verbesserung des erfindungsgemäßen Verfahrens besteht darin, dass der Prozess durch die Steuerung von u.a. Wassergehalt der Einsatzkohle, Temperatur und Druck der jeweiligen Stufen, so betrieben wird, dass das nach der Entschwefelung und Reinigung vorliegende Gas ein Wasserstoff-Kohlenmonoxid-Verhältnis entsprechend des Bedarfes von größer als 2 aufweist. Zu diesem Zweck wird diesem Gas bei der Verwendung für die Synthese zu z.B. Methanol, Dimethylether, Benzin oder Fischer/Tropsch-Kondensat zusätzlich Kohlendioxid zugeführt, so dass dieser Prozess eine Kohlendioxid-Senke darstellt.

Durch die Gewinnung von festem Kohlenstoff und dessen Ausschleusung aus dem Verfahren ist es möglich, dass die Produkte aus dem Synthesegas (z.B. Kraftstoffe) und die Produkte aus der Restkohle (z.B. Strom) insgesamt einen geringeren Carbon Footprint aufweisen, als Produkte aus Kohleverschwelungen und/oder Kohlevergasungen ohne Pyrolyse.

Auf Grund des niedrigen Carbon Footprint ermöglicht das erfindungsgemäße Verfahren neue Möglichkeiten für die Nutzung der Braunkohle. So wird bei der Gewinnung von Synthesegas aus Braunkohle weniger Kohlendioxid freigesetzt als bei den bekannten Verfahren der Kohlevergasung (siehe Figur 6).

Ein weiterer Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens besteht in der Möglichkeit zur Erzeugung von einerseits hochreinem Kohlenstoff und andererseits von schadstoffarmer Restkohle mit einem relativ hohen Heizwert (ca. 26 GJ/t aschefrei). Da bei dem Schwelprozess ein Teil der flüchtigen Schadstoffe wie Schwefel und Quecksilber mit den flüchtigen Komponenten aus der trockenen Einsatzkohle ausgetrieben werden, ist die verbleibende Restkohle umweltverträglicher als die eingesetzte Braunkohle. Auf Grund der Flüchtigkeit von Quecksilber und Schwefelwasserstoff bzw. COS, verbleiben diese Schadstoffe bei der Pyrolyse in der Gasphase und können im Folgenden aus dieser mit Hilfe bekannter Verfahren abgetrennt werden.

Das erfindungsgemäße Verfahren bietet eine langfristige Perspektive zur kohlendioxidarmen Herstellung chemischer Produkte, flüssiger Energieträger, reinen Kohlenstoffes als Petcokeersatz für Kokereien oder die Elektrodenherstellung für die Aluminiumindustrie und schadstoffarmer Kohlen für die Energieerzeugung zum Ausgleich der flukturierenden erneuerbaren Energien. Wobei der Wert der Erfindung nicht darin liegt, die höchste Wertschöpfung aus Braunkohle zu erzielen, sondern darin, eine Wertschöpfung aus der Braunkohle zu erzielen, ohne dabei die Umwelt mit CO2 zu belasten.

Dass es theoretisch möglich ist, aus Braunkohle flüssige Produkte wie Methanol, Dimetylether, Benzin oder Fischert-Tropsch-Kondensat herzustellen, und dabei den CO2-Gehalt der Atmosphäre zu senken, zeigt Beispiel 1, in dem Methanol, d.h. CH3OH, das Produkt ist (siehe Figur 1).

Methanol (in der Figur 1 oben links dargestellt) benötigt zu dessen Herstellung die Einsatzstoffe Kohlenstoff und Wasserstoff. Der Kohlenstoff kann z.B. durch CO_2 zur Verfügung gestellt werden (in Figur 1 links oben), das der Atmosphäre entzogen wird und der Wasserstoff kann der Braunkohle (in der Figur 1 links unten) entzogen werden. Braunkohle besitzt molar bezogen auf den Kohlenstoffgehalt einen etwa doppelt so hohen Wasserstoffgehalt wie Steinkohle. So besitzen Braunkohlen typischerweise ein molares H zu C-Verhältnis von 1,2 (deshalb die Formel $CH_{1,2}$) und Steinkohlen von lediglich 0,6 (deshalb die Formel $CH_{0,6}$). Wird der Braunkohle die Hälfte seines Wasserstoffes entzogen, so bleibt eine Restkohle (in der Figur rechts unten) übrig, die in etwa ein molares H zu C-Verhältnis besitzt wie Steinkohle.

Wird die Restkohle, wie in Figur 1 dargestellt, sequestriert (d.h. wieder in die Erde zurückgebracht), dann entsteht bei der Wasserstoffgewinnung aus Braunkohle kein fossiles CO_2. Bezogen auf den Gesamtprozess bis zum Methanol wird CO_2 sogar verbraucht.

Das vorliegende erfindungsgemäßen Verfahren wird in den Figuren 7 und 8 abstrahiert dargestellt.

Dabei macht es bezüglich des Carbon Footprints prinzipiell keinen Unterschied, ob der reine Kohlenstoff und die schadstoffarme Restkohle letztlich wieder sequestriert werden oder ob sie andere fossile Rohstoffe in anderen Prozessen ersetzen und dafür diese fossilen Rohstoffe in der Erde verbleiben können. Z.B. könnte der hochreine Kohlenstoff erdölbasierten Petcoke in Kokereien oder bei der Elektrodenherstellung ersetzen. Weiterhin könnte sinnvollerweise z.B. in Kohlekraftwerken schadstoffarme Restkohle statt Importsteinkohle eingesetzt werden. Dafür könnte die noch nicht geförderte Importsteinkohle in der Erde belassen werden. Denn allein bei der Förderung und dem Transport von Importsteinkohle werden lt. European Reference Life.-Cycle Database (ELCD 3.0, http://eplca.jrc.ec.europa.eu/?pape_id126) im Schnitt 0,43 t CO_2 pro t Importsteinkohle freigesetzt. Dieser Wert gilt für Deutschland.

Beispiele:

1 a) Carbon Footprint im Vergleich mit Kohlevergasung:

Dies wird an einem Vergleich verdeutlicht (Figur 2a). In diesem rechnerischen Vergleich soll das Prinzip verdeutlicht werden, so dass keine Verluste und keine Umwandlungsenergien berücksichtigt werden, sondern lediglich die Atombilanz.

Der rechnerische Vergleich basiert auf experimentellen Ergebnissen, die in der Zeitschrift für Elektrochemie, Bd. 22, 1916, „Versuchsergebnisse der trockenen Destillation einer Braunkohle bei verschiedenen Temperaturen“ von Alexander Naumann, nach Versuchen von Wilhelm Weber veröffentlicht sind. Eine Auswertung der Ergebnisse zeigt, dass für die untersuchte Braunkohle der Grube Ludwigshoffnung bei Wölfersheim in der Wetterau eine Verschwelungstemperatur von 750°C besonders vorteilhaft ist. Die rechnerische

Versuchsauswertung zeigt, dass niedrigere Verschwelungstemperaturen zwar insgesamt zu einem geringeren Carbon Footprint führen, aber auch zu geringeren Ausbeuten bezüglich Benzin und hochreinem Kohlenstoff. Höhere Verschwelungstemperaturen haben den gegenteiligen Effekt.

Betrachtet man nur die Atome C, H und O, so ergibt die Auswertung der Versuche für die Einsatz-Braunkohle die chemischen Formel $CH_{1,2}O_{0,3}$ und bei einer Verschwelungstemperatur von 750 °C für die Restkohle die chemische Formel $CH_{0,6}O_{0,2}$, wobei bei dem Versuch bei 750°C molar ca. 70% des C´s in der Restkohle verblieben.

Kraftstoff, wie z.B. Diesel, besteht vorwiegend aus Molekülen mit der chemischen Formel $(CH_2)_n$. Als kleinstes charakteristisches Molekülstück für einen flüssigen Kraftstoff kann also CH_2 herangezogen werden.

Beispielhaft soll nun 1 mol CH_2 aus $CH_{1,2}O_{0,3}$ hergestellt werden, im Vergleich einmal durch das erfindungsgemäße Verfahren und einmal durch Kohlevergasung:

Es wird angenommen, dass die Schwelgase lediglich aus CH_4, H_2 und CO bestehen.

Berücksichtigt man lediglich die Stoffbilanz, dann benötigt man theoretisch dafür über das erfindungsgemäße Verfahren 5,45 mol $CH_{1,2}O_{0,3}$. Da 70 % des C´s in der Restkohle verbleiben, resultiert daraus eine Restkohlemenge von 5,45 x 0,7 = 3,82 mit der chemischen Formel $CH_{0,6}O_{0,2}$.

Daraus ergibt sich die molare Stoffbilanz für die Verschwelung

$$5{,}45\ CH_{1,2}O_{0,3} = 3{,}82\ CH_{0,6}O_{0,2} + x\ CH_4 + y\ H_2 + z\ CO.$$

Aus den Atombilanzen ergeben sich folgende Werte:

x = 0,76
y = 0,60
z = 0,87

Die flüchtigen Komponenten werden anschließend pyrolytisch zersetzt zu 0,76 mol C und zu einem Synthesegas mit der Zusammensetzung von 0,87 mol CO und 2,12 mol H_2.

Die Herstellung von 1 mol CH_2 benötigt jedoch ein Molverhältnis CO : H_2 von 1 : 2. Dieses Molverhältnis kann durch Zuführen von 0,13 mol CO_2 (z.B. aus der Atmosphäre) erreicht werden. Damit ergeben sich folgende Reaktionsgleichungen:

$$0{,}13\ mol\ CO_2 + 0{,}87\ mol\ CO + 2{,}12\ mol\ H_2 = 1{,}00\ mol\ CO + 2{,}00\ mol\ H_2 + 0{,}12\ mol\ H_2O$$

Und letztlich

1 mol CO + 2 mol H_2 = 1 mol CH_2 + 1 mol H_2O.

3,82 mol Restkohle und 0,76 mol C ergeben zusammen 4,58 mol einer Mischung mit der chemischen Formel $CH_{0,50}O_{0,17}$. Sequestriert man diese Mischung aus festen Kohlekomponenten, dann können demnach aus 0,87 mol (= 5,45 mol – 4,58 mol) fossilem C und aus 0,13 mol CO_2 theoretisch 1,00 mol CH2 hergestellt werden. Das CO_2 wird z.B. der Atmosphäre entzogen.

Kohlevergasung:

Zum Vergleich benötigt man theoretisch für die Herstellung von 1,00 mol CH_2 über Kohlevergasung 1,30 mol Braunkohle mit der Zusammensetzung $CH_{1,2}O_{0,3}$.

Um durch Vergasung zu dem benötigten Molverhältnis von CO : H_2 = 1 : 2 zu kommen benötigt man zusätzlich 1,22 mol H_2O entsprechend der Bruttoreaktionsgleichung:

1,30 mol $CH_{1,2}O_{0,3}$ +1,22 mol H2O = 1,00 mol CO + 2,00 mol H2 + 0,30 mol CO2

D.h., für die Herstellung eines Synthesegases durch Kohlevergasung, das theoretisch 1 mol CH_2 liefert, benötigt man 1,30 mol fossiles C und erzeugt dabei mindestens 0,30 mol CO_2, das in die Atmosphäre freigesetzt wird.

Während also die Kohlvergasung theoretisch pro mol CH_2 0,3 mol CO_2 in die Atmosphäre freisetzt, können beim erfindungsgemäßen Verfahren theoretisch 0,13 mol CO_2 der Atmosphäre entzogen werden.

Tabelle 1: Herstellung von 1 mol CH2

	Fossiles C	Kohlenstoffdioxid-Ausstoß
Erfindungsgemäß	0,87 mol	-0,13
Kohlevergasung	1,3 mol	+0,3 mol

1b) Kostenvergleich zur Kohlevergasung ohne Carbon Footprint (Kohlenstoffdioxid-Ausstoß = 0)

Der Wert der Erfindung liegt nicht darin, die höchste Wertschöpfung, bzw. Erlös aus Braunkohle zu erzielen, sondern darin, eine Wertschöpfung aus der Braunkohle zu erzielen, ohne dabei die Umwelt mit CO2 zu belasten. Eine chemische Nutzbarmachung der Kohle ohne Carbon Footprint ist auch mit Hilfe der Kohlevergasung möglich, jedoch benötigt man dann pro mol CH2 nicht nur 1 mol CH1,2O 0,3 sondern zusätzlich neben Wasser auch noch 0,7 mol Wasserstoff ohne Carbon Footprint. Diese Variante ist in Figur 2b dargestellt.

Vergleicht man nun das erfindungsgemäße Verfahren mit der Kohlevergasung mit Zugabe von Wasserstoff ohne Carbon Footprint, so zeigt ein einfacher wirtschaftlicher Vergleich, dass das erfindungsgemäße Verfahren eine höhere Wertschöpfung, bzw. Erlös aufweist. Diesen Vergleich zeigt Tabelle 2.

Bezieht man die Werte in den Figuren 2a und 2b nicht auf 1 mol des Endproduktes CH2 sondern auf 1 mol der Einsatzkohle CH1,2O 0,3, so liefert das erfindungsgemäße Verfahren 0,18 mol CH2 (= 1/5,45), 0,14 mol Pyrolyse-C (= 0,76/5,45) und 0,70 mol Restkohle (= 3,82/5,45).

Im Fall der konventionellen Kohlevergasung (mit CO2-Produktion) werden aus 1 mol CH1,2O 0,3 0,77 mol CH2 (= 1/1,30) gewonnen und im Fall der Kohlevergasung ohne CO2-Produktion werden 1,00 mol CH2 gewonnen.

Nimmt man übliche Preise für die Produkte an, z.B. 600 €/t Erdöl, 200 €/t Pyrolyse-C und 50 €/t Restkohle so lassen sich für 1 Mmol Einsatzkohle Erlöse errechnen.

Tabelle 2: Vergleich der Erlöse

	Produkte	Preise	Mmol pro Mmol Einsatzkohle	t	Gesamtpreis	CO2-Ausstoß pro Mmol Einsatzkohle
Erfinderisches Beispiel						
	Restkohle	50 €/t	0,70	11,1	555 €/t	
	Pyrolyse-Kohlenstoff	200 €/t	0,14	1,7	340 €/t	
	Kraftstoff (CH2)	600 €/t	0,18	2,5	1500 €/t	
Summe					2395 €/t	-24 kmol
Vergasung mit CO2-Ausstoß						
	Kraftstoff (CH2)	600 €/t	0,77	10,8	6468 €/t	+230 kmol
Vergasung ohne CO2-Ausstoß						

	Elektrolyse-Wasserstoff (Windpark)	4700 €/t	-0,70	-1,4	-6580 €/t	
	Kraftstoff (CH2)	600 €/t	1,00	14,0	8400 €/t	
Summe					1820 €/t	0 kmol

Im Fall des erfindungsgemäßen Verfahrens liegt der Erlös nach dieser Rechnung bei 2395 €.

Für die konventionelle Vergasung liegt dieser Erlös nach dieser Rechnung wesentlich höher und zwar bei 6468 €. Bei dieser konventionellen Vergasung werden jedoch große Mengen an CO2 in die Atmosphäre freigesetzt, weshalb dieses Verfahren auch stark in der öffentlichen Kritik steht.

Für die Kohlevergasung ohne CO2-Produktion sind 0,7 mol Wasserstoff ohne Carbon Footprint erforderlich. Ein solcher Wasserstoff müsste zu 100% aus regenerativer Energie gewonnen werden. Elektrolytisch direkt vor Ort an einem Windpark gewonnener Wasserstoff wäre z.B. ein solcher. Nach einer Veröffentlichung in der Chem. Eng. Technol. 2016, 39, No. 6, 1185–1193 „Financial and Ecological Evaluation of Hydrogen Production Processes on Large Scale" kostet ein solcher Wasserstoff ohne den nicht unerheblichen Logistikaufwand 4700 €/t. Der Logistikaufwand ist deshalb so groß, weil die Speicherung und der Transport von Wasserstoff sehr aufwendig ist.

Selbst ohne Berücksichtigung der teuren Wasserstofflogistik ließen sich im Fall der CO2-freien Kohlevergasung nach dieser Rechnung lediglich ein Erlös von 1820 €/mol Einsatzkohle erzielen, im Gegensatz zum erfindungsgemäßen Verfahren, das nach dieser Rechnung einen Erlös von 2395 € erzielt (~ 30% mehr) und das zudem noch das Potenzial besitzt, sogar CO2 aus der Atmosphäre zu entfernen.

2) Carbon Footprint im Vergleich mit ölbasierten Verfahren:

Dass das erfindungsgemäße Verfahren bezüglich des Carbon Footprintes mindestens vergleichbar mit ölbasierten Verfahren ist, soll mit einem weiteren rechnerischen Vergleich verdeutlicht werden (siehe Figur 3).

Dieser Vergleich basiert einerseits auf den experimentellen Ergebnissen wie im Beispiel in Figur 2, andererseits auf Simulationsergebnissen, die mit Hilfe eines thermodynamischen Simulators (analog ASPEN) erstellt wurde.
Der Carbon Footprint-Wert für elektrischen Strom entspricht mit 0,35 t CO_2/MWh_{el} dem Erwartungswert, der vom Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit, Berlin 2007 (J. Nitsch, Ausbaustrategie Erneuerbare Energien – Leistudie 2007) für Netzstrom im Jahr 2030 in Deutschland prognostiziert wurde.

Die Carbon Footprint-Werte für die Vorketten entstammen der European Reference Life.-Cycle Database (ELCD 3.0, http://eplca.jrc.ec.europa.eu/?pape_id126).

Bei dem Vergleich werden in beiden Fällen, sowohl bei dem erfindungsgemäßen Verfahren als auch bei dem Referenzverfahren, das den Stand der Technik darstellt, die gleichen Mengen an Produkt und Energie, d.h. die Summe von brennbaren Stoffen mit einem Heizwert in Summe von 4,68 SKE, hergestellt und zwar 1,0 t Benzin und 4,68 t Steinkohleeinheiten (SKE).
Gemäß der Erfindung werden 20,48 t nasse Braunkohle eingesetzt, woraus 1,00 t Benzin in einem Methanol to Gasolin-(MTG)-Prozess, 0,57 t Pyrolysekoks und 5,94 t Restkohle erzeugt werden. In der Summe entsprechen der Pyrolysekoks und die Restkohle 4,30 t Steinkohleeinheiten. Dabei fallen 1,23 t Kohlendioxid an. Gemäß einem Vergleichsfall mit einem bekannten Verfahren werden durch Raffinerie von 1,09 t Rohöl 1,00 t Benzin gewonnen. Dabei fallen mit der vergleichsweisen Bereitstellung von 4,30 t Steinkohleeinheiten in Summe 2,62 t Kohlendioxid an, d.h. über 113 % mehr als bei dem erfindungsgemäßen Verfahren. Dieser hohe Kohlendioxidanfall ist vor allem auf die Förderung und den Transport der Importsteinkohle zurückzuführen sowie auf den Ausstoß an Kohlendioxid bei der Förderung des Erdöls, dem teilweisen Verbrennen des dabei anfallenden Erdölbegleitgases und auf die weiten Transportwege für das Öl in der Pipeline oder mit dem Schiff.

Tabelle 3: CO_2-Vergleich der Herstellung für jeweils 1,0 t Benzin und 4,68 t Steinkohleeinheiten

	Edukte	Kohlenstoffdioxid-Ausstoß
Erfindungsgemäß	20,48 t nasse Braunkohle	+1,23 t Kohlendioxid
Erfindungsgemäß mit hybrider Beheizung	20,48 t nasse Braunkohle	-0,10 t
ölbasierten Verfahren	1,09 t Rohöl	+2,62 t

Der erfindungsgemäße Prozess eröffnet zudem die Möglichkeit Überschussstrom gewinnbringend zu verwerten. Im vorliegenden Fall benötigt der Prozess 3,81 MWh_{el}. Bei einem Carbon Footprint von 0,35 t CO_2/MWh_{el} für Netzstrom resultieren daraus 1,33 t CO_2, die eingespart werden können, wenn der Prozess mit rein regenerativem Strom betrieben wird. In Summe wird der Prozess dann zur CO_2-Senke, denn es müssen 1,33 – 1,23 = 0,10 t CO_2 von außen dem Prozess zugeführt werden.

Ausführungsbeispiel:
Ein Ausführungsbeispiel der Erfindung ist in den beigefügten Zeichnungen (Figur 4) schematisch dargestellt und wird nachfolgend an Hand der Stoffbilanzen (Figuren 4a bis 4c) näher erläutert.

Das Beispiel basiert auf Simultionsergebnissen, die mit Hilfe eines thermodynamischen Simulators (analog ASPEN) erstellt wurde, sowie auf die schon oben zitierten experimentellen Ergebnisse, die in der Zeitschrift für Elektrochemie, Bd. 22, 1916, „Versuchsergebnisse der trockenen Destillation einer Braunkohle bei verschiedenen Temperaturen“ von Alexander Naumann, nach Versuchen von Wilhelm Weber veröffentlicht sind.

Über die Kohlezuführung 1 werden 1000,7 kg feuchte Braunkohle mit einem Wassergehalt von ca. 58 % in den Trockner 2 gefördert. In dem Trockner 2 wird der größte Teil, d.h. 529,8 kg von 578,5 kg = 92%, des in der Einsatzkohle physikalisch gebundenen Wassers abgetrennt. Dieses verlässt den Trockner 2 über die Wasserdampfleitung 3. Über die Trockenkohlezuführung 4 werden 470,9 kg getrocknete Kohle, die nun einen Wassergehalt von 46,7 kg, einen Kohlenstoffgehalt von 225,0 kg, einen Aschegehalt von 83,3 kg und einen Heizwert von 19,0 GJ/t aufweisen, in den Schwelreaktor 5 gefördert.

In dem Schwelreaktor 5 befindet sich ein Kohlebett, das auf Grund der Schwerkraft von oben nach unten wandert. Da die wandernde Kohle gleichzeitig durch aufströmendes Gas verwirbelt wird, stellt das Kohlenstoff-Bett ein Wirbelbett dar. Im Gegenstrom zu der nach unten wandernden Kohle strömt diesem ein Kreislaufgas entgegen. Dieses tritt in den Schwelreaktor 5 an dessen unterem Teil ein, erwärmt sich bei dem Strömen nach oben, wobei es die austretende Restkohle abkühlt. Am oberen Teil des Schwelreaktors 5 erwärmt das heiße Kreislaufgas, das nun auch die flüchtigen Komponenten enthält, die eintretende Einsatzkohle, kühlt sich dabei soweit ab (siehe Figur 4b, 239°C), dass gerade keine nennenswerten Anteile an flüchtigen Komponenten auskondensieren.

In dem Schwelreaktor 5 findet bei einem Druck von 5,0 bar und einer Temperatur von 750 °C ein Schwelprozess, der auch als Destillationsprozess bezeichnet werden kann, statt. Um die für den Schwelprozess erforderliche Wärme zu erzeugen, werden dem Schwelprozess 59 kWh elektrischer Energie zugeführt. Bei einer Temperatur von 750 °C werden die flüchtigen Bestandteile aus der Kohle ausgetrieben. Dabei entstehen 290,2 kg schadstoffarme Restkohle, die einen Aschegehalt von 83,3 kg, einen Schwefelgehalt von 0,2 kg und einen Heizwert von 18,7 GJ/t aufweist. Dies entspricht 26,2 GJ/t aschefrei. Diese Restkohle wird über die Restkohleabführung 6 aus dem Schwelreaktor 5 entfernt. Die Restkohle kann zur Substitution von Steinkohle oder getrockneter Braunkohle genutzt werden.

Der Schwelprozess findet in dem Schwelreaktor 5 unter Luftabschluss und ohne Wasserdampfzugabe statt. Bei dem Schwelprozess entstehen 151,9 kg Schwelgas. Dieses besteht aus Wasserstoff, Methan, höheren Kohlenwasserstoffen wie BTX (Gemisch aus Benzol, Toluol und Xylolen), Kohlenmonoxid, Kohlendioxid, Sauerstoff, Stickstoff, Wasserdampf, Schwefelwasserstoff, Ammoniak, Quecksilber und anderen Schadstoffen.

Am oberen Teil des Schwelreaktors 5 wird das Schwelgas zusammen mit dem Kreislaufgas (349,7 kg) über die Schwelgasleitung 7 entnommen. Davon werden 215,8 kg abgezweigt

und nach einer Trocknung, wobei 46,8 kg Schwelkondensat entstehen, als Kreislaufgas (168,9 kg) wieder zurück in den unteren Teil des Schwelreaktors 5 gefördert. 133,9 kg Schwelgas werden mit einem Druck von 5 bar ohne Abkühlung oder sonstige Behandlung direkt in den Pyrolysereaktor 8 geleitet. Das Schwelkondensat wird in einem Phasenscheider in 28,8 kg Kondensatwasser, welches Kohlendioxid und Ammoniak enthält, und 18,0 kg organisches Kondensat, das aus höheren Kohlenwasserstoffen besteht, getrennt. Das organische Kondensat wird gemeinsam mit dem Schwelgas in den Pyrolysereaktor 8 geführt. In dem Pyrolysereaktor 8 befindet sich ein Wärmeträgermaterial, das bei einer Variante des Verfahrens aus Keramikkugeln besteht und zur Wärmeintegration genutzt wird. In diesem Pyrolysereaktor 8 werden in einer zweiten Stufe des Verfahrens die zugeführten Schwelgase thermisch bei einer Temperatur von 1400 °C und einem Druck von 5 bar in einer endothermen Reaktion pyrolysiert. Dabei werden auf Grund der hohen Temperaturen das Methan und die höheren Kohlenwasserstoffe, wie BTX (Gemisch aus Benzol, Toluol und Xylolen) und Teeranteile, in Wasserstoff und Kohlenstoff zersetzt. Auch im Schwelgas enthaltenes Ammoniak wird in Stickstoff und Wasserstoff zerlegt. Da das Schwelgas auch sauerstoffhaltige Komponenten wie H_2O und CO_2 enthält, laufen im Pyrolysereaktor auch Vergasungs- und Reformierungsreaktionen ab.

Der bei der Pyrolyse aus dem Gasgemisch ausgeschiedene Kohlenstoff setzt sich an dem Wärmeträgermaterial ab. Da das Wärmeträgermaterial ein anderes Wärmeausdehnungsverhalten aufweist als der sich darauf abgesetzte Kohlenstoff, kann dieser relativ einfach von dem Wärmeträgermaterial entfernt werden. Dieser Kohlenstoff liegt nun in hochreiner Form als Pyrolysekoks vor. Er ist ein qualitativ wertvolles Produkt, das Raffinerie-Petrolkoks ersetzen und beispielsweise zur Elektrodenproduktion genutzt werden kann. Er wird über die Kohlenstoffleitung 11 aus dem Pyrolysereaktor 8 entfernt.

In dem Pyrolysereaktor 8 bewegt sich das Wärmeträgermaterial auf Grund der Schwerkraft von oben nach unten. Es wird im Kreislauf geführt. Das aus dem Schwelreaktor 5 kommende Schwelgas wird in den unteren Teil des Pyrolysereaktors 8 geleitet und strömt in diesem im Gegenstrom zu dem Wärmeträgermaterial nach oben. Da das im oberen Teil des Pyrolysereaktors 8 aufgegebene Wärmeträgermaterial relativ kalt ist, kühlt sich das nach der Pyrolyse vorliegende Gasgemisch ab und erwärmt dabei im Wärmetausch das Wärmeträgermaterial. Dagegen ist der Kohlenstoff, der am unteren Ende des Pyrolysereaktors 8 durch die Kohlenstoffleitung 9 austritt, noch heiß. Er weist eine Temperatur von etwa 292 °C auf. Er wird durch ein im Kreislauf geführtes Inertgas, beispielsweise Stickstoff, gekühlt.

Da die Pyrolysereaktion endotherm ist, muss dem Pyrolysereaktor 8 ständig Wärme zugeführt werden. Dies erfolgt über eine elektrische Heizung, die 73 kWh_{el} zu Wärme umsetzt.

Alternativ besteht die Möglichkeit, außerhalb des Pyrolysereaktors 8 einen Gasstrom mit Hilfe eines elektrischen Lichtbogens zu erhitzen und den erhitzten Gasstrom in den

Pyrolysereaktor 8 einzuleiten. Eine weitere ökonomisch und ökologisch interessante Möglichkeit der Wärmezufuhr besteht darin, einen Teil der Reaktionspartner mit reinem Sauerstoff zu verbrennen.

Abwandlung des Beispiels:

Bei einer anderen Variante des Verfahrens besteht das bei der Pyrolyse eingesetzte Wärmeträgermaterial nicht aus Keramikkugeln, sondern aus einem kohlenstoffreichen Granulat, das z.B. aus Pyrolysekoks besteht und im Kreislauf geführt wird. Dabei werden 235 kg Pyrolysekoks im Kreislauf geführt. Dieser Pyrolysekoks bildet in dem Pyrolysereaktor 8 ein Koksbett, das als Wander- oder Wirbelbett ausgebildet ist. Der Pyrolysekoks wird am oberen Teil des Pyrolysereaktors 8 aufgegeben und wandert während der Pyrolyse auf Grund der Schwerkraft nach unten. Das Schwelgas, das am unteren Teil des Pyrolysereaktors 8 aufgegeben wird, strömt nach oben. Es wird dabei bis zur Zersetzungstemperatur der Kohlenwasserstoffe aufgeheizt. Nach dem Erreichen der Zersetzungstemperatur zerfallen die Kohlenwasserstoffe nahezu vollständig in Kohlenstoff und Wasserstoff. Der sich dabei abscheidende Kohlenstoff lagert sich an den Pyrolysekoks an. Der Pyrolysekoks besteht aus einem reinen und hochwertigen Kohlenstoff. Er wird über die Kohlenstoffleitung 9 aus dem Pyrolysereaktor 8 entfernt. Dabei werden 28,1 kg Pyrolysekoks mit einem Heizwert von 34,0 GJ/t und einer Temperatur von 292 °C weggeführt. Die Wärme des heißen Pyrolysekokses wird zum Trocknen der Einsatzkohle im Trockner 2 genutzt.

Das in der zweiten Stufe nach der Pyrolyse vorliegende Gasgemisch enthält vorwiegend Wasserstoff, Kohlenmonoxid, Ammoniak, Wasserdampf, Schwefelwasserstoff, Rest-Methan und weitere Schadstoffe, wie Quecksilber u. dgl. 137,8 kg dieses Gasgemisches werden auf ca. 71 bar verdichtet und danach mit einer Temperatur von 190°C über die Gasgemischleitung 10 zu der Schadstoffabtrennung 11 geführt. Dort wird das Gasgemisch entschwefelt und gereinigt, wobei die Schadstoffe 12 abgetrennt werden. Dabei werden 3,4 kg Schadstoffe 12 entfernt. Das gereinigte Gasgemisch stellt nun ein Synthesegas dar. Dieses wird über die Synthesegasleitung 13 zum Synthesereaktor 14 geführt. Das Synthesegas ist der Ausgangsstoff für Synthesen zur Erzeugung verschiedener organische Produkte, wie Methanol, Dimethylether, Benzin und Diesel über die Fischer/Tropsch-Synthese.

Damit das für die Synthesen erforderliche Wasserstoff-Kohlenmonoxid-Verhältnis von 2 vorliegt, werden 13,0 kg zusätzliches Kohlendioxid aus einer Fremdquelle über die Kohlendioxidleitung 15 in den Synthesereaktor 14 eingebracht. Einschließlich des Kohlendioxids werden insgesamt 150,8 kg Synthesegas in den Synthesereaktor 14 geleitet. Die Syntheseprodukte, wie Methanol, Dimethylether, Benzin und Diesel, werden durch die Produktleitung 16 aus dem Synthesereaktor 14 weggeführt.

Patentansprüche:

1. Verfahren zur parallelen Erzeugung von Synthesegas, Kohlenstoff und Restkohle aus einer Einsatzkohle mit einem molaren H- zu C-Verhältnis in der wasser- und aschefreien Kohle von größer 0,5, dadurch gekennzeichnet, dass in einer ersten Stufe mindestens ein Teil der flüchtigen Bestandteile der Einsatzkohle thermisch bei Temperaturen von 500 bis 1000°C aus der Einsatzkohle ausgetrieben werden und mindestens ein Teil dieser flüchtigen Bestandteile nachfolgend in einer zweiten Stufe thermisch bei Temperaturen von 1000 bis 1800°C zu Synthesegas und Kohlenstoff umgesetzt werden und beide Reaktionsprodukte der zweiten Stufe aus dem Reaktor ausgetragen werden, wobei die Umsetzung der zweiten Stufe als unterstöchiometrische Reformierung und thermische Zersetzung durchgeführt wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Temperaturen der ersten Stufe 600 bis 800°C sind.

3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Temperaturen der ersten Stufe 700 bis 800°C sind.

4. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass die in der ersten Stufe eingesetzte Kohle aus vorgetrockneter Braunkohle besteht, deren Wassergehalt zwischen 0 und 25 % liegt.

5. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass die zweite Stufe in Anwesenheit eines Wärmeträgers, der im Bereich von 1000 bis 1800°C temperaturbeständig ist, durchgeführt wird.

6. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass in der zweiten Stufe eine nicht-katalytische unterstöchiometrische Reformierung durchgeführt wird.

7. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass in der ersten Stufe das Austreiben der flüchtigen Bestandteile aus der Einsatzkohle in Gegenwart eines sich von oben nach unten bewegenden, gegebenenfalls teilweise fluidisierten, Bettes aus Einsatzkohle erfolgt und im Gegenstrom dazu von unten nach oben ein gasförmiger Kreislaufstrom geführt wird.

8. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass der Kreislaufstrom aus einem Teil der ausgetriebenen flüchtigen Bestandteile besteht, in dem ein Teil der flüchtigen Bestandteile der Einsatzkohle auf eine Temperatur von 20 bis 80 °C abgekühlt wird, wobei die dabei kondensierbaren Komponenten abgetrennt werden und das verbleibende Restgas als Kreislaufstrom zur ersten Stufe rezirkuliert wird.

9. Verfahren nach Anspruch 7 oder 8, dadurch gekennzeichnet, dass das bewegende Bett aus Einsatzkohle als Wanderbett oder als Wirbelbett ausgestaltet ist, wobei im Fall eines Wirbelbetts der Wärmeträger zumindest in der Reaktionszone teilweise fuidisiert ist.

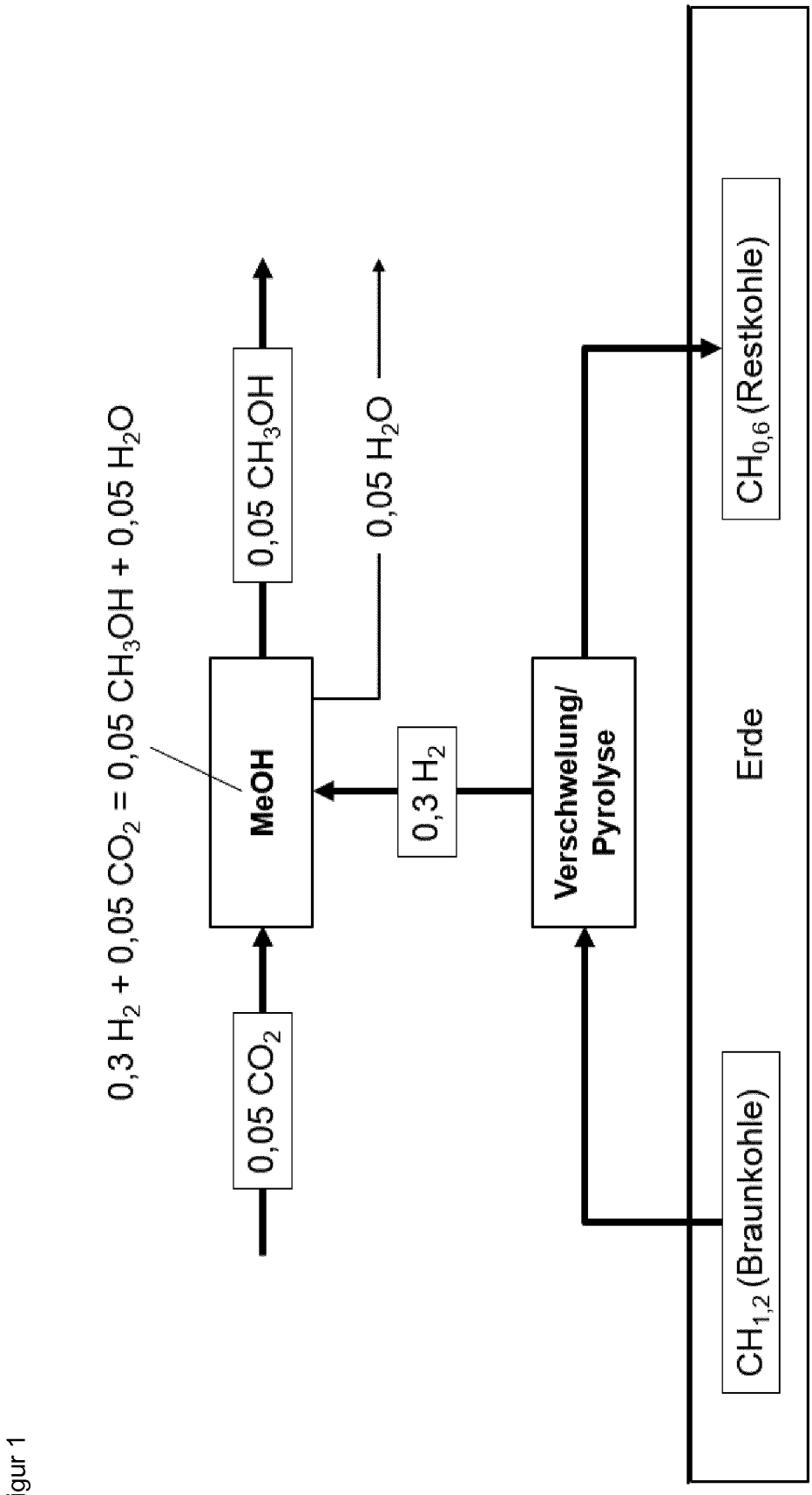
10. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass in der zweiten Stufe die thermische Umsetzung der flüchtigen Bestandteile aus der Einsatzkohle in Gegenwart eines sich von oben nach unten bewegenden Bettes aus Wärmeträgern erfolgt und im Gegenstrom dazu von unten nach oben die flüchtigen Bestandteile aus der Einsatzkohle und die kondensierbaren Komponenten des Kreislaufstroms geführt werden.

11. Verfahren nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass das bewegende Bett der zweiten Stufe als Wanderbett ausgestaltet ist.

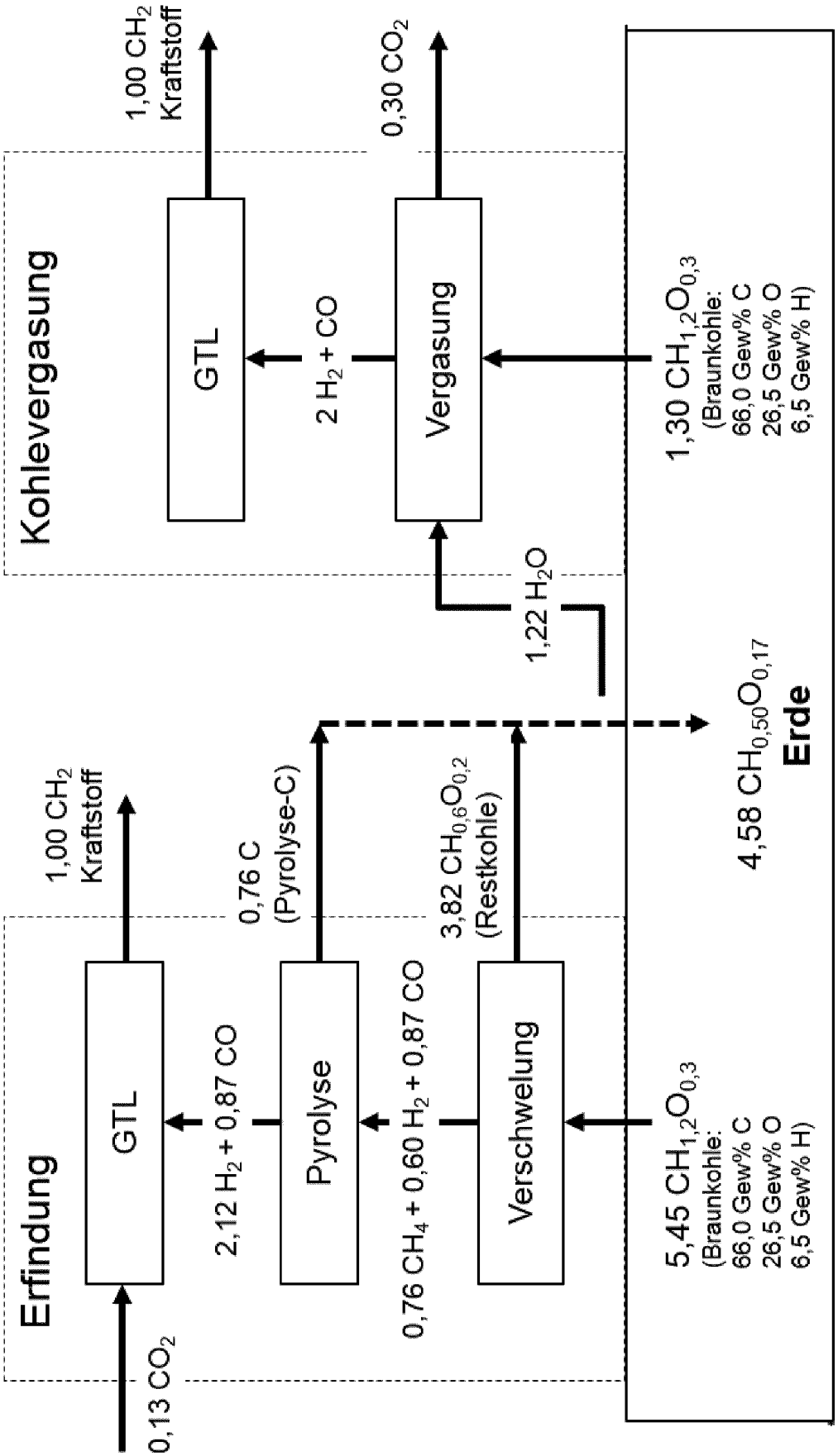
12. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass der in der zweiten Stufe ausgetragene Kohlenstoff durch einen Inertgasstrom abgekühlt wird, der zur Vortrocknung der Einsatzkohle genutzt und im Kreislauf nach Auskondensation des Wassers wieder zum Abkühlen des Kohlenstoffs eingesetzt wird.

13. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass der in der zweiten Stufe ausgetragene Kohlenstoff durch einen Inertgasstrom abgekühlt wird, der zur Erzeugung von Energie genutzt und im Kreislauf wieder zum Abkühlen des Kohlenstoffes eingesetzt wird.

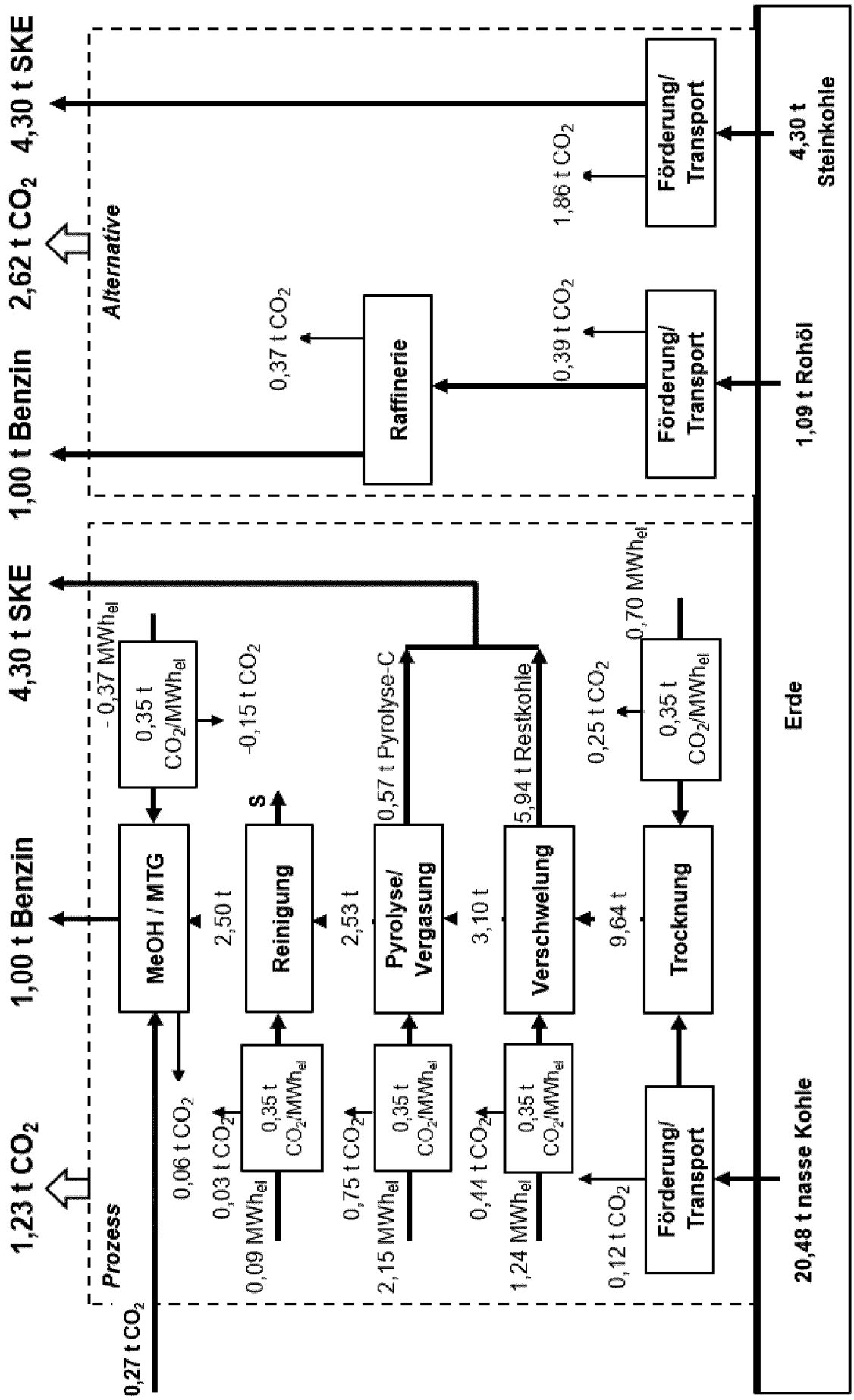
14. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, dass die Reaktoren beider Stufen mit mindestens einem elektrischen und mindestens einem nicht-elektrischen Beheizungssystem ausgestattet sind.


0,3 H2 + 0,05 CO2 = 0,05 CH3OH + 0,05 H2O
0,05 CO2
MeOH
0,05 CH3OH
0,05 H2O
0,3 H2
Verschwelung/
Pyrolyse
CH0,6 (Restkohle)
Erde
CH1,2 (Braunkohle)

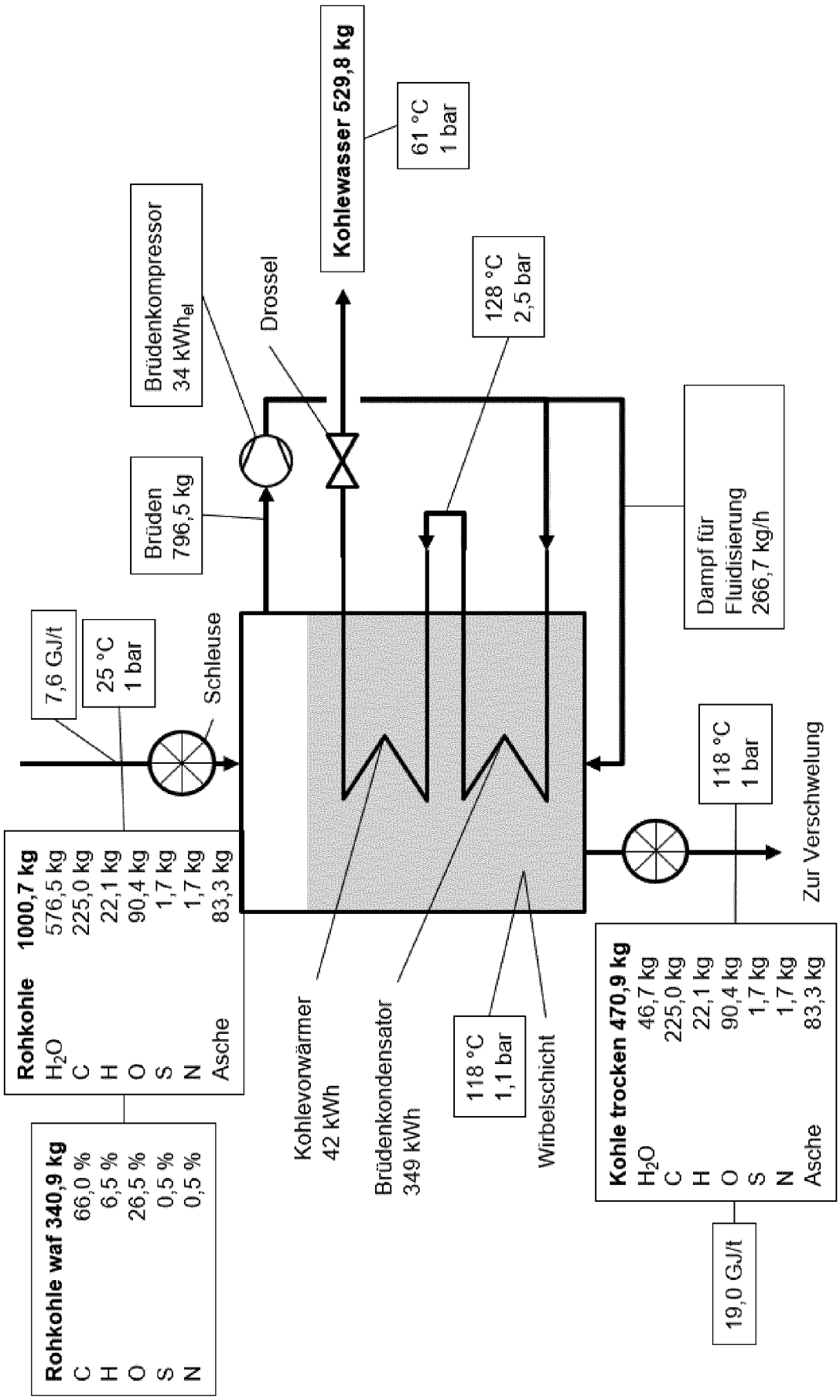
Figur 1


Kohlevergasung
GTL
1,00 CH_2 Kraftstoff
2 H_2 + CO
Vergasung
0,30 CO_2
1,30 $CH_{1,2}O_{0,3}$ (Braunkohle: 66,0 Gew% C 26,5 Gew% O 6,5 Gew% H)
1,22 H_2O
Erfindung
GTL
1,00 CH_2 Kraftstoff
0,13 CO_2
2,12 H_2 + 0,87 CO
Pyrolyse
0,76 C (Pyrolyse-C)
0,76 CH_4 + 0,60 H_2 + 0,87 CO
Verschwelung
3,82 $CH_{0,6}O_{0,2}$ (Restkohle)
5,45 $CH_{1,2}O_{0,3}$ (Braunkohle: 66,0 Gew% C 26,5 Gew% O 6,5 Gew% H)
4,58 $CH_{0,50}O_{0,17}$
Erde

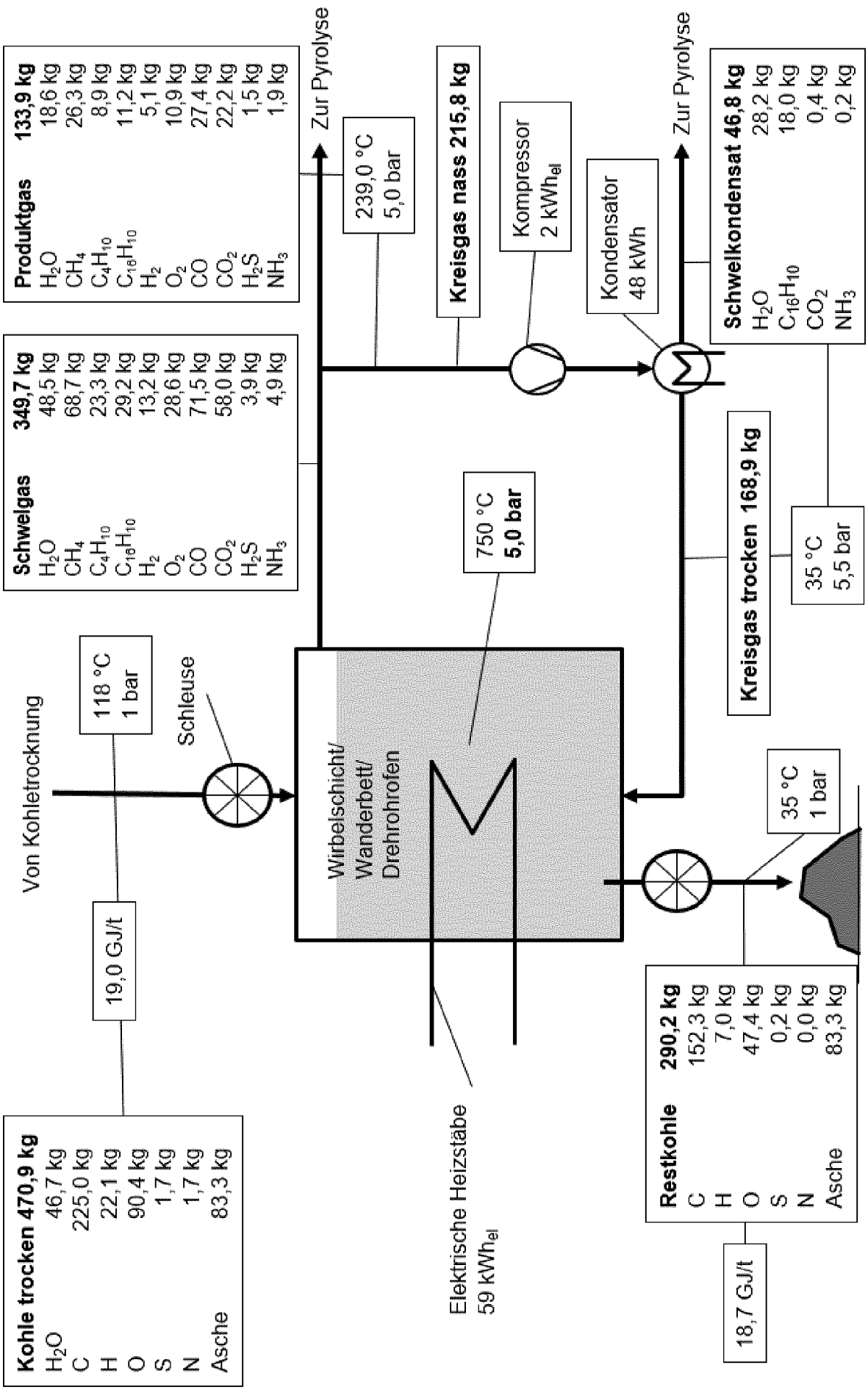
Figur 2


1,23 t CO2
1,00 t Benzin
4,30 t SKE
Prozess
0,27 t CO2
MeOH / MTG
0,06 t CO2
2,50 t
0,03 t CO2
0,09 MWhel
0,35 t CO2/MWhel
Reinigung
S
-0,37 MWhel
0,35 t CO2/MWhel
-0,15 t CO2
2,53 t
0,75 t CO2
2,15 MWhel
0,35 t CO2/MWhel
Pyrolyse/ Vergasung
0,57 t Pyrolyse-C
3,10 t
0,44 t CO2
1,24 MWhel
0,35 t CO2/MWhel
Verschwelung
5,94 t Restkohle
9,64 t
0,12 t CO2
Förderung/ Transport
Trocknung
0,25 t CO2
0,70 MWhel
0,35 t CO2/MWhel
20,48 t nasse Kohle
Erde
1,09 t Rohöl
4,30 t Steinkohle
Förderung/ Transport
0,39 t CO2
Förderung/ Transport
1,86 t CO2
Raffinerie
0,37 t CO2
Alternative
1,00 t Benzin
2,62 t CO2
4,30 t SKE

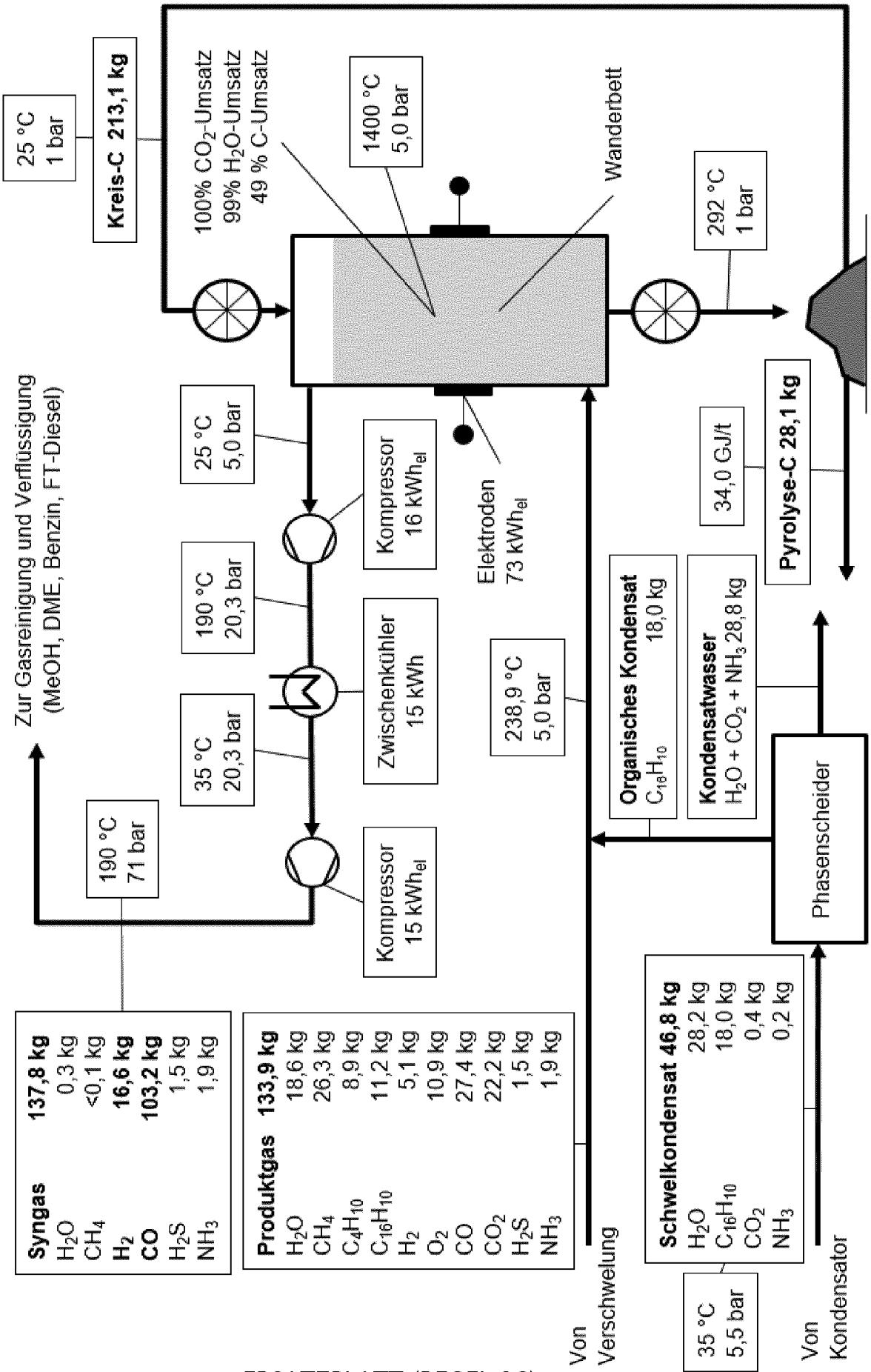
Figur 3


Rohkohle waf 340,9 kg
C 66,0 %
H 6,5 %
O 26,5 %
S 0,5 %
N 0,5 %
Rohkohle 1000,7 kg
H2O 576,5 kg
C 225,0 kg
H 22,1 kg
O 90,4 kg
S 1,7 kg
N 1,7 kg
Asche 83,3 kg
7,6 GJ/t
25 °C
1 bar
Schleuse
Brüden 796,5 kg
Brüdenkompressor 34 kWhel
Drossel
Kohlewasser 529,8 kg
61 °C
1 bar
128 °C
2,5 bar
Dampf für Fluidisierung 266,7 kg/h
Kohlevorwärmer 42 kWh
Brüdenkondensator 349 kWh
118 °C
1,1 bar
Wirbelschicht
118 °C
1 bar
Zur Verschwelung
Kohle trocken 470,9 kg
H2O 46,7 kg
C 225,0 kg
H 22,1 kg
O 90,4 kg
S 1,7 kg
N 1,7 kg
Asche 83,3 kg
19,0 GJ/t

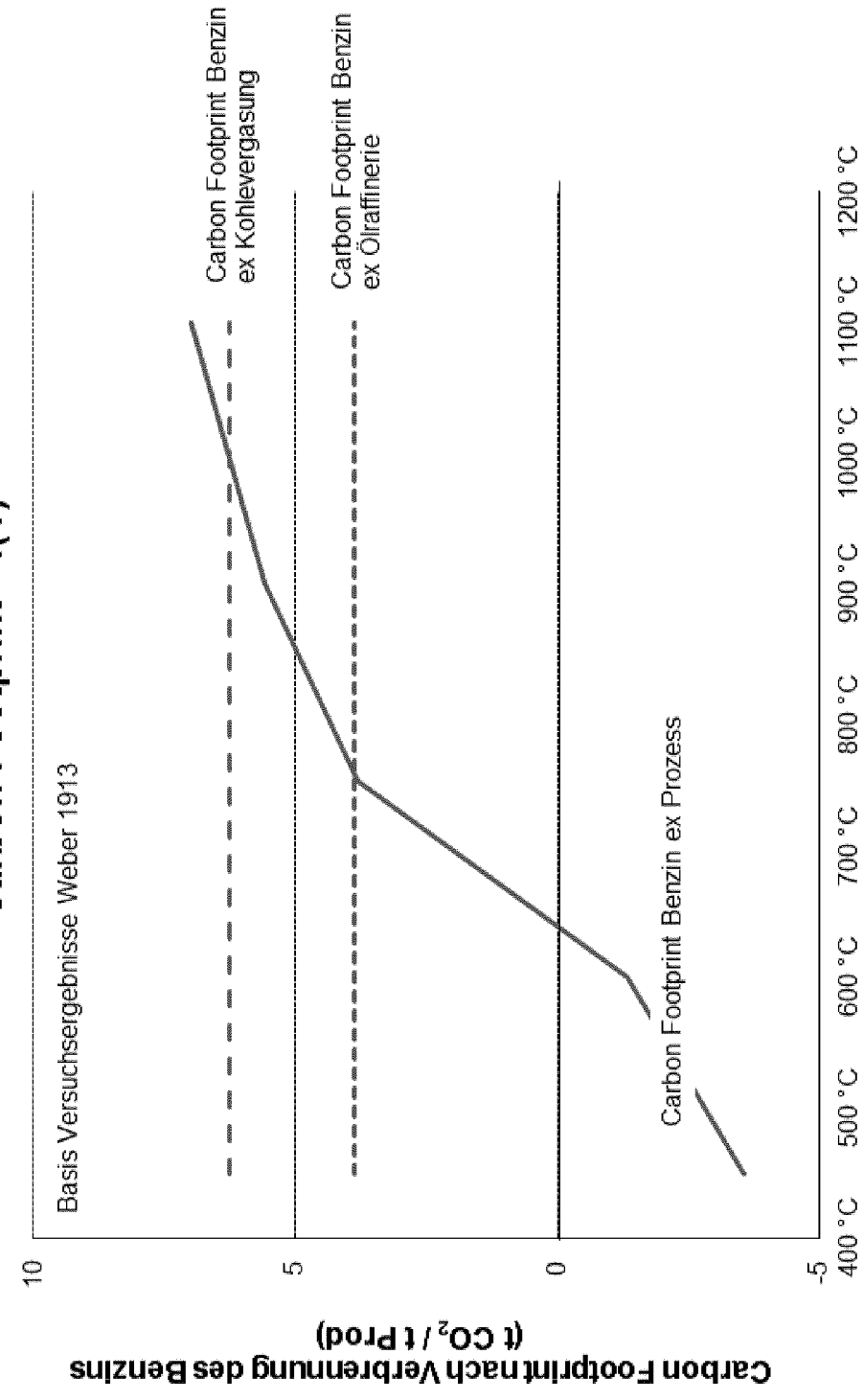
Figur 4a


Kohle trocken 470,9 kg
H2O 46,7 kg
C 225,0 kg
H 22,1 kg
O 90,4 kg
S 1,7 kg
N 1,7 kg
Asche 83,3 kg
19,0 GJ/t
118 °C
1 bar
Von Kohletrocknung
Schleuse
Wirbelschicht/
Wanderbett/
Drehrohrofen
750 °C
5,0 bar
Elektrische Heizstäbe
59 kWhel
Schwelgas 349,7 kg
H2O 48,5 kg
CH4 68,7 kg
C4H10 23,3 kg
C16H10 29,2 kg
H2 13,2 kg
O2 28,6 kg
CO 71,5 kg
CO2 58,0 kg
H2S 3,9 kg
NH3 4,9 kg
Produktgas 133,9 kg
H2O 18,6 kg
CH4 26,3 kg
C4H10 8,9 kg
C16H10 11,2 kg
H2 5,1 kg
O2 10,9 kg
CO 27,4 kg
CO2 22,2 kg
H2S 1,5 kg
NH3 1,9 kg
Zur Pyrolyse
239,0 °C
5,0 bar
Kreisgas nass 215,8 kg
Kompressor
2 kWhel
Kondensator
48 kWh
Zur Pyrolyse
Schwelkondensat 46,8 kg
H2O 28,2 kg
C16H10 18,0 kg
CO2 0,4 kg
NH3 0,2 kg
Kreisgas trocken 168,9 kg
35 °C
5,5 bar
35 °C
1 bar
Restkohle 290,2 kg
C 152,3 kg
H 7,0 kg
O 47,4 kg
S 0,2 kg
N 0,0 kg
Asche 83,3 kg
18,7 GJ/t

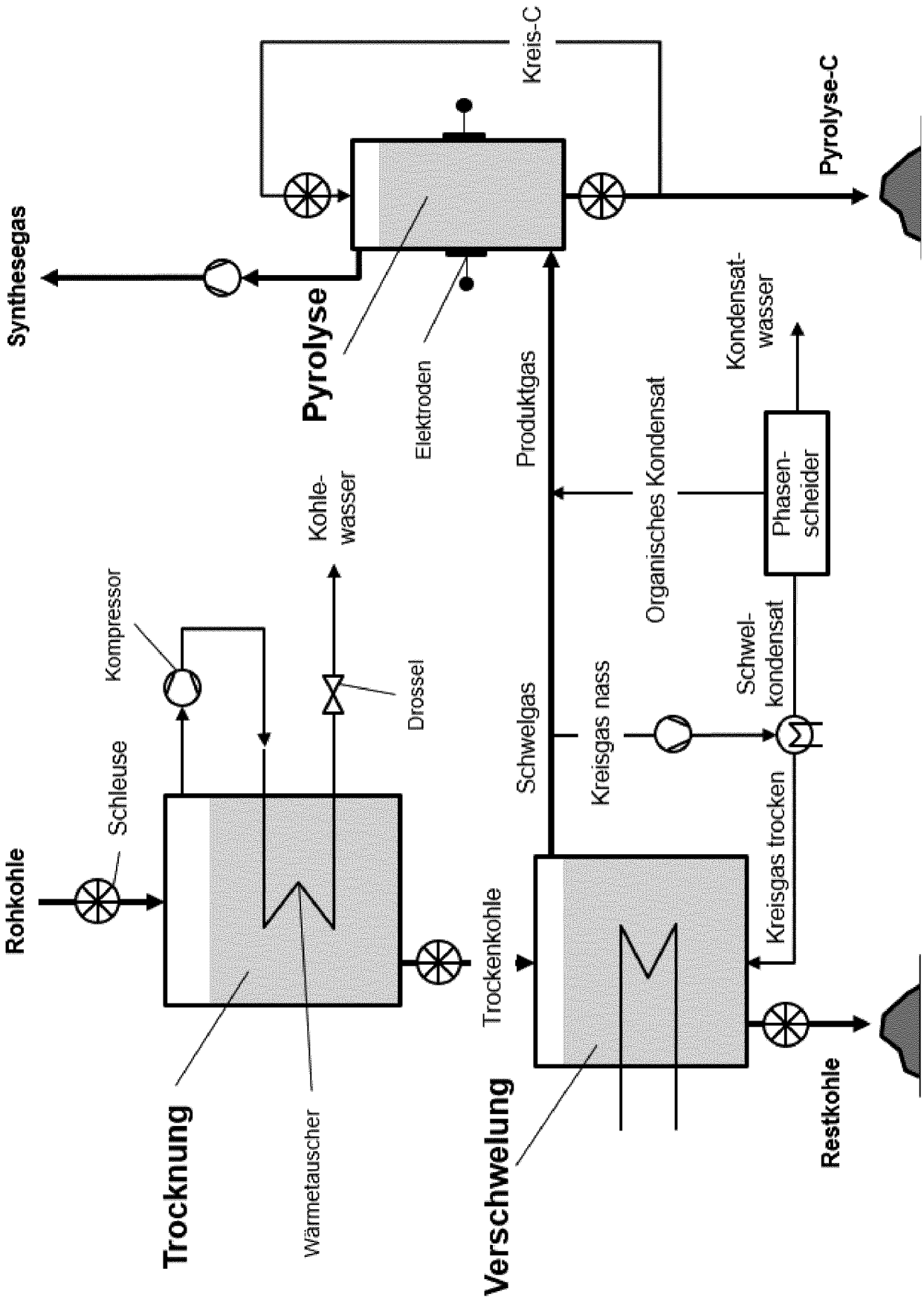
Figur 4b


25 °C
1 bar
Kreis-C 213,1 kg
100% CO_2-Umsatz
99% H_2O-Umsatz
49 % C-Umsatz
1400 °C
5,0 bar
Wanderbett
292 °C
1 bar
Pyrolyse-C 28,1 kg
34,0 GJ/t
Zur Gasreinigung und Verflüssigung
(MeOH, DME, Benzin, FT-Diesel)
25 °C
5,0 bar
Kompressor
16 kWh$_{el}$
190 °C
20,3 bar
Zwischenkühler
15 kWh
35 °C
20,3 bar
Kompressor
15 kWh$_{el}$
190 °C
71 bar
Elektroden
73 kWh$_{el}$
238,9 °C
5,0 bar
Organisches Kondensat
$C_{16}H_{10}$ 18,0 kg
Kondensatwasser
H_2O + CO_2 + NH_3 28,8 kg
Phasenscheider
Syngas 137,8 kg
H_2O 0,3 kg
CH_4 <0,1 kg
H_2 16,6 kg
CO 103,2 kg
H_2S 1,5 kg
NH_3 1,9 kg
Produktgas 133,9 kg
H_2O 18,6 kg
CH_4 26,3 kg
C_4H_{10} 8,9 kg
$C_{16}H_{10}$ 11,2 kg
H_2 5,1 kg
O_2 10,9 kg
CO 27,4 kg
CO_2 22,2 kg
H_2S 1,5 kg
NH_3 1,9 kg
Schwelkondensat 46,8 kg
H_2O 28,2 kg
$C_{16}H_{10}$ 18,0 kg
CO_2 0,4 kg
NH_3 0,2 kg
35 °C
5,5 bar
Von Verschwelung
Von Kondensator

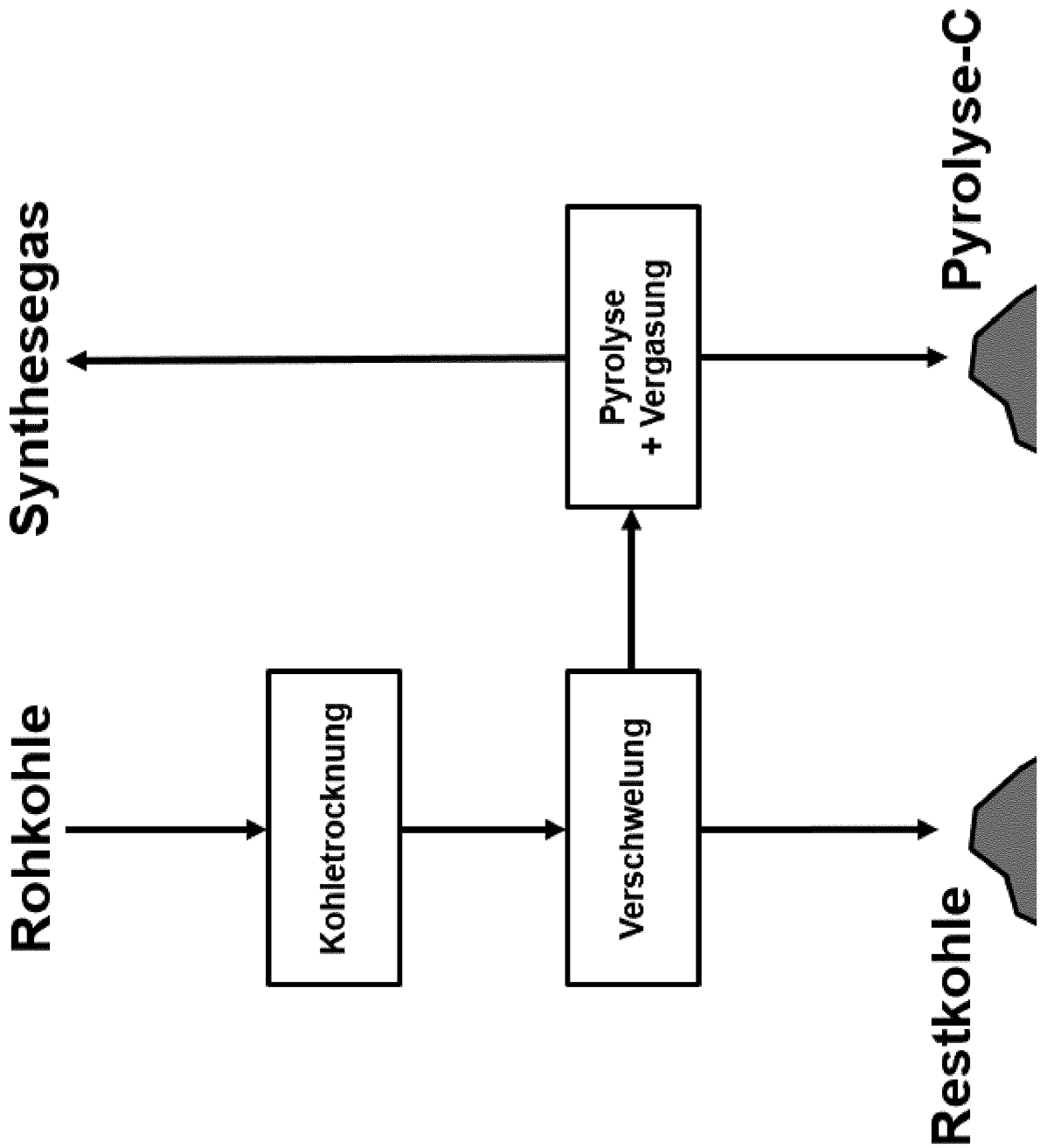
Figur 5


Carbon Footprint = f(T)
Basis Versuchsergebnisse Weber 1913
Carbon Footprint Benzin ex Kohlevergasung
Carbon Footprint Benzin ex Ölraffinerie
Carbon Footprint Benzin ex Prozess
10
5
0
-5
400 °C
500 °C
600 °C
700 °C
800 °C
900 °C
1000 °C
1100 °C
1200 °C
Verschwelungs-/Verkokungstemperatur
Carbon Footprint nach Verbrennung des Benzins
(t CO2 / t Prod)

Figur 6


Kreis-C
Pyrolyse-C
Synthesegas
Pyrolyse
Elektroden
Produktgas
Kondensat-wasser
Kohle-wasser
Organisches Kondensat
Phasen-scheider
Kompressor
Schleuse
Drossel
Schwel-kondensat
Schwelgas
Kreisgas nass
Rohkohle
Kreisgas trocken
Trockenkohle
Trocknung
Wärmetauscher
Verschwelung
Restkohle

Figur 7


Synthesegas
Pyrolyse
+ Vergasung
Pyrolyse-C
Rohkohle
Kohletrocknung
Verschwelung
Restkohle

Figur 8

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2017/065847

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. C01B3/28 C10K3/00 C10B47/18 C10B47/24 C01B3/24
C01B3/56
ADD.
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
C01B C10J C10K C10B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 4 039 392 A (SINGH ALAMJIT D) 2 August 1977 (1977-08-02) figures 1-4 column 1, lines 53-56 column 3, lines 20-24 column 5, lines 4-13	1-14
A	WO 03/002691 A1 (HERHOF UMWELTTECHNIK GMBH [DE]; KRUMM WOLFGANG [DE]; FUNK GUENTER [DE]) 9 January 2003 (2003-01-09) figure 2	1-14
A	WO 2010/137028 A2 (CONCORD BLUE TECHNOLOGY PVT LTD [IN]; GOEL PRERAK [IN]; THANNHAEUSER C) 2 December 2010 (2010-12-02) figure 1	1-14

-/--

[X] Further documents are listed in the continuation of Box C.

[X] See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
12 September 2017	21/09/2017

Name and mailing address of the ISA/	Authorized officer
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Lachmann, Richard

2

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (April 2005)

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2005/028595 A1 (TK EN AS [DK]; KOCH THOMAS [DK]) 31 March 2005 (2005-03-31) figure 1	1-14
A	DE 10 2012 021837 A1 (LINDE AG [DE]) 8 May 2014 (2014-05-08) figure 1 claim 1	1-14
A	EP 2 987 769 A1 (LINDE AG [DE]; BASF SE [DE]) 24 February 2016 (2016-02-24) figure 1 claims 1-12	1-14
X	WO 2014/094308 A1 (INST PROCESS ENG CAS [CN]; XU GUANGWEN [CN]; HAN JIANGZE [CN]; ZENG XI) 26 June 2014 (2014-06-26) figure 2 paragraphs [0047], [0048]	1-3,5-8, 10-14
X	ZHAI MING ET AL: "Characteristics of rice husk tar secondary thermal cracking", ENERGY, vol. 93, 19 November 2015 (2015-11-19), pages 1321-1327, XP029342095, ISSN: 0360-5442, DOI: 10.1016/J.ENERGY.2015.10.029	1
A	paragraphs [02.1], [02.3], [03.1], [03.3], [03.4], [0004]	2-14

2

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No
PCT/EP2017/065847

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 4039392 A	02-08-1977	NONE	
WO 03002691 A1	09-01-2003	EP 1399527 A2	24-03-2004
		WO 03002691 A1	09-01-2003
WO 2010137028 A2	02-12-2010	CA 2766335 A1	02-12-2010
		EP 2435538 A2	04-04-2012
		RU 2011153516 A	10-07-2013
		US 2012073198 A1	29-03-2012
		WO 2010137028 A2	02-12-2010
WO 2005028595 A1	31-03-2005	EP 1727879 A1	06-12-2006
		WO 2005028595 A1	31-03-2005
DE 102012021837 A1	08-05-2014	DE 102012021837 A1	08-05-2014
		WO 2014072033 A1	15-05-2014
EP 2987769 A1	24-02-2016	EP 2987769 A1	24-02-2016
		US 2016052785 A1	25-02-2016
WO 2014094308 A1	26-06-2014	NONE	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2017/065847

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
INV. C01B3/28 C10K3/00 C10B47/18 C10B47/24 C01B3/24
C01B3/56
ADD.
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
C01B C10J C10K C10B

Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)
EPO-Internal, WPI Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	US 4 039 392 A (SINGH ALAMJIT D) 2. August 1977 (1977-08-02) Abbildungen 1-4 Spalte 1, Zeilen 53-56 Spalte 3, Zeilen 20-24 Spalte 5, Zeilen 4-13 -----	1-14
A	WO 03/002691 A1 (HERHOF UMWELTTECHNIK GMBH [DE]; KRUMM WOLFGANG [DE]; FUNK GUENTER [DE]) 9. Januar 2003 (2003-01-09) Abbildung 2 -----	1-14
A	WO 2010/137028 A2 (CONCORD BLUE TECHNOLOGY PVT LTD [IN]; GOEL PRERAK [IN]; THANNHAEUSER C) 2. Dezember 2010 (2010-12-02) Abbildung 1 -----	1-14

-/--

[X] Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen [X] Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :
"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
"E" frühere Anmeldung oder Patent, die bzw. das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist
"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden
"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
12. September 2017	21/09/2017

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde	Bevollmächtigter Bediensteter
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Lachmann, Richard

2

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	WO 2005/028595 A1 (TK EN AS [DK]; KOCH THOMAS [DK]) 31. März 2005 (2005-03-31) Abbildung 1	1-14
A	DE 10 2012 021837 A1 (LINDE AG [DE]) 8. Mai 2014 (2014-05-08) Abbildung 1 Anspruch 1	1-14
A	EP 2 987 769 A1 (LINDE AG [DE]; BASF SE [DE]) 24. Februar 2016 (2016-02-24) Abbildung 1 Ansprüche 1-12	1-14
X	WO 2014/094308 A1 (INST PROCESS ENG CAS [CN]; XU GUANGWEN [CN]; HAN JIANGZE [CN]; ZENG XI) 26. Juni 2014 (2014-06-26) Abbildung 2 Absätze [0047], [0048]	1-3,5-8, 10-14
X	ZHAI MING ET AL: "Characteristics of rice husk tar secondary thermal cracking", ENERGY, Bd. 93, 19. November 2015 (2015-11-19), Seiten 1321-1327, XP029342095, ISSN: 0360-5442, DOI: 10.1016/J.ENERGY.2015.10.029	1
A	Absätze [02.1], [02.3], [03.1], [03.3], [03.4], [0004]	2-14

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2017/065847

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 4039392 A	02-08-1977	KEINE	
WO 03002691 A1	09-01-2003	EP 1399527 A2	24-03-2004
		WO 03002691 A1	09-01-2003
WO 2010137028 A2	02-12-2010	CA 2766335 A1	02-12-2010
		EP 2435538 A2	04-04-2012
		RU 2011153516 A	10-07-2013
		US 2012073198 A1	29-03-2012
		WO 2010137028 A2	02-12-2010
WO 2005028595 A1	31-03-2005	EP 1727879 A1	06-12-2006
		WO 2005028595 A1	31-03-2005
DE 102012021837 A1	08-05-2014	DE 102012021837 A1	08-05-2014
		WO 2014072033 A1	15-05-2014
EP 2987769 A1	24-02-2016	EP 2987769 A1	24-02-2016
		US 2016052785 A1	25-02-2016
WO 2014094308 A1	26-06-2014	KEINE	