

(19) BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND



Patent
aufrechterhalten nach
§ 12 Abs. 3 ErstrG

(12) **PATENT**
SCHRIFT
(11) **DD 266 035** **B5**

(51) Int. Cl.⁵: **B 01 J 20/20**
C 01 B 31/08

DEUTSCHES PATENTAMT

Innerhalb von 3 Monaten nach Veröffentlichung der Aufrechterhaltung kann Einspruch eingelegt werden

(21) Aktenzeichen:	(22) Anmeldetag:	(44) Veröff.-tag der DD-Patentschrift:	(45) Veröff.-tag der Aufrechterhaltung:
DD B 01 J / 303 428 5	02. 06. 87	22. 03. 89	28. 07. 94

(30) Unionspriorität:

—

(72) Erfinder: Heschel, Wolfgang, Dipl.-Ing. Dr.-Ing., 09599 Freiburg, DE; Klose, Erhard, Prof. Dipl.-Ing. Dr.-Ing., 09599 Freiberg, DE; Müller, Günter, 09599 Freiberg, DE; Naundorf, Wolfgang, Doz. Dipl.-Ing. Dr. sc. techn., 09599 Freiberg, DE; Wundes, Horst, Dipl.-Ing. Dr.-Ing., 03159 Döbern, DE; Schkommodau, Fritz, Dipl.-Ing., 02977 Hoyerswerda, DE; Scholz, Günter, Dipl.-Ing. Dr.-Ing., 02977 Hoyerswerda, DE; Kopischke, Hans-Jürgen, Dipl.-Ing., 02977 Hoyerswerda, DE; Hauptmann, Werner, Dipl.-Ing. Dr.-Ing., 02977 Hoyerswerda, DE

(73) Patentinhaber: Lausitzer Braunkohle AG (LAUBAG), Knappenstr. 1, 01968 Senftenberg, DE

(54) **Verfahren zur Herstellung von Aktivkoks aus Braunkohle**

(56) Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht gezogene Druckschriften:
DD 252 550

Patentanspruch:

Verfahren zur Herstellung von Aktivkoks aus Braunkohle für den Einsatz als Adsorptionsmittel, insbesondere zur Entschwefelung von Rauchgasen, wobei Braunkohle mit einem Feuchtegehalt von 6–11 Ma.-% und einer Korngröße von kleiner 0,2 mm, gegebenenfalls unter Zusatz eines Preßhilfsmittels mit einem Preßdruck von 20–50 MPa zu Formlingen vorverdichtet, die Formkörper anschließend auf einer Körnung kleiner 3 mm zerkleinert, die erhaltene Körnung mit einem Preßdruck von 140 bis 250 MPa erneut zu Formkörpern verpreßt und diese Formkörper mit einer Aufheizgeschwindigkeit, die im Bereich von 0,8–1,2 K/min für den Temperaturbereich von 50–350°C und im Bereich von 2–5 K/min für den Temperaturbereich von 350–800°C liegt, bis zu einer Verkokungsendtemperatur von 650–800°C verkocht werden, **gekennzeichnet dadurch**, daß die Verkokung in einer 10–30 Vol.-% CO₂ und 10–40 Vol.-% Wasserdampf enthaltenden Spülgasatmosphäre bei einer Ausstezeit von 1–3 Stunden durchgeführt wird.

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Aktivkoks aus Braunkohle für den Einsatz als Adsorptionsmittel bei der Gasreinigung, insbesondere zur Entschwefelung von Rauchgasen. Der erfindungsgemäß hergestellte Aktivkoks kann in Wanderschichtadsorbern eingesetzt werden.

Als Aktivkokse bezeichnet man Kohlenstoffadsorbentien, die im Vergleich zur herkömmlichen Aktivkohle eine nur geringe spezifische Oberfläche (200 m²/g), dafür jedoch eine hohe mechanische Festigkeit und ein großes Aufnahmevermögen für SO₂ aufweisen. Die hohe mechanische Festigkeit (Abrieb- und Druckfestigkeit) ist für einen wirtschaftlichen Betrieb der Wanderschichtadsorber bei der Rauchgasentschwefelung einschließlich der Regeneration des beladenen Adsorbens unabdingbar.

Es sind bereits Verfahren zur Herstellung solcher Aktivkokse – vorwiegend auf der Basis Steinkohle – bekannt. In der DE-OS 2624663 wird ein Verfahren beschrieben, wonach Adsorptionskokse mit einem einstellbaren unterschiedlichen Porensystem und hoher Festigkeit durch Formung von feinteiligen kohlenstoffhaltigen Ausgangsstoffen mit Kunststoffen als Bindemittel, Schwelen der Formlinge und ggf. Aktivierung gewonnen werden. Ausgehend von einer Mischung aus oxidiertem Fettkohle und Butadien-Acrylnitril-Mischpolymerisat wird ein Aktivkoks hergestellt, der sich als Adsorptionsmittel bei der Rauchgasentschwefelung eignet. Es ist weiterhin bekannt, Aktivkoks für die SO₂-Adsorption aus Steinkohle herzustellen, indem ein aus keramischem Material bestehender inaktiver Kern mit Aktivkoksteilchen ummantelt wird (WO 85/04347). In der Patentschrift WO 85/04388 wird ein Verfahren und die Vorrichtung hierzu für die Herstellung von Aktivformkoks auf der Basis vorbehandelter Steinkohle beschrieben.

Für die trockene Rauchgasentschwefelung werden darüber hinaus herkömmliche Aktivkohlen unterschiedlicher Beschaffenheit vorgeschlagen (DE 3327 727, DE 1 263 970). Ein Verfahren zur Herstellung von Aktivformkoks aus Braunkohle unter Zumischung von Steinkohle und Weichpech als Bindemittel wird in den Patentschriften DE 1 046 818 und DE 1 283 807 beschrieben.

Gemeinsam ist den bekannten Verfahren zur Aktivkoksherstellung die Benutzung eines Bindemittels, indem dieses mit den feinteiligen Ausgangsstoffen gemischt und Formlinge erzeugt werden, die thermisch nachbehandelt werden. Von Nachteil ist die Vielzahl notwendiger Verfahrensstufen, die hohe Betriebskosten verursachen und das Produkt verteuern.

Nach DD-WP 252 550 ist ein Verfahren zur Herstellung von Kohlenstoffmolekularsieben aus Braunkohle bekannt, bei dem das Porensystem allein über die Rohstoffauswahl, die definierte Rohstoffaufbereitung, die Brikettierbedingungen und durch ein auf den Rohstofftyp zugeschnittenes Verkokungsregime eingestellt werden kann. Diese Kohlenstoffmolekularsiebe sind jedoch für die SO₂-Adsorption nur bedingt einsetzbar, da deren spezifische Oberfläche zu gering ist.

Ziel der Erfindung ist die technisch und ökonomisch vorteilhafte Herstellung von Aktivkoks aus Braunkohle für den Einsatz zur adsorptiven Gasreinigung, insbesondere zur Rauchgasentschwefelung.

Der Erfindung liegt die technische Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Herstellung von abriebfestem, körnigem Aktivkoks auf Braunkohlenbasis zu entwickeln, das es gestattet, auf technologisch einfache Weise bei einem definierten Porensystem eine hohe spezifische Oberfläche des Aktivkokses zu realisieren, ohne daß Steinkohlen und Bindemittel zugesetzt werden müssen. Die technische Aufgabe wird dadurch gelöst, daß Braunkohle mit einem Feuchtegehalt von 6–11 Ma.-% und mit einer Korngröße von kleiner 0,2 mm, gegebenenfalls unter Zusatz eines Preßhilfsmittels, z. B. in Form von Sulfatablauge, mit einem Preßdruck von 20–50 MPa zu Formlingen vorverdichtet, die Formkörper anschließend auf eine Körnung von kleiner 3 mm zerkleinert, die erhaltene Körnung mit einem Preßdruck von 140–250 MPa erneut zu Formkörpern verpreßt und diese Formkörper mit einer Aufheizgeschwindigkeit, die im Bereich von 0,8–1,2 K/min für den Temperaturbereich von 50–350°C und im Bereich von 2–5 K/min für den Temperaturbereich von 350–800°C liegt, bis zu einer Verkokungsendtemperatur von 650–800°C verkocht werden, wobei erfindungsgemäß die Verkokung in einer 10–30 Vol.-% CO₂ und 10–40 Vol.-% Wasserdampf enthaltenden Spülgasatmosphäre bei einer Ausstezeit von 1–3 Stunden durchgeführt wird.

Durch die Art der Rohstoffaufbereitung, die Brikettierbedingungen und das Verkokungsregime wird die Porengröße gezielt eingestellt. Dabei ist erfindungswesentlich, daß die Verkokung in einer CO₂ und Wasserdampf enthaltenden Atmosphäre und im aufgeführten Temperaturbereich durchgeführt wird. Dadurch wird bewirkt, daß die Porenwände von noch anhaftenden Pyrolyserückständen, Oberflächenoxiden und chemisorbierten Gasen befreit werden, wodurch die Adsorptionswirksamkeit der spezifischen Oberfläche wesentlich vergrößert und die Zugänglichkeit des gesamten Porensystems verbessert werden, ohne daß der Kohlenstoff des Koksgerüsts an der Reaktion teilnimmt. Dies erreicht man dadurch, daß einerseits die Behandlung in der Spülgasatmosphäre unmittelbar mit der Verkokung gekoppelt wird und die Behandlungstemperatur begrenzt bleibt. Unter den angegebenen Temperaturbedingungen bleiben dabei die Struktur und die Festigkeit des Aktivkokses erhalten; es kommt also nicht zu Abbranderscheinungen am Kohlenstoffgerüst wie z. B. bei der Aktivkohleherstellung durch Gasaktivierung von BHT-Koks, bei welcher Abbrände von über 40 Ma.-% erzielt werden.

Ausführungsbeispiel

Die Erfindung soll anhand von 4 Beispielen näher erläutert werden:

Beispiel 1

Xylitarme miozäne Rohbraunkohle mit der Zusammensetzung (d-Basis)

Asche	7 Ma.-%
flüchtige Bestandteile	51 Ma.-%
Koksausbeute	49 Ma.-%
fixer Kohlenstoff	42 Ma.-%

wird nach dem erfindungsgemäßen Verfahren zu Formkörpern verpreßt, diese unter Spülgasatmosphäre, bestehend aus 10 Vol.-% CO₂ und 15 Vol.-% H₂O nach dem folgenden Regime verkocht:

30 bis 300°C 1,2 K/min

300 bis 1 000°C 3 K/min

Ausstezeit: 2 Stunden

Die so behandelten Formlinge werden unter Inertgas abgekühlt und auf eine Korngröße von 5 bis 8 mm zerkleinert. Das Granulat wurde im Festbett mit einem SO₂-haltigen Gas unter folgenden Bedingungen beaufschlagt.

Gaszusammensetzung in Vol.-%:

SO₂: 0,4; H₂O: 5; O₂: 5, N₂ als Rest

Adsorptionstemperatur: 180°C

Spezifische Gasbelastung (bei 180°C): 730 h⁻¹

Die Abriebfestigkeit des Aktivkoksganulates wurde in der ROGA-Trommel bestimmt (Einwaage 30 g, 1 000 Umdrehungen, Siebschnitt 3 mm).

Endtemperatur der Verkokung (°C)	640	725	800	850	1 000
Standzeit bei 100%iger Entschwefelung (h)	4,7	5,2	4,8	3,9	0,1
Entschwefelungsgrad nach 6 h (%)	82	98	95	87	20 ^{a)}
SO ₂ -Beladung nach 6 h (%)	5,5	6,2	5,8	5,3	0,9 ^{a)}
Abriebfestigkeit (%)	95,3	94,4	94	95	95
Zündpunkt (°C)	230	240	255	260	270

Beispiel 2

Gestetet wurde das Adsorptionsverhalten von industriell hergestelltem BHT-Koks (Lauchhammer) sowie Hochtemperaturkoks (HT-Koks) aus sogen. hochfesten Pyrolysebriketts (Gaskombinat Schwarze Pumpe) gegenüber Schwefeldioxid unter den Bedingungen gem. Bsp. 1.

	BHT-Koks	HT-Koks
Standzeit bei 100%iger Entschwefelung (h)	0,1	0
Entschwefelungsgrad nach 6 h (%)	22	18 ^{a)}
SO ₂ -Beladung nach 6 h (%)	2,2	0,8 ^{a)}
Abriebfestigkeit (%)	90	95
Zündpunkt (°C)	250	270

^{a)} nach 2,5 h

Beispiel 3

Teerreiche, xylitarme, eozäne Rohbraunkohle mit der Zusammensetzung (d-Basis)

Asche	18,5 Ma.-%
flüchtige Bestandteile	53,0 Ma.-%
Koksausbeute	47,0 Ma.-%
fixer Kohlenstoff	28,5 Ma.-%

wird nach dem erfindungsgemäßen Verfahren unter Zugabe von 4 Ma.-% Sulfitablauge mit einem Feststoffgehalt von 36 Ma.-% als Granulierhilfsmittel zu Formkörpern verpreßt, diese werden gem. Bsp. 1 verkocht und mit SO₂ beladen.

Endtemperatur der Verkokung (°C)	600	700	750	800	850
Standzeit bei 100%iger Entschwefelung (h)	0,3	0,9	4,3	4	4
Entschwefelungsgrad nach 6 h (%)	49	86	92	83	81
SO ₂ -Beladung nach 6 h (%)	4,8	5,4	5,5	5,4	5,4
Abriebfestigkeit (%)	97,5	98	97	97	98
Zündpunkt (°C)	220	230	250	250	260

Beispiel 4

Industriell hergestellter Braunkohlentieftemperaturkoks (BTT-Koks) (Schwelerei Deuben) sowie ein daraus durch Gasaktivierung bei 850°C gewonnenes Aktivat (Abbrand 24 Ma.-%) werden unter den Bedingungen des Beispiels 1 mit SO₂ beladen (Korngröße 1 bis 2 mm).

	BTT-Koks	Aktiviat
Standzeit bei 100%iger Entschwefelung (h)	1,3	4,6
Entschwefelungsgrad nach 6 h (%)	39	81
SO ₂ -Beladung nach 6 h (%)	4,3	5,5