



Ausschliessungspatent

Erteilt gemäß § 5 Absatz 1 des Änderungsgesetzes
zum Patentgesetz

ISSN 0433-6461

(11)

202 415

Int.Cl.³

3(51) C 01 B 31/32

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) AP C 01 B/ 2410.558
(31) P3124672.9

(22) 24.06.82
(32) 24.06.81

(44) 14.09.83
(33) DE

(71) siehe (73)
(72) KERSTING, HANS-JOACHIM, DR.; WOLFRUM, ERHARD, DR. DIPL.-CHEM.; PORTZ, WILLI, DR.
DIPL.-CHEM.; STRAUSS, GEORG, DR. DIPL.-CHEM., DE
(73) HOECHST AG, FRANKFURT; RHEINISCHE BRAUNKOHLENWERKE AG, KOELN, DE
(74) IPB (INTERNATIONALES PATENTBUERO BERLIN) 61053/11/37 1020 BERLIN WALLSTR. 23/24

(54) VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON CALCIUMCARBID

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Calciumcarbid durch Umsetzung von überschüssigem Koks mit gebranntem Kalk in Gegenwart von Sauerstoff. Ziel der Erfindung ist die Bereitstellung eines verbesserten Verfahrens, bei dem die Herstellung insbesondere energie- und kostensparend erfolgt. Erfindungsgemäß erfolgt die Umsetzung von überschüssigem Koks mit gebranntem Kalk in feinkörniger Mischung und in Gegenwart von Sauerstoff in einem Sauerstoff-thermischen Ofen, insbesondere in nur einem einzigen Reaktor. Man trägt kohlenstoffhaltige Rückstände aus der Erdölverarbeitung Kohle, Braunkohle oder Torf als Kohlenstoffträger und ggf. Kalkhydrat oder Kalkstein in den Sauerstoff-thermischen Ofen in feinkörniger Mischung und in nur soweit vorgetrockneter und verkokter bzw. calcinierter Form ein, daß die für die Bildung von Calciumcarbid erforderliche Temperatur von 1800° bis 2300°C gerade erreicht und aufrecht erhalten und als Nebenprodukt aus den flüchtigen Entgasungsprodukten ein aus CO und H₂ bestehendes Synthesegas gewonnen wird, das im wesentlichen frei von Methan, Kohlendioxid, Wasserdampf und Teer ist. Fig. 1

241055 8

- 1 -

8.11.1982

AP C 01 B/241 055/8

61 053/11

Verfahren zur Herstellung von Calciumcarbid

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Calciumcarbid durch Umsetzung von überschüssigem Koks mit gebranntem Kalk in feinkörniger Mischung und in Gegenwart von Sauerstoff in einem Sauerstoff-thermischen Ofen.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Die Herstellung von Calciumcarbid in Sauerstoff-thermischen Öfen ist bereits aus Chemie-Ingenieur-Technik 28 (1956), Seiten 4 - 5, bekannt.

Weiterhin beschreibt die DE-OS 29 25 897 ein Verfahren zur Gewinnung von Calciumcarbid durch Umsetzung von Koks mit Kalk in Gegenwart von Sauerstoff in einem Sauerstoff-thermischen Ofen, wobei man Kohle in einem Herdofen bei Abgastemperaturen von mindestens 750 °C verkocht, den so erhaltenen Koks mit der ihm noch innewohnenden Temperatur von über 500 °C unmittelbar dem Sauerstoff-thermischen Ofenprozeß zuführt und in dem Sauerstoff-thermischen Ofen unter Zusatz von Kalk und Sauerstoff Calciumcarbid gewinnt.

Schließlich beschreibt die ältere, nicht vorveröffentlichte DE-Patentanmeldung P 30 35 026.6 ein Verfahren zur Herstellung von Calciumcarbid durch Umsetzung von überschüssigem Koks mit gebranntem Kalk in Gegenwart von Sauerstoff in einem Sauerstoff-thermischen Ofen, wobei man Kohle als Ausgangsstoff für Koks und Kalkhydrat (Ca(OH)_2) oder Kalkstein (CaCO_3) als Ausgangsstoff für gebrannten Kalk, beide in vorgebrochener Form, mischt, die Mischung in einer Trockenzone bei 80 bis 120 °C von anhaftendem Wasser befreit und das warme Trockengut unmittelbar einem Calcinator zu-

241055 8 - 2 -

8.11.1982

AP C 01 B/241 055/8

61 053/11

führt, worin man unter Zuleiten von Luft bei Temperaturen von 900 bis 1400 °C den Kohleanteil verkocht und zugleich den Kalkanteil dehydratisiert bzw. decarbonisiert, und wobei man die thermisch vorbehandelte Mischung der Ausgangsstoffe mit der ihr innewohnenden Temperatur von 900 - 1000 °C unmittelbar dem Sauerstoff-thermischen Ofen zuführt und dort in Gegenwart von Sauerstoff zu Calciumcarbid umsetzt.

In den beiden zuletzt genannten Fällen läuft das Verfahren hintereinander in verschiedenen Gefäßen, nämlich dem Calcinator bzw. Herdofen und dem Sauerstoff-thermischen Ofen ab. Hierbei treten Probleme bei der Handhabung des umzusetzenden Materials auf, es entstehen größere Wärmeverluste und höhere Investitionskosten.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist die Bereitstellung eines verbesserten Verfahrens zur Herstellung von Calciumcarbid, mit dem das gewünschte Produkt in wirtschaftlicher Weise, insbesondere energie- und kostensparend hergestellt werden kann.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, die Umsetzung in einem einzigen Reaktor auszuführen.

241055 8 - 2a -

8.11.1982

AP C 01 B/241 055/8

61 053/11

Überraschenderweise wurde nun gefunden, daß man die geschilderten Vorgänge auch in einem einzigen Reaktor ablaufen lassen kann, wobei sich die mit zusätzlichen Einrichtungen wie Brikettpressen, Trocknern und dem Herdofen verbundenen höheren Investitionskosten, Betriebskosten und Wärmeverluste sowie die Schwierigkeiten beim Umgang mit heißen Feststoffen vermindern oder gänzlich ausschalten lassen. Ferner verringern sich die Aufwendungen zur Abhitzenutzung, die bei dem älteren Verfahren nur durch Dampferzeugung möglich ist, dadurch, daß große Wärmemengen unmittelbar zur Calcinierung, d. h. Dehydratisierung und/oder Decarbonisierung der Ausgangsstoffe, sowie für die mit der Erzeugung von Synthesegas verbundenen endothermen Teilreaktionen genutzt werden.

Im einzelnen ist das Verfahren der Erfindung dadurch gekennzeichnet, daß man kohlenstoffhaltige Rückstände aus der Erdölverarbeitung oder der Kohleverflüssigung, Kohle, Braunkohle oder Torf als Kohlenstoffträger und Ausgangsstoff für Koks und ggf. Kalkhydrat ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) oder Kalkstein (CaCO_3) als Ausgangsstoff für gebrannten Kalk in den Sauerstoffthermischen Ofen in feinkörniger Mischung und in nur soweit

vorgetrockneter und verkokter bzw. calcinierter Form einträgt, daß die für die Bildung von Calciumcarbid erforderliche Temperatur von 1800° bis 2300°C gerade erreicht und aufrecht erhalten und als Nebenprodukt aus den flüchtigen Entgasungsprodukten des Kohlenstoffträgers und den flüchtigen Zersetzungsprodukten von Kalkhydrat oder Kalkstein sowie aus den übrigen Ofenabgasen ein aus CO und H_2 bestehendes Synthesegas gewonnen wird, das im wesentlichen frei von Methan, Kohlendioxid, Wasserdampf und Teer ist.

Darüberhinaus kann das Verfahren der Erfindung bevorzugt und wahlweise dadurch gekennzeichnet sein, daß man

a) Koks, gebrannten Kalk und/oder deren Ausgangsstoffe in Korngrößen von 0 bis 6 mm einsetzt;

b) die Ausgangsstoffe für Koks und gebrannten Kalk mit Gehalten an physikalisch und/oder chemisch gebundenem Wasser von bis zu 30 Gew% einsetzt;

c) Koks, gebrannten Kalk und/oder deren Ausgangsstoffe in feinkörniger Mischung mit Hilfe von CO , CO_2 , O_2 , Wasserdampf in satter oder überhitzter Form oder im Kreislauf geführtem Synthesegas als Trägergas in den Sauerstoff-thermischen Ofen eindüst;

d) das den Sauerstoff-thermischen Ofen verlassende, 1800° bis 2300°C heiße Synthesegas durch direktes Besprühen mit Wasser auf 800° bis 1200°C abschreckt und in Abhängigkeit von der beabsichtigten Synthese mit Wasserdampf belädt;

e) das heiße Synthesegas mit ggf. teerhaltigen Kokerei-, Schwelerei-, Gas- oder Reaktionswässern aus der Kohlehydrierung abschreckt;

8.11.1982

AP C 01 B/241 055/8

61 053/11

Zur Maximierung des Ausbringens an Synthesegas und des thermischen Wirkungsgrades des Verfahrens der Erfindung wird die Vorbehandlung des Kohlenstoffträgers durch Trocknung und Verkokung und evtl. zugleich des Calciumträgers durch Trocknung und Calcinierung, d. h. Dehydratisierung von $\text{Ca}(\text{OH})_2$ und/oder Decarbonisierung von CaCO_3 , nur soweit durchgeführt, daß die Flammentemperatur unter Berücksichtigung der erwähnten endothermen Vorgänge wie Trocknung, Verkokung bzw. Calcinierung, Carbidbildung und Synthesegaserzeugung bei der Reaktion mit Sauerstoff gerade oberhalb der Bildungstemperatur von CaC_2 liegt.

In der beiliegenden Zeichnung ist ein Reaktor zur Ausführung des erfindungs-gemäßen Verfahrens dargestellt. Darin zeigen:

Fig. 1 in schematischer Darstellung eine Zufuhreinrichtung der Rohmaterialien zum Reaktor;

Fig. 2 in schematischer Darstellung den Reaktor mit Zufuhreinrichtung.

Gemäß Figur 1 und 2 der Zeichnung wird der Kohlenstoffträger, auch Schwarzmaterial genannt, einem Bunker 1 über ein Dosierorgan 2 entnommen und einem Mischer 3 zugeteilt. In gleicher Weise wird der Calciumträger, auch Weißmaterial genannt, einem Bunker 4 über ein Dosierorgan 5 entnommen und ebenfalls dem Mischer 3 zugeteilt. Als Schwarzmaterial kommen Kohle, Braunkohle, Torf, Koks sowie kohlenstoffhaltige Rückstände aus der Erdölverarbeitung oder der Kohleverflüssigung, als Weißmaterial CaO , $\text{Ca}(\text{OH})_2$, CaCO_3 oder deren Gemische infrage. Schwarz- und Weißmaterial liegen in den Bunkern 1 bzw. 4 bereits in feinkörniger und in nach Belieben vorgetrockneter und verkokter bzw. cal-

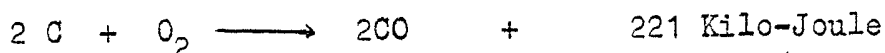
8.11.1982

AP C 01 B/241 055/8

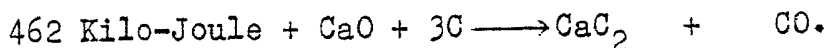
61 053/11

cinierter Form vor. Mit Hilfe der Dosierorgane 2 und 5 steuert man die Zufuhr an Schwarz- und Weißmaterial, um ein stöchiometrisch und kalorisch ausgewogenes Mischungsverhältnis zu erhalten, wodurch bei der anschließenden Reaktion mit Sauerstoff die Erreichung und Aufrechterhaltung der für die Bildung von Calciumcarbid erforderlichen Temperatur von 1800 ° bis 2300 °C gewährleistet ist. Das gemischte Schwarz-/Weißmaterial gelangt sodann zur Brennerdüse 6. Zum Eintrag in diese Brennerdüse 6 ist die Verwendung eines über Leitung 7 herangeführten Trägergases wie CO, CO₂, O₂, Wasserdampf in satter oder überhitzter Form oder im Kreislauf geführtes Synthesegas von Vorteil. Andererseits ist auch ein mechanischer Eintrag möglich.

Sauerstoff wird über Leitung 8 in die Brennerdüse 6 eingeführt, welche gemäß Figur 2 ein Bauteil des Sauerstoffthermischen Ofens bzw. Reaktors 9 ist. Es können eine oder mehrere Brennerdüsen 6 in tangentialer oder radialer Anordnung vorgesehen sein. Auch ist ein Eintrag unterhalb der Oberfläche des flüssigen CaC₂-Bads im Reaktor 9 möglich. Die in Figur 2 gezeigte tangentiale, nach unten geneigte Anordnung der Brennerdüse 6 weist Vorteile im Hinblick auf die Verwirbelung, kurze Verweilzeit der Reaktionskomponenten und Hitzeeinwirkung auf das CaC₂-Bad auf. Am Ende der Brennerdüsen 6 beginnt die Reaktion des Schwarz-/Weißmaterials mit dem Sauerstoff, wobei die Verbrennung des überschüssigen Kohlenstoffs nach der Gleichung



bei der Temperaturlage von 1800 - 2300 °C nur bis zum CO abläuft und die für den endothermen Vorgang der Bildung von CaC₂ nötige Energie liefert:



241055 8 - 5 -

8.11.1982

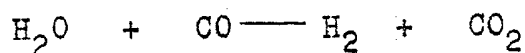
AP C 01 B/241 055/8

61 053/11

Das flüssige CaC_2 verläßt den Reaktor 9 über die Abstichöffnung 10 kontinuierlich oder diskontinuierlich. Die gasförmigen Reaktionsprodukte verlassen den Reaktor 9 am Kopfende über den Gasabzug 11.

Das Oberteil des Reaktors 9 ist zweckmäßig so ausgebildet, daß nur geringe Strömungsgeschwindigkeiten entstehen. Hierdurch erhalten mitgerissene Schlacke- und Staubpartikel Gelegenheit zur Koagulation und zum Zurückfallen in das CaC_2 -Bad, so daß der Staubaustrag minimiert wird.

Die gasförmigen Reaktionsprodukte haben ebenfalls eine Temperatur von 1800 bis 2300 °C. In diesem Temperaturbereich bringt die Ausnutzung der fühlbaren Wärme, besonders bei Gasen, die wie das Synthesegas reich an CO und H_2 sind, Schwierigkeiten im Hinblick auf die Warmfestigkeit der Werkstoffe eines nachgeschalteten Wärmetauschers. Aus diesem Grund ist vorgesehen, die hohe Temperaturlage durch Quenchung über Leitung 12 auf eine werkstoffgerechte Höhe von z. B. 800 bis 1200 °C abzubauen. Quencht man mit Wasser, so besteht erfindungsgemäß die Möglichkeit, den Temperaturabbau dazu zu benutzen, die gasförmigen Reaktionsprodukte gleichzeitig zu Synthesegas für z. B. die Fischer-Tropsch-Synthese oder die Methanolsynthese zu konvertieren. Hierbei reagiert der Wasserdampf nach der Gleichung



zu Wasserstoff, während das CO_2 ausgewaschen wird. Auf diese Weise kann man z. B. ein Synthesegas mit 87 Voll% CO und 12 Vol% H_2 erhalten.

241055 8 - 6 -

8.11.1982

AP C 01 B/241 055/8

61 053/11

Vorteilhaft ist die Quenchung mit ggf. teerhaltigen Kokerei-, Schwelerei-, Gas- oder Reaktionswässern aus der Kohlehydrierung, sofern diese Wässer in überbrückbarer Entfernung zum Reaktor anfallen. Derartige Wässer sind bisher nur durch kostspielige Vorkehrungen wie Phenosolvan-Anlagen oder biologische Aufbereitung zu nutzen bzw. abzuleiten. Durch Verwendung solcher Wässer zur Quenchung im angegebenen Temperaturbereich werden alle organischen Inhaltsstoffe dieser Wässer zu CO, CO₂ und H₂ gespalten und sind bei der dem Wärmetauscher folgenden Gaskonvertierung zur Synthese nutzbar.

Ausführungsbeispiel

Die Erfindung wird nachstehend an einigen Beispielen näher erläutert.

Beispiel 1 (Vergleichsbeispiel entsprechend Beispiel 1 der DE-Anmeldung P 30 35 026.6; Gasvolumina gemessen bei 1,013 bar und 273,15 K)

136,54 t/h Rohbraunkohle (Wassergehalt 60 Gew%) werden auf eine Korngröße von 0 - 10 mm gemahlen, mit 19,9 t/h Kalkhydrat (Korngröße 0 - 10 mm, 2 Gew.% Restfeuchte) ge-

mischt und die Mischung in einer Trockenzone zu 63,75 t/h Trockenkohle (Wassergehalt 14 Gew%) und 19,5 t/h Kalkhydrat getrocknet. Hierzu wird die Trockenzone mit 108,6 t/h Niederdruckdampf von 5 bar und 180°C beaufschlagt, während 73,19 t/h Brüden und 108,6 t/h Kondensat abströmen. Dem Kondensat werden 71,4 t/h Speisewasser zugeschlagen, das Gemisch (180 t/h) unter einen Druck von 90 bar gesetzt, in einem Wärmetauscher auf 177°C vorgewärmt und durch die Heizschlange im Abhitzekessel geleitet.

Die Trockenkohle/Kalkhydrat-Mischung wird im Herdofen mit 122.130 m³/h Luft verkocht bzw. calciniert, wobei eine Mischung aus 23,51 t/h Koks und 14,74 t/h CaO entsteht und dem Sauerstoff-thermischen Carbidofen zugeführt wird. Unter Einblasung von 13.789 m³/h Sauerstoff (98 %) entstehen dort bei etwa 2000°C 12,82 t/h Calciumcarbid (Normalcarbid mit 80 Gew% CaC₂) sowie 37.069 m³/h Abgas von 600°C. Aus dem Abgas werden 4,16 t/h Staub abgeschieden und in das Verfahren zurückgeführt. Nach Durchströmen des Wärmetauschers hat das Abgas noch eine Temperatur von 200°C.

Die heißen Abgase des Herdofens heizen das durch die Heizschlange im Abhitzekessel strömende Speisewasser (180 t/h, 177°C, 90 bar) auf 492°C auf, so daß es als überhitzter Hochdruckdampf vorliegt, mit dessen Hilfe via Gegendruckturbine und Generator 19,1 Megawatt Überschußstrom erzeugt und 79.451 m³/h Luft in 13.789 m³/h O₂ und 65.662 m³/h N₂ zerlegt werden. Auf der Gegenseite der Turbine fallen 180 t/h Niederdruckdampf von 180°C und 5 bar an, wovon 108,6 t/h in die Trockenzone gelangen. Die restlichen 71,4 t/h strömen einer weiteren Turbine mit Generator zu, wodurch 4,27 Megawatt Überschußstrom erzeugt werden. Insgesamt fallen bei diesem Verfahren 19,10 + 4,27 = 23,37 MW Strom an.

Beispiel 2 (Gemäß Figur 1 und 2 der Erfindung; Gasvolumina gemessen bei 1,013 bar und 273,15 K)

Es werden 93 t/h einer auf 14 Gew% Restwassergehalt vor-
5 getrockneten Braunkohle und 19,2 t/h trockenes Kalkhy-
drat, beide in einer Korngröße von 0 - 6 mm, gemischt und
zusammen mit etwa 1000 m³/h von im Kreislauf geführtem
Synthese-Rohgas als Trägergas und 25000 m³/h Sauerstoff
(98 %) durch die Brennerdüse 6 in den Reaktor 9 einge-
10 führt. Die Umsetzung erfolgt dort bei etwa 2000°C. Es
entstehen 12,82 t/h Calciumcarbid (Normalcarbid mit etwa
80 Gew% CaC₂), die aus der Abstichöffnung 10 abgelassen
werden, sowie 150 000 m³/h Synthese-Rohgas, bestehend aus
59 Vol% CO, 40 Vol% H₂, 1 Vol% CO₂, N₂. Mit dem Rohgas
15 entweichen 180 Giga-Joule fühlbare Wärme, welche für die
Rohgaskonvertierung und/oder nachfolgende Prozesse (Fi-
scher-Tropsch, Methanolsynthese) nutzbar sind.

241055 8 - 9 -

8.11.1982

AP C 01 B/241 055/8

61 053/11

Erfindungsanspruch

1. Verfahren zur Herstellung von Calciumcarbid durch Umsetzung von überschüssigem Koks mit gebranntem Kalk in feinkörniger Mischung und in Gegenwart von Sauerstoff in einem Sauerstoff-thermischen Ofen, gekennzeichnet dadurch, daß man kohlenstoffhaltige Rückstände aus der Erdölverarbeitung oder der Kohleverflüssigung, Kohle, Braunkohle oder Torf als Kohlenstoffträger und Ausgangsstoff für Koks und ggf. Kalkhydrat ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) oder Kalkstein (CaCO_3) als Ausgangsstoff für gebrannten Kalk in den Sauerstoff-thermischen Ofen in feinkörniger Mischung und in nur soweit vorgetrockneter und verkokter bzw. calcinierter Form einträgt, daß die für die Bildung von Calciumcarbid erforderliche Temperatur von 1800° bis 2300°C gerade erreicht und aufrecht erhalten und als Nebenprodukt aus den flüchtigen Entgasungsprodukten des Kohlenstoffträgers und den flüchtigen Zersetzungsprodukten von Kalkhydrat oder Kalkstein sowie aus den übrigen Ofenabgasen ein aus CO und H_2 bestehendes Synthesegas gewonnen wird, das im wesentlichen frei von Methan, Kohlendioxid, Wasserdampf und Teer ist.
2. Verfahren nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß man Koks, gebrannten Kalk und/oder deren Ausgangsstoffe in Korngrößen von 0 bis 6 mm einsetzt.
3. Verfahren nach Punkt 1 oder 2, gekennzeichnet dadurch, daß man die Ausgangsstoffe für Koks und gebrannten Kalk mit Gehalten an physikalisch und/oder chemisch gebundenem Wasser von bis zu 30 Gew.% einsetzt.

8.11.1982

AP C 01 B/241 055/8

61 053/11

4. Verfahren nach einem der Punkte 1 - 3, gekennzeichnet dadurch, daß man Koks, gebrannten Kalk und/oder deren Ausgangsstoffe in feinkörniger Mischung mit Hilfe von CO, CO₂, O₂, Wasserdampf in satter oder überhitzter Form oder im Kreislauf geführtem Synthesegas als Trägergas in den Sauerstoff-thermischen Ofen eindüst.
5. Verfahren nach einem der Punkte 1 - 4, gekennzeichnet dadurch, daß man das den Sauerstoff-thermischen Ofen verlassende, 1800° bis 2300 °C heiße Synthesegas durch direktes Besprühen mit Wasser auf 800° bis 1200 °C abschreckt und in Abhängigkeit von der beabsichtigten Synthese mit Wasserdampf belädt.
6. Verfahren nach Punkt 5, gekennzeichnet dadurch, daß man das heiße Synthesegas mit ggf. teerhaltigen Kokerei-, Schwelerei-, Gas- oder Reaktionswässern aus der Kohlehydrierung abschreckt.

Hierzu 2 Seiten Zeichnungen

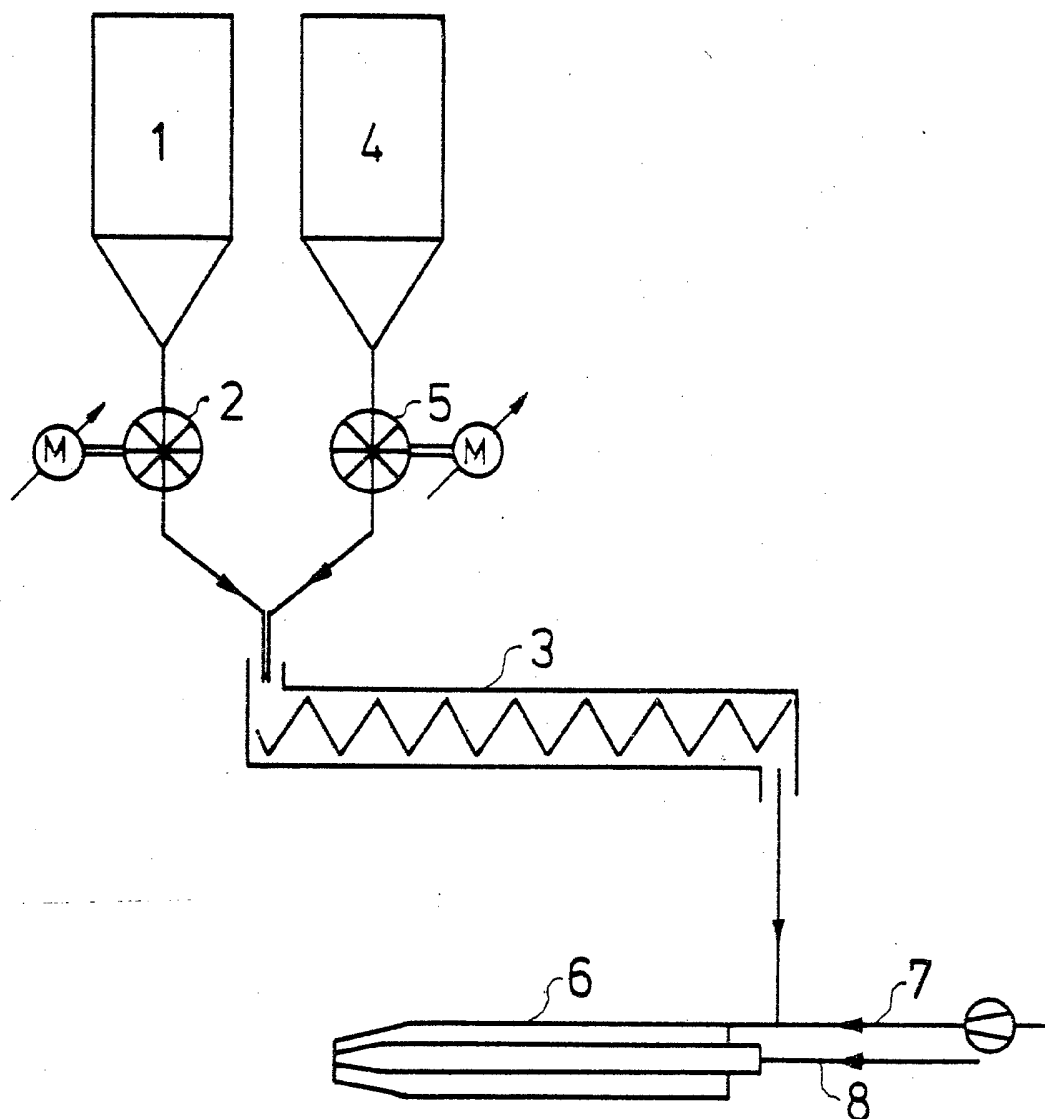


Fig. 1

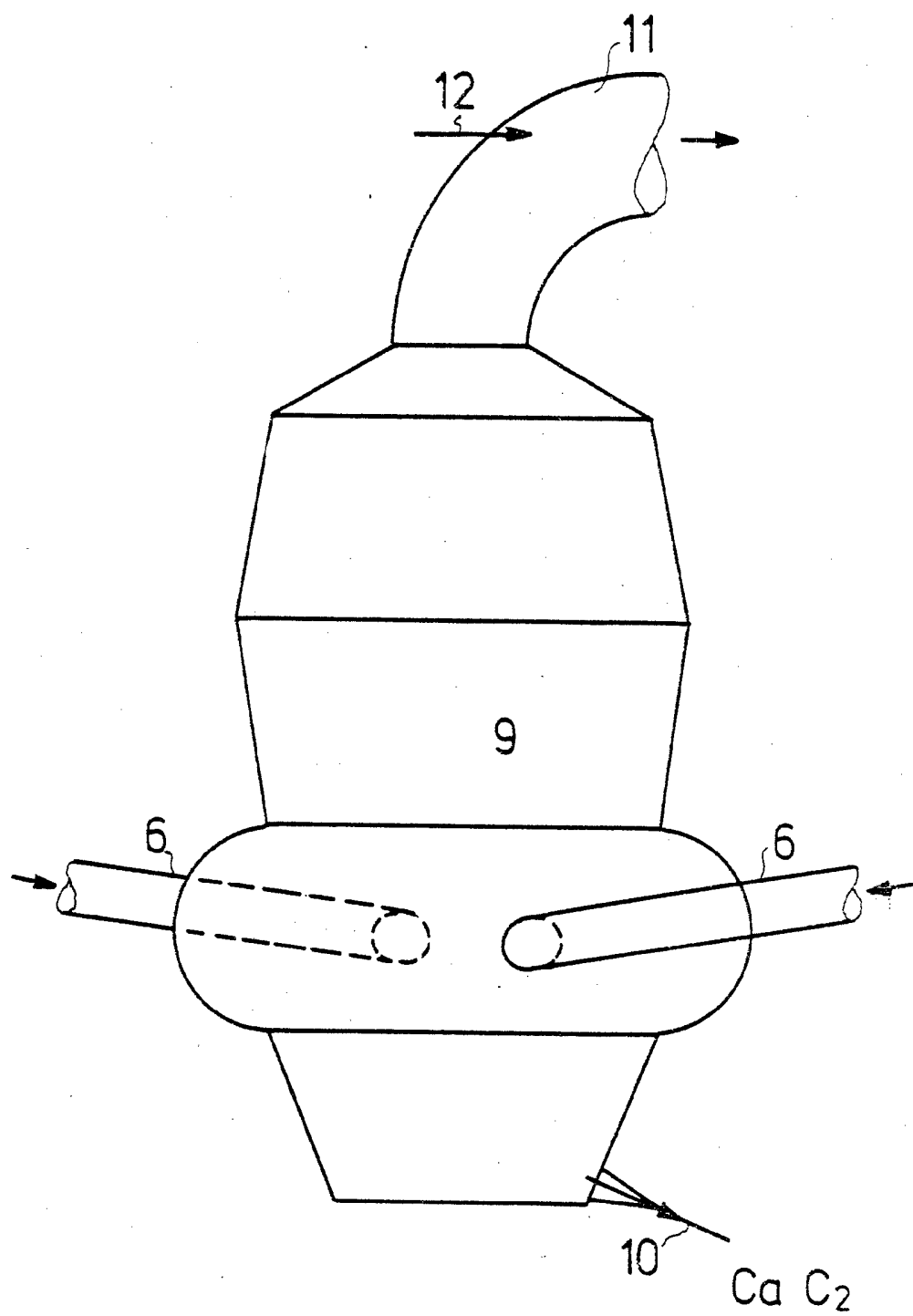


Fig. 2