

(19)



SUOMI - FINLAND

(FI)

PATENTTI- JA REKISTERIHALLITUS
PATENT- OCH REGISTERSTYRELSEN
FINNISH PATENT AND REGISTRATION OFFICE

(10) **FI 875320 A7**

(12) **JULKISEKSI TULLUT PATENTTIHAKEMUS
PATENTANSÖKAN SOM BLIVIT OFFENTLIG
PATENT APPLICATION MADE AVAILABLE TO THE
PUBLIC**

(21) Patentihakemus - Patentansökan - Patent application 875320

(51) Kansainvälinen patenttiluokitus - Internationell patentklassifikation -
International patent classification
C10K 3/06
C10J 3/06
C10K 1/32

(22) Tekemispäivä - Ingivningsdag - Filing date 02.12.1987

(23) Saapumispäivä - Ankomstdag - Reception date 02.12.1987

(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig - Available to the public 05.06.1988

(43) Julkaisupäivä - Publiceringsdag - Publication date 12.06.2019

(32) (33) (31) Etuoikeus - Prioritet - Priority

04.12.1986 SE 8605211

(71) Hakija - Sökande - Applicant

1 •SKF Steel Engineering AB, P.O. Box 202, 81300 Hofors, SVERIGE, (SE)

(72) Keksijä - Uppfinnare - Inventor

1 •Eriksson, Sune, Sverige, SVERIGE, (SE)

2 •Santen, Sven, Sverige, SVERIGE, (SE)

(74) Asiamies - Ombud - Agent

Kolster Oy Ab, Salmisaarenaukio 1, 00180 Helsinki

(54) Keksinnön nimitys - Uppfinningens benämning - Title of the invention

Menetelmä energian tuottoon soveltuvan kaasun valmistamiseksi

Förfarande för framställning av en gas, som är lämplig för produktion av energi

Menetelmä energian tuottoon soveltuvan kaasun valmistamiseksi

Menetelmä energian tuottamiseen soveltuvan kaasun valmistamiseksi kaasunnuuttamalla vastavirrassa hiiltä il-
 5 malla kuilussa, jolloin saadaan kaasu, joka $H_2:n$, $CO:n$ ja $N_2:n$ lisäksi sisältää rikkiyhdisteitä ja terva-aineita, kaasu siirretään kammioon yhdessä happipitoisen kaasun kanssa kaasussa esiintyvien terva-aineiden ainakin osit-
 10 tain krakkaamiseksi ja siirretään sitten dolomiitti- tai kalkkikuiluun kaasussa esiintyvien rikkiyhdisteiden ja kaasuun mahdollisesti jääneiden terva-aineiden poistamiseksi.

Hiilen käyttöä energian tuotannossa häiritsevät
 15 suuresti hiilen palamiseen liittyvät vakavat ympäristötekijät. Pääongelma ovat happamoittavien aineiden, kuten rikin ja typen oksidien päästöt. Tämän ongelman ratkaisemista on tietyssä määrin yritetty erilaisilla pesuvaiheilla, mutta nämä tuovat kustannuksiin huomattavan nousun ja
 20 tavanomaisella teknologialla on äärimmäisen vaikeaa tai mahdotonta saavuttaa sitä puhtausastetta, joka vaaditaan, jos hiili on hyväksyttävä johtavaksi energian raaka-aineeksi.

Nämä ongelmat voidaan ratkaista ensin kaasunnuuttamalla hiili ja sitten tuottamalla energia polttamalla
 25 kehittynyt kaasu. Pelkistävässä hiilikaasussa on suhteellisen helppoa saavuttaa rikin suhteen suuri puhdistusaste, so. suurempi kuin 95 %, ja koska palaminen sitten on kaasumaisen polttoaineen palamista, se voidaan järjestää siten, että typpioksidia muodostuu huomattavasti vähemmän kuin on mahdollista käytettäessä kiinteitä tai nestemäisiä polttoaineita. Kaasunnuuttaminen tarjoaa myös paremmat
 30 ratkaisut useaan muuhun hiilen palamisen ympäristöhaitta-vaikutukseen, kuten elohopean, polyaromaattisten hiilive-tyjen, raskasmetallien ja lentotuhkan päästöihin.
 35

Hiljattain on tehty huomattava yritys hiilen kaasuunnuttamismenetelmän kehittämiseksi energian tuottamiseksi, mutta kaikissa tapauksissa kustannukset ovat osoittautuneet aivan liian korkeiksi. Pääsyy tähän on happikaasun valtava kulutus, ottaen huomioon happikaasun tuottamiseen liittyvät suuret investointikustannukset ja suhteellisen suuri sähkönkulutus. Edelleen useimmissa hiilen kaasuunnuttimissa 10 - 20 % muodostuneesta kaasusta poltetaan kaasuunnutusreaktorissa kaasuuntumiseen tarvittavan lämmön tuottamiseksi ja suotuisan reaktiolämpötilan saavuttamiseksi.

Yksinkertaiset ja halvat, energian tuottamiseen soveltuvan kaasun valmistusmenetelmät ovat hiilen kaasuunnuttamismenetelmät, jotka käyttävät ilmaa ja kuluttavat minimimäärän hiiltä. Olennaisesti isokappaleisessa muodossa oleva hiili kaasuunnutetaan vastavirrassa kuumailmapuhalluksella kuilu-uunissa. Muodostuneen kaasun lämpötila on suunnilleen 500 °C ja matalan lämpötilan ansiosta se sisältää järkevät määrät terva-aineita ja pienet määrät palamatonta hiukkasmuotoista hiiltä.

Saman hakijan SE-patenttihakemuksissa 85 04 439-4 ja 85 04 440-2 on ehdotettu hiilen kaasuunnutuksessa tuotetussa kaasussa esiintyvien hiilivetyjen krakkausta termisesti käyttämällä plasmageneraattorin kuumentamaa kaasua. Osittaisen krakkauksen jälkeen kaasu johdetaan Wiber-Söderfors-menetelmässä käytetyn tyyppisen dolomiittisuodattimen läpi. Täydellinen jäljelle jääneiden terva-aineiden krakkaus tapahtuu niiden kulkiessa suodattimen läpi ja kaasu puhdistuu rikistä samanaikaisesti. Eräs keksinnön kohde on edelleen parantaa yllä mainittujen patenttihakemusten ehdottamaa teknologiaa pienentämällä edelleen sähkön kulutusta.

Esillä olevan keksinnön mukainen menetelmä perustuu tekniikalle, joka esitettiin johdannossa. Menetelmälle on tunnusomaista, että kuilusta lähtevän kaasun lämpötila on

noin 500 °C, happipitoisen kaasun muodossa lisätyn hapen määrä tarkistetaan sellaiseksi, että osamäärä CO_2/CO saadussa kaasussa ei ylitä 0,1 %, ja lämpötila mainitussa kammiossa pidetään välillä 900 - 1 200 °C.

5 Keksinnön erään suoritustavan mukaisesti energiaa lisätään reaktiokammioon krakkaukselle suotuisan lämpötilan saavuttamiseksi. Tämä voidaan tehdä esikuumentamalla happipitoista kaasua ennen sen siirtymistä kammioon. Edullisesti energia osaksi lisätään esikuumentamalla happipitoista kaasua ja osaksi tuotetaan kammiossa osittain polttamalla.

Happipitoinen kaasu on edullisesti ilma tai happirikasteinen ilma.

15 Lämpötilaväli on välttämätön krakkauksen tapahtumiseksi sulamatta ja kaasuosamäärä on välttämätön rikin puhdistamista silmällä pitäen ja tietenkin silmällä pitäen tuotetun kaasun energiatiheyttä.

20 Keksinnön lisäetuja ja luonteenpiirteitä käy ilmi seuraavassa kuvauksessa ja keksintöä kuvataan alla myös esimerkin avulla.

30 Kaasuunnotuskuilu on erityisesti Englannissa 20. vuosisadan ensimmäisellä puoliskolla yleisesti käytettyä kaasugeneraattorityyppiä. Nämä kaasugeneraattorit käyttivät polttoaineenaan pelkästään hiiltä suurikappaleisessa muodossa ja tuottivat polttoainekaasua, jonka tervapitoisuus oli erittäin korkea. Meidän mallissamme generaattoria käyttää kuumailmapuhallus ja hiilituhka sulaa sen vuoksi nestemäiseksi kuonaksi samoin kuin mahdollistaa osan hiilestä olemisen hiilipölyn muodossa, jos puhalluslämpötila kompensoi muuttunutta lämpötasapainoa. Hiilituhkan muuttaminen kuonaksi tarjoaa suuren hiilisaannon, koska kuonaan jää hiiltä mitättömiä määriä, tuhkan tilavuus pienenee suuresti ja uuttamisnopeudet ovat huomattavasti pienemmät.

35 Toinen etu, joka saavutetaan muuttamalla hiilituhka kuonaksi on se, että kuonanmuodostajan lisäämistä

voidaan käyttää tuhkan koostumuksen säätelyyn esimerkiksi sementin raaka-aineiden valmistusta varten. Tämän tyyppisen kaasuunnuttimen haitta on se, ettei kaiken tyyppinen hiili ole sopiva vastavirtakaasuunnutukseen, jossa lämpötilan nousu on hidasta. Tämä pätee pääasiassa hiilen suhteen, joka muuttuu nestemäiseksi kuumennuksen aikana tai hiilen suhteen, joka "räjähtää" pieniksi hiukkasiksi. Tämä kompensoituu osittain sillä, että 70 % raakahiilituotteesta on hienojen hiukkasten muodossa ruiskutettavaa eivätkä yllä kuvatut rajoitukset ole sovellettavissa tähän prosenttiosuuteen.

Generaattorikuilusta tuleva kaasu sekoitetaan ilmaan terva-aineiden krakkauksen hapen tarpeen tyydyttämiseksi. Ilma esikuumennetaan edullisesti kaasun liian suuren CO₂-pitoisuuden välttämiseksi, koska tämä johtaa huomponpaan tehoon seuraavassa rikin puhdistuksessa. Kuitenkin osa energiantarpeesta voidaan kattaa osittaisella polttamisella kammiossa. Osamäärän CO₂/CO ei pitäisi ylittää arvoa 0,1, viitteeksi CO₂-määrästä, joka voidaan sallia kaasussa.

Lämpötilan kammiossa pitäisi olla välillä 900 - 1 200 °C, edullisesti noin 1 100 °C.

Sekoitus ja lämpötilan nousu tapahtuvat siten yhdessä vaiheessa sekoituskammiossa suorassa yhteydessä rikkipoistokuiluun, johon kaasu sitten jää riittävän pitkäksi ajaksi, jotta täydellinen krakkaus ja rikin puhdistus ehti tapahtua. Rikkisuodatin on rikin poistamiseksi pelkistyskaasusta Wiber-Söderfors-prosessissa käytettyä tutkittua ja tunnustettua tyyppiä. Tässä prosessissa vertailukelpoisille kaasuille suoritettujen mittausten mukaan vapautuvan kaasun rikkipitoisuudet pysyvät tasaisesti arvoissa 20 - 30 ppm, kun dolomiitti tulee täysin käytetyksi noin 6 mm syvyyteen, jos kaasu pidetään kuilussa noin 36 tunnin ajan. Pääsyy siihen, ettei kaasu osittain palamalla saavuta täydellistä lämpötilanousua suodattimeen

5 menevässä kaasussa, on se, että kaasu saavuttaisi silloin suuremman happipotentiaalin siten huonontaan rikinpuhdistusolosuhteita. Suuri etu rikinpuhdistuksessa rikinpuhdistusaineen ollessa kiinteässä tilassa (olematta esimerkiksi kuonamuodossa) on se, että CaO-aktiivisuus pysyy lähellä yhtä tuottaen siten täydellisemmän rikinpuhdistuksen ja vähentäen rikinpuhdistusaineen kulutusta.

10 Terva-aineiden ohella kaasunnutuskuilusta lähtevä kaasu sisältää myös vaihtelevia määriä hienoja hiilihiukkas-
 10 kasia. Nämä jäävät loukkuun rikinpuhdistuskuiluun ja, koska kaasu on lievästi hapettavaa (suunnilleen 5 % CO₂ + H₂O), ne kaasuntuvat hitaasti ja dolomiitti ei sen vuoksi käytännössä sisällä hiiltä lainkaan sitä ulos syötettäessä. Tuhkan kuonaksi muuttamisen ja krakkauksen yhdistelmä
 15 dolomiittisuodattimissa johtaa siten melkein 100 %:n hiilisaantoon.

20 Rikinpuhdistin suodattimessa on raakaa dolomiittia, joka poltetaan kuilun ylemmässä osassa. Tämä aiheuttaa tuskin 1 %:n nousun ja alentaa kaasun lämpötilaa 50 -
 20 75 °C niin, että se jättää suodattimen noin 1 000 °C:ssa. Puhdistetulle kaasulle tapahtuu lämmönvaihto ilmapuhalluksen kanssa sisääntullessa ja se lähtee kaasunnutuslaitoksesta noin 650 °C:ssa. Kaasuunnutin on muotoiltu työskentelemään painealueella 0 - 3 baaria ylipainetta riippuen
 25 käytöstä, johon kaasu on tarkoitettu.

30 Tuotetun kaasun lämpöarvo on noin 4,6 MJ/m³N. Liekin lämpötila ja pakokaasujen määrä energiayksikköä kohti ovat lähellä arvoja, jotka saavutetaan normaalisti öljyä ilman kanssa poltettaessa. Kaasu on sen vuoksi arvostettava erittäin sopivaksi energian tuotantoon.

Esimerkki

30 Hiili kaasunnutetaan kuilussa vastavirrassa esikuumennetun ilmapuhalluksen kanssa. Hiilen analyysi antaa seuraavan koostumuksen:

	C	75,9 %
	H	4,3 %
	O	9,4 %
	N	1,3 %
5	S	0,5 %
	Tuhka	8,6 %
	Kosteus	4 %

Kuulusta tulevan kaasun lämpötila on 500 °C ja koostumus seuraava:

10	$C_n H_m$	6,5 %
	CO ₂	1,8 %
	H ₂ O	1,4 %
	CO	30,0 %
	N ₂	60,2 %
15	H ₂ S	0,1 %

Stökiometrisesti tarvitaan 29,3 m³N ilmaa 100 kg kohti kaiken hiilivedyn kaasussa krakkaamiseksi CO:ksi ja H₂:ksi.

20 Dolomiittikuulusta sekoituskammion jälkeen lähtevä kaasun lämpötila on noin 1000 °C ja sen koostumus seuraava:

	CO ₂	0,3 %
	H ₂ O	0,1 %
	H ₂	12,0 %
	CO	32,0 %
25	N ₂	55,6 %

CaO + H₂S:n ja CaS + H₂O:n välinen tasapaino hallitsee rikinpuhdistusta ja stökiometriselle tapaukselle saadaan suhteeksi H₂O:H₂S 180, joka antaa 99 %:n rikinpuhdistuksen.

30 Käytettäessä sekoituskammiossa kaasuseosta, jonka koostumus vastaa osamäärää

$$\frac{CO_2 + H_2O}{CO_2 + H_2O + CO + H_2} = 0,075$$

35 tarvitaan 64,1 m³N ilmaa sataa kiloa hiiltä kohti.

5

CO ₂	1,9 %
CO	28,4 %
H ₂ O	1,6 %
H ₂	9,7 %
N	58,4 %
H ₂ S	0,009 %

Tässä tapauksessa rikinpuhdistus on 87,5 %.

Patenttivaatimukset

1. Menetelmä energian tuottamiseen soveltuvan kaasun valmistamiseksi kaasuunnettamalla vastavirrassa hiiltä ilmalla kuilussa, jolloin saadaan kaasu, joka $H_2:n$, $CO:n$ ja $N_2:n$ lisäksi sisältää rikkiyhdisteitä ja terva-aineita, kaasu siirretään kammioon yhdessä happipitoisen kaasun kanssa kaasussa esiintyvien terva-aineiden ainakin osittain krakkaamiseksi ja siirretään sitten dolomiitti- tai kalkkikuiluun kaasussa esiintyvien rikkiyhdisteiden ja kaasun mahdollisesti jääneiden terva-aineiden poistamiseksi, t u n n e t t u siitä, että kuilusta lähtevän kaasun lämpötila on noin $500\text{ }^{\circ}\text{C}$, happipitoisen kaasun muodossa lisätyn hapen määrä tarkistetaan sellaiseksi, että osamäärä CO_2/CO saadussa kaasussa ei ylitä $0,1\%$, ja lämpötila mainitussa kammiossa pidetään välillä $900 - 1\ 200\text{ }^{\circ}\text{C}$.

2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että lämpöenergiaa lisätään happipitoisen kaasun avulla, joka on esikuumennettu ennen sen siirtämistä kammioon.

3. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että happipitoinen kaasu on ilma tai happirikasteinen ilma.

4. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että lämpöenergiaa osaksi lisätään happipitoisen kaasun esikuumentamisella ja osaksi tuotetaan kammiossa osittaisen palamisen avulla.

Patentkrav

1. Sätt att tillverka en för framställning av energi lämpad gas medelst motströms förgasning av kol med luft
5 i en ugn, varvid en gas som, förutom H_2 , CO och N_2 , innehåller svavelföreningar och tjärsubstanser erhålles, denna gas införes i en kammare tillsammans med en oxygenhaltig gas för åtminstone partiell krackning av i gasen befintliga tjärsubstanser och sedan införes i en dolomit- eller
10 kalkugn för avlägsnande av i gasen befintliga svavelföreningar och eventuellt i gasen kvarvarande tjärsubstanser, k ä n n e t e c k n a t av att den ugnen lämnande gasen har en temperatur av omkring $500^\circ C$, att mängden som oxygenhaltig gas tillsatt oxygen inställes så, att kvoten CO_2/CO hos den bildade gasen ej överstiger 0,1 %, och att
15 en temperatur av $900 - 1200^\circ C$ upprätthålles i kammaren.

2. Sätt enligt krav 1, k ä n n e t e c k n a t därav att värmeenergi tillföres genom den oxygenhaltiga gasen, som förvärmats före dess införande i kammaren.

20 3. Sätt enligt krav 1, k ä n n e t e c k n a t därav att den oxygenhaltiga gasen är luft eller med oxygen berikad luft.

25 4. Sätt enligt krav 1, k ä n n e t e c k n a t därav att värmeenergi tillföres dels genom förvärmning av den oxygenhaltiga gasen och dels genom partiell förbränning i kammaren.

**PATENTTI-JA REKISTERIHALITUS
PATENTTIOSASTO**

TUTKIMUSRAPORTTI

PATENTTIHAK.NRO 875320	LUOKKA C10 J 3/06	TUTKIJA MEL	TUTKIMUSTUL. SAATU <table border="1" style="width: 100%; height: 40px; border-collapse: collapse;"> <tr> <td style="width: 12.5%;"></td> <td style="width: 12.5%;"></td> <td style="width: 12.5%;"></td> <td style="width: 12.5%;"></td> <td style="width: 12.5%;"></td> <td style="width: 12.5%;"></td> <td style="width: 12.5%;"></td> <td style="width: 12.5%;"></td> </tr> </table>								
TUTKITUT LUOKAT	TUTKITUT MAAT FI SE NO DK CH DE WO EP GB US		TUTK. KESK. *)								
PATENTTIVIRASTOJEN JULKAISUT	LUOKKA	HUOM!									
1) FI-A-850581	C10 B 27/00										
2) GB-A-2001671	C01 B 2/02										
3)											
4)											
5)											
6)											
7)											
8)											
9)											
*) TUTKIMUS KESKEYTETTY ESTEEN LÖYTÄMISEN TAKIA KÄÄNNÄ!											

[illegible]