

(12)

Patentschrift

(21) Anmeldenummer: A 1585/1997 (51) Int. Cl.⁸: **C01B 3/38** (2006.01)
(22) Anmeldetag: 1997-09-19
(43) Veröffentlicht am: 2007-04-15

(73) Patentanmelder:
FRIEDRICH KURT DIPL.ING. DR.
A-8010 GRAZ (AT)
HACKER VIKTOR DIPL.ING.
A-8010 GRAZ (AT)
(72) Erfinder:
HACKER VIKTOR DIPL.ING. DR.
GRAZ (AT)
FANKHAUSER ROBERT DIPL.ING.
GRAZ (AT)

(54) VERFAHREN ZUR ERZEUGUNG VON WASSERSTOFF UND NUTZBARER WÄRME AUS HEIZWERTARMEN BRENNSTOFFEN

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Erzeugung von Wasserstoff und nutzbarer Wärme nach dem Prinzip des Eisen-Wasserdampf-Prozesses, wobei in einem Vergaser (3) heizwertarme Brennstoffe zu Rohgas vergast werden, das Rohgas in einem Reaktor (5) die Kontaktmasse reduziert und das entstehende Schwachgas im Prozeß weiter genutzt wird, wobei in einem weiteren Schritt mit Wasserdampf im Reaktor Brenngas erzeugt wird.

Der heizwertarme Brennstoff wird im Vergaser (3) unter Zufuhr von Luft (Sauerstoff) zu einem wasserstoff- und kohlenmonoxidhaltigen Gas vergast wird, welches anschließend im Reaktor (5) bei einer Temperatur zwischen 700°C und 900°C in einer oder mehreren Retorten, die Kontaktmasse in Form von Pellets reduziert und in einem weiteren Schritt mit Wasserdampf ein wasserstoffhaltiges Brenngas erzeugt.

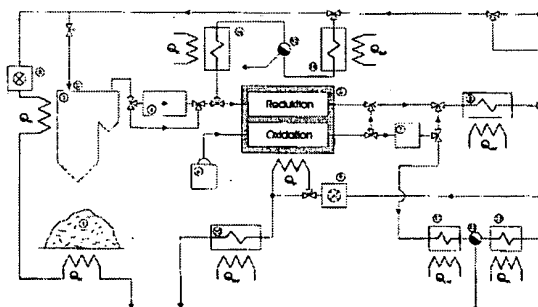


Fig. 1

Die Wasserstoffherstellung mittels des Eisen-Wasserdampf-Prozesses erfolgt durch die Oxidation einer Kontaktmasse, die zum überwiegenden Teil aus Eisen (Fe) und/oder Wüstit (FeO) besteht, mit Wasserdampf. Der entstehende Magnetit (Fe_3O_4) wird durch ein Reduktionsgas zu Eisen und/oder Wüstit reduziert. Dieser Prozeß kann kontinuierlich (z.B. in einem Wirbelbett) oder diskontinuierlich (z.B. in einem Festbett) betrieben werden.

Ein Verfahren und System der eingangs genannten Art ist aus der Patentanmeldung EP 0 677 882 A1 bekannt. Bei dem insofern bekannten Verfahren wird zunächst die Biomasse in einem Reformer unter Zugabe von Wasserdampf oder Wasser in ein wasserstoffhaltiges Rohgas vergast und dann der Rohgasaufbereitungsvorrichtung zugeführt um dort das Brenngas zu erzeugen. Bei diesem bekannten Verfahren erfolgt die Reformierung der Biomasse mit Wasserdampf. Das dabei gewonnene Rohgas wird als Reduktionsgas im Metallschwammreaktor eingesetzt. Nachteilig bei diesem Verfahren ist, daß das Rohgas, bedingt durch die Reformierung mit Wasserdampf, einen hohen Anteil an Wasserdampf beinhaltet und somit die Reduktionsfähigkeit des Rohgases in bezug auf die Kontaktmasse abnimmt.

Der Erfindung liegt das technische Problem zugrunde, bestehende Verfahren und Systeme auf die Produktion von Wasserstoff aus verunreinigten Rohgasen, die durch die Vergasung von heizwertarmen Brennstoffen, das sind solche, die hohe Wassergehalte und/oder anorganische Anteile oder hohe Sauerstoffgehalte in der organischen Substanz aufweisen, wie die Biobrennstoffe Stroh, Holz, Gras, Laub, Rinde sowie speziell gezüchtete, für die energetische Nutzung vorgesehene Pflanzen, Abfallstoffe wie Hausmüll, Gewerbemüll, kommunaler sowie industrieller Klärschlamm, Reste aus der Aufbereitung von verwendeten Industriegütern, belastete Schwachgase, wie Deponie- und Klärgase und Feststoff/ÖL- oder Feststoff/Wasserschlämme unterschiedlicher Herkunft erzeugt werden, anzuwenden.

Dies wird durch die Vergasung mit Luft oder mit Sauerstoff angereicherter Luft erreicht, da so der Wasserdampfanteil im Rohgas niedrig bleibt. Die Reduzierbarkeit der Kontaktmasse wird in erster Linie durch das Partialdruckverhältnis zwischen Wasserstoff und Wasserdampf bzw. zwischen Kohlenmonoxid und Kohlendioxid bestimmt. Im Fall des Eisenschwammes liegen die Grenzen der Reduzierbarkeit durch ein Rohgas aus heizwertarmen Brennstoffen in der Wüststufe.

Da die Reduktion der Kontaktmasse um ein Vielfaches langsamer als die Oxidation verläuft, wird die Reduktion in einer oder mehreren Retorten durchgeführt, welche in Serie oder parallel geschaltet werden (Fig. 2).

Da die Volumenanteile der Brenngase im Rohgas aus der Vergasung durch heizwertarme Brennstoffe gering sind, ist auch die Nutzung dieser im Reduktionsverfahren niedrig, was eine weitere Verwendung des Schwachgases zur Wärmegewinnung im und/oder außerhalb des Prozesses durch dessen Verbrennung und/oder Nutzung der thermischen Energie durch Wärmetauscher oder eine weitere Verwendung außerhalb des Prozesses ermöglicht.

Nach der Reduktion der Kontaktmassen können diese durch Ablagerungen des Rohgases verunreinigt sein, weshalb ein kurzer Reinigungsschritt durch Wasserdampf oder ein anderes Oxidationsmittel eingeleitet wird. Dieses Gas wird dem Schwachgasstrom zugeleitet.

Im folgenden wird die Erfindung an zwei zeichnerischen und vereinfachten Darstellungen erläutert. Fig. 1 zeigt ein System des erfindungsgemäßen Verfahrens, welches vom grundsätzlichen Aufbau ein Trocknungsmodul (1) für heizwertarme Brennstoffe mit hohem Wassergehalt, einen Vergaser mit Staubabscheider (3), eine Teerabscheidung (4), einen Reaktor (5), eine Schwachgasweiterverwendungseinrichtung, bestehend aus den Wärmetauschern (8), (10), (15) und (16), den Schwachgasbrennern (2) und (9) und dem Wasserabscheider (12), ein Dampferzeugermodul (6) und ein Brenngasaufbereitungsmodul, bestehend aus der Gasreinigungseinheit (7) und dem Kondensationsschritt, bestehend aus den Wärmetauschern (11) und (13) und

dem Wasserabscheider (12), beinhaltet. Ein Teil der aus dem Schwachgas gewonnenen Wärme wird im Prozess weiter verwendet. Der Rest kann als nutzbare Wärme auf verschiedenen Temperaturniveaus abgeführt werden.

5 Im einzelnen besteht das Trocknungsmodul (1) aus einem von außen beheizten Wärmetauscher, wobei diese Wärme als letzte Ausnutzungsstufe des Schwachgases gesehen werden soll und einer kontinuierlichen Brennstoffförderung, welche die heizwertarmen Brennstoffe weiter in den Vergaser (3) bringen, in welchem sie bei Temperaturen zwischen 700°C und 900°C, vorzugsweise bei 800°C, unter Zugabe von Luft oder mit Sauerstoff angereicherter Luft
10 zu einem wasserstoff- und kohlenmonoxidhaltigen Rohgas vergast werden, wobei danach ein Staubabscheider nachfolgt und das Rohgas im nachgeschalteten Reaktor (5) zu einem Schwachgas oxidiert wird, welches zur Weiterverwendung für folgende Varianten zur Verfügung steht:

15 1. Wärmeabgabe in das System, im speziellen zur Wärmelieferung an den Vergaser (3) und nachfolgend an das Trocknungsmodul (1), wobei die Möglichkeit der Verbrennung des Schwachgases im Schwachgasbrenner (2) möglich ist. Wärme wird außerhalb oder innerhalb des Prozesses über den Wärmetauscher (8) vom Schwachgasstrom abgegeben und das Schwachgas nachfolgend in einem Schwachgasbrenner (9) vollständig verbrannt, und
20 als Wärmequelle für den Reaktor (5) verwendet und danach wird die restliche Wärme über den Wärmetauscher (10) abgegeben.

2. Das Schwachgas wird durch einen Kondensationsschritt, bestehend aus einem Kühler (15), einem Kondensatabscheider (12) und einem Überhitzer (16) in ein wasserdampfartiges Schwachgas reformiert und dem eigentlichen Rohgas, vollständig oder teilweise, beigemischt.
25

3. Das Schwachgas, oder Teile davon, werden direkt oder nach einem Kondensationsschritt, wie unter Punkt 2 beschrieben in den Vergaser (3) eingeleitet.
30

Der Oxidationsschritt erfolgt mittels überhitztem Wasserdampf welcher im Dampferzeuger (6) produziert wird. Der Wasserdampf wird über die aus dem Reduktionsschritt gewonnene reduzierte Kontaktmasse in den Reaktor (5) geleitet und bildet das Brenngas, welches ein Wasserdampf/Wasserstoff-Gemisch ist, unter gleichzeitiger Oxidation der Kontaktmassen.
35

Dieses Brenngas wird kurzzeitig dem Schwachgas zugeleitet, um die Verunreinigungen, die sich auf den Kontaktmassen abgelagert haben, vom Brenngasstrom zu separieren. Danach erfolgt die Umschaltung zur Brenngasleitung. Je nach Anforderungen an die Gasreinheit kann das Gas in der Gasreinigungseinheit (7) endgereinigt werden und im Wärmetauscher (13) auf die erforderliche Temperatur gebracht werden.
40

Der Reaktor, gemäß Fig. 2, besteht aus zumindest zwei Retorten, wobei zumindest eine der Reduktion und zumindest eine der Oxidation dient. Da die Reduktion der Kontaktmasse wesentlich langsamer als die Oxidation abläuft, ist es vorteilhaft, für die Reduktion gleichzeitig mehrere Retorten einzusetzen. Fig. 2 zeigt die mögliche Anordnung von drei Retorten, wobei in einer Retorte (22) die Oxidation, und in zwei in Serie oder parallel geschalteten Retorten (22) die Reduktion abläuft. Insbesondere bei in Serie geschalteten Retorten wird das zum Teil oxidierte Rohgas zwischen jeder Retorte in einem Wärmetauscher (21) erhitzt und somit eine möglichst geringe Abkühlung der Kontaktmasse während der Reduktion gewährleistet. Die Schwachgasverwertung (23) erfolgt im Anschluss. Die gewonnene Energie kann im und/oder außerhalb des Prozesses Verwendung finden.
45
50

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Erzeugung von Wasserstoff und nutzbarer Wärme nach dem Prinzip des Eisen-Wasserdampf-Prozesses, wobei in einem Vergaser (3) heizwertarme Brennstoffe zu Rohgas vergast werden, wobei das Rohgas in einem Reaktor (5) die Kontaktmasse reduziert und das entstehende Schwachgas im Prozeß und/oder außerhalb des Prozesses weiter genutzt wird, wobei in einem weiteren Schritt mit Wasserdampf im Reaktor Brenngas erzeugt wird, *dadurch gekennzeichnet*, daß der heizwertarme Brennstoff im Vergaser (3) mit Staubabscheidung unter Zufuhr von Luft oder mit Sauerstoff angereicherter Luft zu einem wasserstoff- und kohlenmonoxidhaltigen Gas vergast wird, welches anschließend im Reaktor (5) bei einer Temperatur zwischen 700°C und 900°C, vorzugsweise bei 800°C, gleichzeitig in einer oder mehreren Retorten in Serie oder parallel geschaltet, die Kontaktmasse in Form von Pellets mit einem Durchmesser von 4 mm bis 20 mm reduziert und in einem weiteren Schritt mit Wasserdampf ein wasserstoffhaltiges Brenngas erzeugt wird, wobei:
 - a) das nach der Reduktion aus dem Reaktor (5) austretende Gas zur Wärmebereitstellung in einem oder mehreren Wärmetauschern (8, 10) und/oder außerhalb des Prozesses genutzt und nach Verbrennung in einem Schwachgasbrenner (2) als Wärmequelle für den Vergaser (3) und insbesondere bei wasserhaltigen heizwertarmen Brennstoffen im Trocknungsmodul (1) eingesetzt wird,
 - b) das nach der Oxidation aus Reaktor (5) austretende Gas nach der Abkühlung im Wärmetauscher (11) einem Wasserdampfabscheider (12) zugeführt wird, und
 - c) Pellets eingesetzt werden, welche aus Eisenerz unter Zugabe von Additiven mit anschließendem Brennvorgang über 1000°C hergestellt werden.
2. Verfahren nach Anspruch 1, *dadurch gekennzeichnet*, daß der erste Teil des nach der Oxidation aus Reaktor (5) austretenden Gases, welcher auf Grund von Ablagerungen auf den Pellets verunreinigt ist, dem aus der Reduktion austretenden Gasstrom beigemischt wird.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, *dadurch gekennzeichnet*, daß das aus der Reduktion austretende Gas als Wärmequelle für den Reaktor (5) verwendet wird, insbesondere zur Wiedererwärmung von zum Teil oxidiertem Rohgas im Wärmetauscher (21) bei in Serie geschalteten Retorten.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, *dadurch gekennzeichnet*, daß das Reduktionsgas nach einer Abkühlung im Kühler (15), einem Wasserdampfabscheider (12) und einer Wiedererwärmung im Wärmetauscher (16) dem Reaktor (5) nochmals zugeführt wird.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, *dadurch gekennzeichnet*, daß bei stark verunreinigten wasserstoff- und kohlenmonoxidhaltigen Gasen eine Teerabscheidung (4), vor der Reduktion im Reaktor (5), stattfindet.
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, *dadurch gekennzeichnet*, daß als Kontaktmasse Pellets hergestellt aus Hämatitpulver mit Additiven, welche zur Reduktionsreaktionsbeschleunigung und zur Erhöhung der Festigkeit der Pellets und der Stabilität des Porensystems dienen, eingesetzt werden.

Hiezu 2 Blatt Zeichnungen

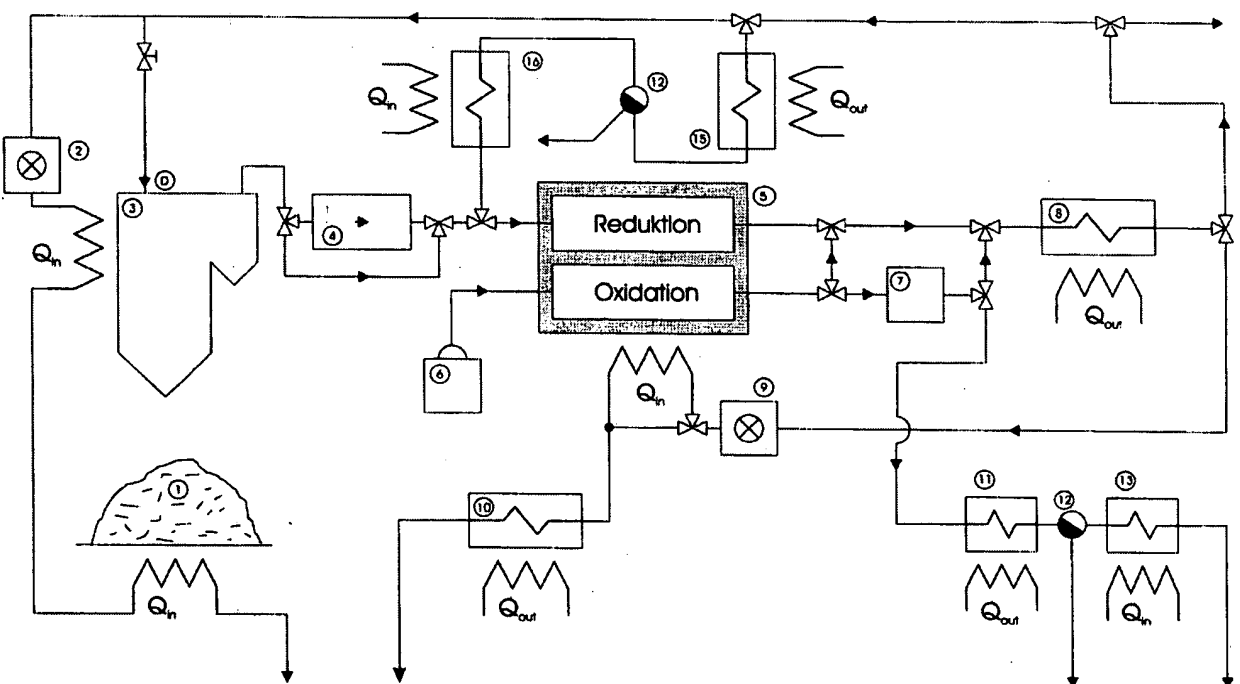


Fig. 1

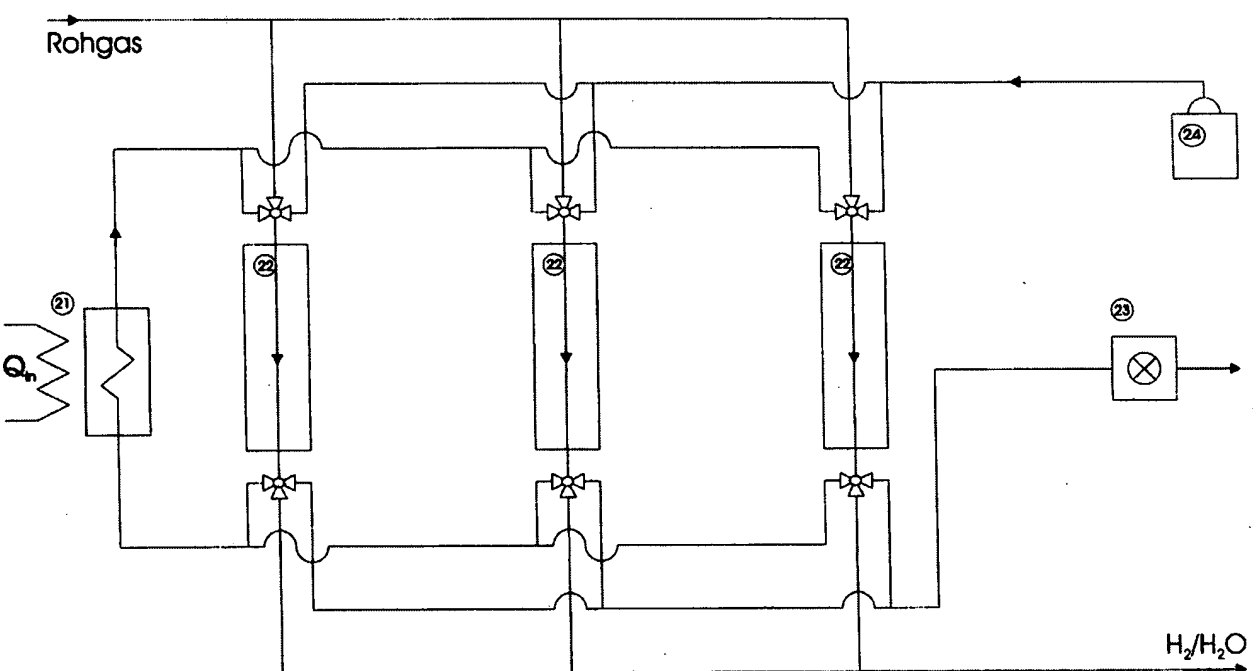


Fig. 2