

(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
24. April 2008 (24.04.2008)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2008/046578 A2

(51) Internationale Patentklassifikation:
C10J 3/64 (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2007/008943

(22) Internationales Anmeldedatum:
16. Oktober 2007 (16.10.2007)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
10 2006 049 701.5 18. Oktober 2006 (18.10.2006) DE
10 2007 005 799.9 6. Februar 2007 (06.02.2007) DE

(71) Anmelder und

(72) Erfinder: MÜHLEN, Heinz-Jürgen [DE/DE]; Dionysiuskirchplatz 5, 45355 Essen (DE).

(74) Anwalt: SCHNEIDERS & BEHRENDT; Huestrasse 23, 44787 Bochum (DE).

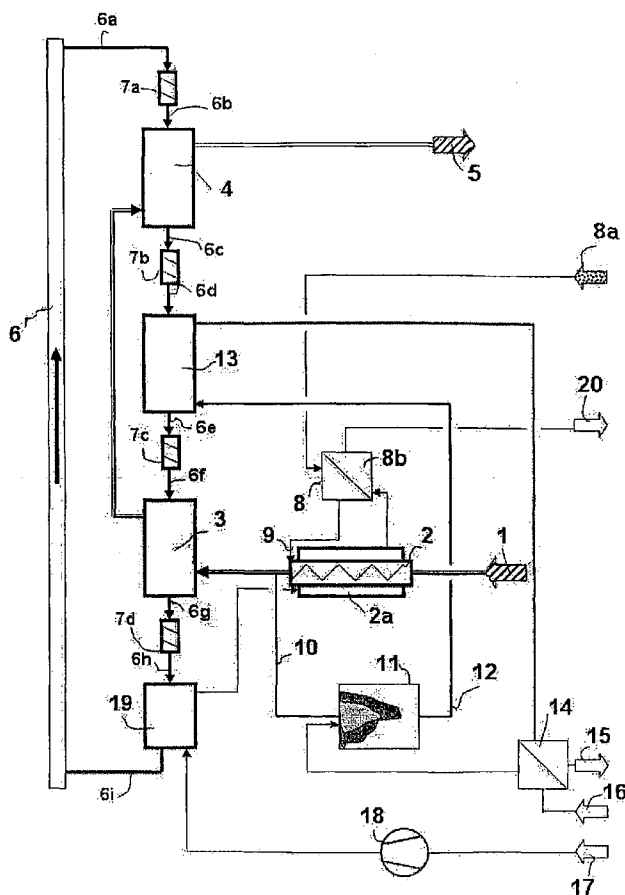
(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SV, SY, 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,

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING A PRODUCT GAS RICH IN HYDROGEN

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR ERZEUGUNG EINES WASSERSTOFFREICHEN PRODUKTGASES



(57) Abstract: The invention relates to a method for producing a product gas rich in hydrogen, wherein a starting material comprising carbon is split by means of pyrolysis, and the resulting pyrolysis gas, which is mixed with water vapor to increase the hydrogen content, is heated. The method obtains the heat necessary for the process from the combustion of the pyrolysis coke that is produced. To this end, the heat necessary for the individual process steps is fed to the process by means of a heat transfer medium circuit, which is heated in a heating zone (13) by means of flue gas (12) from the pyrolysis coke firing (11), the pyrolysis / water vapor mixture is subsequently heated in a reaction zone (3), the pyrolysis zone (2) is heated, cooled in a cooling zone (19), and subsequently returned to the beginning of the circuit. For improved use of the heat and more accurate temperature control, the invention discloses that a preheating zone (13) is provided in the heat transfer medium circuit upstream of the heating zone (13), wherein the heat transfer medium circuit is preheated by means of the hot product gas, and that the heat transfer occurs in the pyrolysis zone (2) indirectly, and without any direct contact with the heat transfer medium.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Erzeugung eines wasserstoffreichen Produktgases, bei welchem eine kohlenstoffhaltiges Ausgangsmaterial durch Pyrolyse aufgespalten und das entstehende Pyrolysegas zur Steigerung des Wasserstoffgehaltes vermischt mit Wasserdampf erhitzt wird. Die für den Prozess erforderliche Wärme bezieht das Verfahren aus der Verbrennung des erzeugten Pyrolysekokses. Dabei wird die für die einzelnen Verfahrensschritte erforderliche Wärme dem Verfahren durch einen Wärmeträgerkreislauf

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

WO 2008/046578 A2



GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— *ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu veröffentlichen nach Erhalt des Berichts*

zugeführt, der in einer Aufheizzone (13) mit Rauchgas (12) aus der Pyrolysekoksfeuerung (11) aufgeheizt wird, anschließend in einer Reaktionszone (3) das Pyrolysegas-Wasserdampfgemisch erhitzt, die Pyrolysezone (2) beheizt, in einer Abkühlzone (19) abgekühlt wird und anschließend an den Anfang des Kreislaufes zurückgeführt wird. Zur besseren Wärmeausnutzung und genaueren Temperaturführung schlägt die Erfindung vor, dass im Wärmeträgerkreislauf vor der Aufheizzone (13) eine Vorheizzone (4) vorgesehen ist, in welcher der Wärmeträgerkreislauf mit dem heißen Produktgas vorgeheizt wird, und dass die Wärmeübertragung in der Pyrolysezone (2) indirekt und ohne unmittelbaren Kontakt mit den Wärmeträger erfolgt.

Verfahren zur Erzeugung eines wasserstoffreichen Produktgases

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Erzeugung eines wasserstoffreichen
5 Produktgases mit hohem Heizwert aus einem Ausgangsmaterial in Form von
organischen Stoffen oder Stoffgemischen, bei welchem das Ausgangsmaterial
in einer Pyrolysezone durch Pyrolyse in einen festen, kohlenstoffhaltigen Rück-
stand und Pyrolysegas als flüchtige Phase aufgespalten wird und die Pyrolyse-
gase mit Wasserdampf als Reaktionsmittel vermischt und in einer Reaktions-
10 zone derart nacherhitzt werden, dass ein Produktgas mit hohem Heizwert ent-
steht, wobei die für die Pyrolyse und die Nacherhitzung erforderliche Wärme
zumindest zum größten Teil aus der Verbrennung, der festen, kohlenstoffhaltigen
Rückstände der Pyrolyse stammt und der Anlage durch ein als Wärmeträger
dienendes, im Kreislauf gefahrenes Schüttgut zugeführt wird, welches in
15 einer Aufheizzone mit Rauchgasen aus der Verbrennung der kohlenstoffhaltigen
Rückstände aufgeheizt wird, anschließend in der Reaktionszone mit dem
Gemisch aus Pyrolysegas und Wasserdampf in Kontakt gebracht wird, sodann
zumindest einen Teil seiner fühlbaren Wärme in die Pyrolysezone einbringt und
anschließend mittels eines Schüttgutförderers an den Anfang des Wärmeträger-
20 trägerkreislaufes zurückgeführt wird.

Ein derartiges Verfahren ist beispielsweise aus der EP 1 226 222 B1 bekannt.
Bei diesem Verfahren gelangt das als Wärmeträger verwendete Schüttgut
innerhalb der Pyrolysezone in direkten Kontakt mit dem stückig oder feinstückig
eingebrachten Ausgangsmaterial und muss anschließend mechanisch oder
25 fluidmechanisch (Windsichtung) von dem in der Pyrolyse entstandenen
Pyrolysekoks abgetrennt werden. Dieser Schritt kann durch die Beschaffenheit
des erzeugten Kokes schwierig sein, ist aber auch generell durch den Umstand

erschwert, dass er bei ca. 550 ° C zu erfolgen hat. Bei dieser verhältnismäßig hohen Temperatur ist der Pyrolysekoks ein extrem zündwilliger und brennbarer Stoff. Ein weiterer Nachteil dieses Verfahrens liegt darin, dass das als Wärmeträger dienende Schüttgut mit 550 ° C wieder in die Aufheizzone zurückgeführt werden muss. Der Umgang mit einem derart heißen Schüttgut ist aufwändig. Ein weiterer Nachteil besteht darin, dass durch diese verhältnismäßige hohe Temperatur die Sockeltemperatur des Prozesses definiert wird. Wärmeströme unterhalb dieser Temperatur sind nicht mehr unmittelbar in dem Prozess nutzbar, weil sie exergetisch zu geringwertig sind. Ein weiterer Nachteil besteht darin, dass die Temperatur des Produktgases am Ausgang des Verfahrens bei 950 ° C liegt, so dass neben der üblicherweise notwendigen Reinigung des Gases auch noch eine Abkühlung von dieser sehr hohen Temperatur vorgenommen werden muss.

Nach dem Stand der Technik sind indirekt beheizte Pyrolyseapparate bekannt (Vergl. Contherm-Anlage im RWE-Kraftwerk Hamm-Uentrop, erbaut durch die Firma Technip GmbH). Diese indirekt beheizten Pyrolyseapparate vermeiden den Nachteil der sonst erforderlichen Trennung von Pyrolysekoks und Wärmeträgermedium.

Weiterhin sind als „Pyrator-Vergaser“ (Druckschrift der Firma NRP Natur-Rohstoff-Pyrolyse GmbH, an der Aitrangerstr. 7, 87847 Unterthingau, Deutschland) Wasserdampfvergaser bekannt, die in einem Schritt den zu vergasenden organischen Stoff in einem indirekt, zum Beispiel mit Produktgas beheizten Pyrolyserohr zu Pyrolysekoks umsetzen und dann das Pyrolysegas mit dem Koks in einer weiteren Vergasungsreaktion umsetzen, um so ein wasserstoffreiches Produktgas zu gewinnen. Dabei wird das Ausgangsmaterial mit einer Förderschnecke durch das Pyrolyserohr hindurchgefördert und auf diese Weise mit der beheizten Rohrwand in Kontakt gebracht.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, das Verfahren der eingangs genannten Art dahingehend weiterzubilden, dass einerseits der Vorteil der Wärmeeinbringung mit Hilfe des Wärmeträgerkreislaufes genutzt wird, das heißt ein intensiver Wärmeaustausch bei stets sauberen Heizflächen erreicht wird, und bei dem aber andererseits die problematische Trennung von Wärmeträger

(Schüttgut) und Pyrolysekoks vermieden wird. Weiterhin soll bei dem neuen Verfahren dem Produktgas soweit wie möglich Wärme entzogen werden, bei wenigstens teilweiser Entfernung von etwa im Produktgas vorhandenem Teer. Schließlich soll das Verfahren wärmetechnisch verbessert werden, das heißt es sollen mehr Abwärmemengen eingekoppelt und soweit wie möglich im Verfahren nutzbar gemacht werden.

Zur Lösung dieser Aufgabe schlägt die Erfindung ausgehend vom Verfahren der eingangs genannten Art vor, dass in dem Wärmeträgerkreislauf vor der Aufheizzone eine Vorheizzone vorgesehen ist, in welcher das Schüttgut mit dem aus der Reaktionszone kommenden heißen Produktgas vorgeheizt wird und dabei den größten Teil von dessen Wärme aufnimmt, und dass die Wärmeübertragung vom Schüttgut auf das Ausgangsmaterial in der Pyrolysezone indirekt und ohne unmittelbaren Kontakt mit dem Schüttgut erfolgt.

Das Verfahren gemäß der Erfindung wird nach wie vor mit einem Wärmeträgerkreislauf aus Schüttgut betrieben. Der Wärmeträgerkreislauf wird jedoch im Unterschied zum Stand der Technik gemäß EP 1 226 222 B1 durch eine der Aufheizzone vorgeschaltete Vorheizzone erweitert, in der einerseits das Produktgas abgekühlt wird und andererseits das als Wärmeträger dienende Schüttgut vorgeheizt wird. Die Abkühlung des Produktgases in dieser Vorheizzone geht soweit, dass bereits ein großer Teil der hochsiedenden Teere aus dem Produktgas abgeschieden wird. Zugleich wird das Produktgas von einem großen Teil des mitgeführten Staubes befreit. Insbesondere verbleibt durch diese Maßnahme ein großer Teil der zunächst im Produktgas enthaltenen Wärme im Wärmeträgerkreislauf und bleibt somit dem Prozess erhalten. Ein weiterer wesentlicher Vorteil des Verfahrens gemäß der Erfindung gegenüber dem Stand der Technik gemäß EP 1 226 222 B1 besteht darin, dass das als Wärmeträger dienende Schüttgut in der Pyrolysezone nicht mehr direkt mit dem Ausgangsmaterial in Berührung kommt. Das hat einerseits den Vorteil, dass das als Wärmeträger dienende Schüttgut nicht mehr von den bei der Pyrolyse zurückbleibenden festen Pyrolyseprodukten getrennt zu werden braucht. Andererseits ist es mit diesem Verfahrensschritt ohne weiteres möglich, den Wärmeträger erheblich weiter abzukühlen, zum Beispiel auf eine Sockeltemperatur von 220°C oder weniger. Bei einer so niedrigen Sockeltemperatur gestaltet sich der

Rücktransport des als Wärmeträger dienenden Schüttgutes an den Anfang des Wärmeträgerkreislaufes erheblich einfacher. Außerdem lassen sich die Wärmeverluste im Bereich des Schüttgutförderers erheblich verringern.

5 Die Pyrolyse des Ausgangsmaterials wird zweckmäßig in einen Temperaturbereich von 500°C bis 700°C durchgeführt, vorzugsweise in einem Temperaturbereich von 550°C bis 650°C. Dieser Temperaturbereich lässt sich beim Verfahren gemäß der Erfindung besonders exakt einstellen und einhalten.

10 Weiterhin ist vorgesehen, dass das Gemisch aus Pyrolysegas und Wasserdampf in der Reaktionszone auf 750°C bis 1000°C vorzugsweise auf 900°C bis 1000°C erhitzt wird. Bei Einhaltung dieser Temperaturbereiche ist die Wasserstoffausbeute am besten.

Um die auch als Reformierung bezeichnete Reaktion in der Reaktionszone weiter zu verbessern, kann diese in Anwesenheit eines Katalysators durchgeführt werden.

15 Dabei wird ein die Reaktion beschleunigender Katalysator dem als Wärmeträger dienenden Schüttgut zugegeben und mit diesem im Kreis gefahren. Dies ist ohne weiteres möglich, weil beim Verfahren gemäß der Erfindung das als Wärmeträger dienende Schüttgut und der diesem zugegebenen Katalysator nicht direkt mit dem Ausgangsmaterial in Kontakt kommen. Aus dem gleichen
20 Grund ist außerdem der Verbrauch an Katalysatormaterial minimal.

Der als Schüttgut im Kreislauf gefahrene Wärmeträger besteht vorzugsweise aus feuerfesten Stoffen wie Sand, Kies, Splitt, Aluminosilikat, Korund, Grauwacke, Quarzit oder Cordierit. Alle diese Stoffe sind mechanisch ausreichend stabil, feuerfest und gegenüber den anderen anwesenden Stoffen inert,
25 so dass sie lange Zeit in diesem Kreislauf verbleiben können.

Alternativ können die Wärmeträger auch aus keramischen Formkörpern bestehen, wobei die keramische Mischung so gewählt wird, dass die daraus gebrannte Keramik den obigen Anforderungen optimal gerecht wird.

Zweckmäßig erfolgt der Transport des Wärmeträgers in dem Wärmeträgerkreislauf bis auf den Bereich des Schüttgutförderers ausschließlich durch Schwerkraft. Wie bereits oben erläutert, kann die Temperatur des als Wärmeträger im Kreislauf gefahrenen Schüttgutes im Bereich des Schüttgutförderers auf eine Sockeltemperatur von weniger als 220°C abgesenkt werden, so dass dort der Schüttgutförderer problemlos arbeiten kann. In allen anderen Bereichen erfolgt der Transport durch Schwerkraft, was den besonderen Vorteil hat, dass dort keine maschinellen Mittel benötigt werden, mit denen das Schüttgut in Bewegung versetzt wird.

Eine bevorzugte Ausführungsform des Verfahrens gemäß der Erfindung sieht vor, dass die indirekte Wärmeübertragung vom Wärmeträger auf das Ausgangsmaterial in der Pyrolysezone über ein intermediäres, gasförmiges Heizmedium erfolgt, welches in einer Abkühlzone des Wärmeträgerkreislaufes aufgeheizt wird und anschließend einen Teil der aufgenommenen Wärme über den Heizmantel eines Pyrolyseapparates an das zu pyrolysierende Ausgangsmaterial abgibt, wobei der Wärmeträgerkreislauf in der Abkühlzone vor Eintritt in den Schüttgutförderer intensiv abgekühlt wird. Die Verwendung dieses intermediären, gasförmigen Heizmediums macht es möglich, einerseits die oben erwähnte Sockeltemperatur am Ende des Wärmeträgerkreislaufes und andererseits die für die Pyrolyse erforderliche Temperatur gezielt auf die benötigten Werte einzustellen.

Gegebenenfalls können die Abkühlzone des Wärmeträgerkreislaufes einerseits und der Heizmantel des Pyrolyseapparates andererseits in einem Gehäuse zur einem einheitlichen Aggregat zusammengefasst sein. Dieses Aggregat wird von dem oben erwähnten intermediären Heizmedium durchströmt, welches einerseits das als Wärmeträger verwendete Schüttgut abkühlt und andererseits das den Pyrolyseapparat durchlaufende Ausgangsmaterial erhitzt.

Damit keine Wärme verloren geht, ist weiterhin vorgesehen, dass die in dem gasförmigen Heizmedium hinter der Pyrolysezone verbleibende Restwärme zur Erzeugung des für den Prozess benötigten Wasserdampfes verwendet wird.

Weiterhin ist zur Vermeidung von Wärmeverlusten vorgesehen, dass die Aufheizzone des Wärmeträgerkreislaufes verlassende Rauchgas zur Vorerwärmung der Verbrennungsluft für die Verbrennung der festen, kohlenstoffhaltigen Rückstände der Pyrolyse verwendet wird.

- 5 Zwei Ausführungsbeispiele der Erfindung werden im Folgenden anhand der Zeichnung näher erläutert. Es zeigen:

Fig. 1 schematisch den Verfahrensablauf in einer ersten Ausführungsform:

10 Fig. 2 den gleichen Verfahrensablauf mit einem geänderten Pyrolyseapparat.

Die Hauptverfahrenslinie besteht aus der Zugabe des Ausgangsmaterials 1 in Form von organischen Stoffen oder Stoffgemischen, der Pyrolysezone 2 mit dem Heizmantel 2a, der Reaktionszone 3, auch Reformer genannt, in dem das Pyrolysegas zusammen mit dem am Aufgabepunkt 9 innerhalb der Pyrolysezone 2 als Reaktionsmittel zugegebenen Dampf weiter aufgeheizt wird, sodann der erfindungsgemäß vorgesehenen zusätzlichen Vorheizzone 4, in der das Produktgas aus der Reaktionszone 3 abgekühlt und teilgereinigt wird, so dass ein relativ staub- und teearmes Produktgas 5 als Produkt des Verfahrens abgegeben wird. Das Reaktionsmittel Dampf wird aus zugeführtem Wasser 8a in einem Sattedampfkessel 8 erzeugt. Durch die Gestaltung des Kessels 8 und die Wahl der Dampfparameter (Sattedampf von unter 20 bar) sind die Anforderungen an die Qualität des eingesetzten Wassers 8a recht gering.

Durch die Wahl der Verfahrensparameter, d. h. atmosphärischen Systemdruck, Temperatur von bis zu 700°C am Ende der Pyrolysezone 2 und 950°C rohgasseitig am Ende der Reaktionszone 3, sowie der Dampfmenge, die zu Wasserdampfkonzentrationen von über 30 Vol.-% im ungekühlten Produktgas führt, wird erreicht, dass die Wasserstoffkonzentration mit über 35 Vol.-% und der Heizwert mit typischerweise mehr als 9 MJ/Nm³ sehr hoch sind. Ergänzend ist zu dem atmosphärischen Systemdruck anzumerken, dass vor allem aus Sicherheitsgründen die Anlage generell mit leichtem Überdruck betrieben wird, vor-

zugsweise mit bis zu 200 hPa, was aber auf die Kinetik der in dem beschriebenen Verfahren praktisch ohne Auswirkung bleibt.

5 Beheizt wird diese Hauptverfahrenslinie durch einen Wärmeträgerkreislauf mit einem senkrecht nach oben verlaufenden Schüttgutförderer 6 und den sich anschließenden Streckenabschnitten 6a bis 6i. Vorzugsweise erfolgt die Förderung des Wärmeträgers in den Abschnitten 6a bis 6i ausschließlich durch Schwerkraft. Lediglich im Bereich des senkrecht nach oben führenden Schüttgutförderers 6 wird mit Maschinenkraft gefördert.

10 Im Wärmeträgerkreislauf sind weiterhin technisch gasdichte Schleusen 7a bis 7d angeordnet, weil in den vom Schüttgut in der Reihenfolge Vorheizzone 4 - Aufheizzone 13 - Reaktionszone 3 - Abkühlzone 19 durchlaufenen Apparaten unterschiedlicher Atmosphären herrschen, je nachdem von welchem Gas der jeweilige Apparat durchströmt wird. Als Wärmeträgermedien kommen alle mineralischen und temperaturwechselbeständigen Materialien als körnige
15 Schüttgüter in gleicher Weise wie in der EP 1 226 222 B1 in Betracht: Sand, Kies, Splitt, Korund, Aluminosilikat, generell oxidische Keramikmaterialien u. a.

Der Temperaturverlauf des Wärmeträgerkreislaufes gestaltet sich wie folgt: Wenn man sehr geringe Wärmeverluste im Schüttgutförderer 6 unterstellt, dann markieren die Temperaturen an den Punkten 6a und 6i den Temperatursockel,
20 der durch ein weiter unten eingeführtes, intermediäres Heizgas 17 definiert wird und selbst nahe der Umgebungstemperatur sein kann, bevorzugt aber im Temperaturbereich von Umgebungstemperatur bis 200°C. Dies ist ein Zwangspunkt in dem Prozess. Dagegen ist das Temperaturniveau in den Punkten 6c und 6d a priori nicht bestimmt, sondern hängt ganz wesentlich von der im Prozess gebildeten Produktgasmenge und -qualität ab. Dieses Temperaturniveau sollte sich
25 im Bereich von 550 bis 900°C einpendeln. Dagegen ist das Temperaturniveau an den Punkten 6e und 6f wiederum ein Zwangspunkt, der durch die Abgastemperatur der Feuerung 11 mit dem Rauchgas 12 recht genau eingestellt werden kann und bevorzugt im Bereich von 1050°C bis 1100°C liegt. Die Temperatur an
30 den Punkten 6g und 6h hängt dagegen stark vom Verlauf der Pyrolyse ab und ist daher a priori nicht bestimmt. Die Pyrolysetemperatur liegt vorzugsweise im Bereich von 550°C bis 700°C, so dass die Wärmeträgertemperatur etwas höher,

vorzugsweise bis zu 100 °K höher, liegen wird, wobei das Idealziel bei 0 °K Abstand zur Pyrolysetemperatur liegt.

Die wesentliche zur Durchführung des Prozesses benötigte Wärmemenge wird, wie beim Stand der Technik, in der Aufheizzone 13 auf einem hohen Temperaturniveau, bevorzugt 1050°C bis 1100°C, in den Wärmeträgerkreislaufes eingekoppelt. Dies geschieht durch direkte Wärmeübertragung von einem Rauchgas 12, das durch Verbrennen des in der Pyrolyseapparat 2 erzeugten Pyrolysekokes 10 in der Feuerung 11 erhalten wird, auf die Schüttgutpartikel beim Durchströmen der in der Aufheizzone 13 befindlicher Wärmeträgerschüttung. Danach wird die im Rauchgas noch enthaltene Restwärme noch in einem Wärmetauscher 14 zur Erwärmung der in der Feuerung 11 benötigten Verbrennungsluft 16 genutzt, bevor es als gekühltes Rauchgas 15 an eine weitergehenden Reinigung oder - falls möglich - an die Umgebung abgegeben wird.

Wie bereits oben angemerkt, stellt das intermediäre, gasförmige Heizmedium 17, mit dessen Hilfe der Wärmeträgerkreislauf an seinem Ende abgekühlt wird, wonach das auf diese Weise erwärmte, gasförmige Heizmedium die eigentliche Pyrolyse beheizt, einen wesentlichen Teil der Erfindung dar, die zusammen mit der Vorheizzone 4 das hier beschriebenen Verfahren zu einem gegenüber dem Stand der Technik wohl unterschiedenen, neuen Prozess macht.

Dieses intermediäre, gasförmige Heizmedium 17 kann ein Rauchgas oder aber auch Umgebungsluft sein. Ersteres hätte den Vorteil, dass auf diese Weise noch geringe Restwärmen im Prozess genutzt werden könnten. Auf jeden Fall sollte das intermediäre, gasförmige Medium 17 nicht über 200°C warm sein, da dessen Temperatur nach Durchtritt durch einen Verdichter 18 die gegenüber dem bisherigen Stand der Technik stark verminderte Sockeltemperatur definiert, die dem Wärmeträgerkreislauf in einen zur Pyrolysezone gehörenden Abkühlzone 19 aufgeprägt wird. In dieser Abkühlzone 19 wird das intermediäre, gasförmige Heizmedium 17 in etwa auf die Temperatur aufgeheizt, die der Wärmeträgerkreislauf nach Verlassen der Reaktionszone 3 aufweist, also im Allgemeinen 600°C bis 800°C. Im Heizmantel 2a des Pyrolyseapparates 2 gibt das

intermediäre Heizmedium 17 einen großen Teil seiner Wärme ab. Danach wird es in einem Kessel 8 dazu genutzt, den für den Prozess benötigten Prozessdampf zu erzeugen. Dabei wird der Kessel gasseitig (8b) von dem intermediären Heizmedium durchströmt. Danach verlässt das intermediäre Heizmedium die Anlage als Stoffstrom 20.

Grundsätzlich ist es möglich, dem Stoffstrom 20 weitere Wärme zu entziehen oder dieses im Kreis zu führen.

Nach einer alternativen Ausgestaltung kann das erfindungsgemäße Verfahren auch mit einem kompakten Pyrolyseapparat ausgestattet sein, wie in Fig. 2 gezeigt. Hier ist die als Pyrolysekompaktapparat ausgeführte Abkühlzone mit dem Bezugszeichen 119 bezeichnet und weist eine Pyrolyseschnecke 102 auf, in die das Ausgangsmaterial eintritt und aus der die Pyrolyseprodukte 101 austreten. In die Abkühlzone 119 wird das intermediäre Heizmedium 118 über einen Verteilerring 119a eingeführt, um so die in der Abkühlzone befindlichen Wärmeträgerschüttung gleichmäßig zu durchströmen und diese dabei abzukühlen.

Danach wird das intermediäre Heizmedium 118 durch den Einlass 102b in einen Heizmantel 102a einer innerhalb des Kompaktapparates liegenden Pyrolyseschnecke 102 geführt. Das abgekühlte intermediäre Heizmedium verlässt den Heizmantel dann über den Auslass 102c. Der eintretende Wärmeträgerstrom 106h kann dabei die Abkühlzone 119 komplett füllen, wie in Fig. 2 angedeutet. Der abgekühlte Wärmeträgerstrom 106i verlässt dabei den Apparat mit der Temperatur des eintretenden intermediären Heizmediums 118. Ein möglicher Punkt für die Dampfzuführung in die Pyrolyse ist mit dem Bezugszeichen 109 angedeutet. Diese Anordnung ist aber nicht zwingend; der Dampf kann auch an einer davor liegenden Stelle eingeführt werden.

Eine weitere vorteilhafte Ausführung ist ebenfalls in Fig. 2 angedeutet. Mit einem Stoffstrom 121 kann in die Pyrolyse in geringen Mengen Luft eingeführt werden, wodurch die Gasausbeute in der Pyrolyse bedeutend erhöht werden kann. Dies ist bedeutsam, weil der durch die besondere Wärmeleitung bewirkte höhere Kaltgaswirkungsgrad nur erzielt werden kann, wenn die Koksmenge so gering ist, dass die Leistung der Prozessfeuerung 11 in Fig. 1 über die variable Rück-

führung von Produktgas gesteuert werden kann. Demgegenüber wäre ein Koksüberschuss ohne Zusatznutzen in der Feuerung 11 lediglich abzubrennen.

Am Beispiel lässt sich die Wirkungsweise wie folgt verdeutlichen:

5 Eingesetzt werde eine holzartige Biomasse mit einer Restfeuchte von 20 %, die
im trockenen Zustand einen Aschegehalt von 2,7 % aufweist. Die Menge
betrage 573 Kg/h roh entsprechend der Feurungswärmeleistung von 2,254 MW.
Die Biomasse möge in der Pyrolyse zu 95 % umgesetzt werden, das heißt 5 %
des eingesetzten Materials ohne den Wasseranteil soll in das Produktgas über-
10 gehen, so dass ein Flugkoks mit 54 % Ascheanteilen entsteht, wobei 46 % des
verbliebenen, verbrennlichen Materials zu 92 % aus Kohlenstoff bestehen. Es
entstehen 870 Nm³h eines Produktgases mit 46,5 % Wasserstoff und einem
Heizwert von 11,7 MJ/Nm³, wobei Wasserstoffkonzentration und Heizwert
jeweils auf das trockene Produktgas bezogen sind, das im Übrigen 30 Vol.-%
15 Wasserdampf beinhaltet. Damit wird ein Kaltgaswirkungsgrad von 87,6 %
erhalten. Dabei wurde ein Verlust von 50 KW durch Wärmeabstrahlung ange-
nommen, sowie eine Restverlust von 129 KW Wärme im Produktgas, das mit
220°C abgegeben wird. Hierin sind 110 KW Kondensationswärme des im Roh-
produktgas enthaltenen Wasserdampfanteiles enthalten.

Bezugszeichenliste

| | | |
|----|-----|-----------------------|
| | 1 | Ausgangsmaterial |
| | 2 | Pyrolysezone |
| 5 | 2a | Heizmantel |
| | 3 | Reaktionszone |
| | 4 | Vorheizzone |
| | 5 | Produktgas |
| | 6 | Schüttgutförderer |
| 10 | 7 | Schleusen |
| | 8 | Sattdampfkessel |
| | 9 | Dampfaufgabe |
| | 10 | Pyrolysekoks |
| | 11 | Feuerung |
| 15 | 12 | Rauchgas |
| | 13 | Aufheizzone |
| | 14 | Wärmetauscher |
| | 15 | Rauchgas (gekühlt) |
| | 16 | Verbrennungsluft |
| 20 | 17 | intermediäres Heizgas |
| | 18 | Verdichter |
| | 19 | Abkühlzone |
| | 20 | Stoffstrom |
| 25 | 100 | Ausgangsmaterial |
| | 101 | Pyrolyseprodukte |

- 102 Pyrolyseschnecke
- 102a Heizmantel
- 102b Einlass
- 102c Auslass
- 5 106h eintretender Wärmeträgerstrom
- 106i abgekühlter Wärmeträgerstrom
- 109 Dampfzuführung
- 118 intermediäres Heizmedium
- 119 Abkühlzone
- 10 119a Verteilerring
- 122 Stoffstrom (Luft)

Patentansprüche

1. Verfahren zur Erzeugung eines wasserstoffreichen Produktgases mit hohem Heizwert aus einem Ausgangsmaterial in Form von organischen Stoffen oder Stoffgemischen, bei welchem das Ausgangsmaterial in einer Pyrolysezone (2) durch Pyrolyse in einen festen, kohlenstoffhaltigen Rückstand und Pyrolysegas als flüchtige Phase aufgespalten wird und die Pyrolysegase mit Wasserdampf als Reaktionsmittel vermischt und in einer Reaktionszone (3) derart nacherhitzt werden, dass ein Produktgas mit hohem Heizwert entsteht, wobei die für die Pyrolyse und die Nacherhitzung erforderliche Wärme zumindest zum größten Teil aus der Verbrennung der festen, kohlenstoffhaltigen Rückstände der Pyrolyse stammt und der Anlage durch ein als Wärmeträger dienendes, im Kreislauf gefahrenes Schüttgut zugeführt wird, welches in einer Aufheizzone (13) mit den Heizgasen aus der Verbrennung der kohlenstoffhaltigen Rückstände aufgeheizt wird, anschließend in der Reaktionszone (3) mit dem Gemisch aus Pyrolysegas und Wasserdampf in Kontakt gebracht wird, sodann zumindest einen Teil seiner fühlbaren Wärme die Pyrolysezone (2) einbringt und anschließend mittels eines Schüttgutförderers (6) an den Anfang des Wärmeträgerkreislaufes zurückgeführt wird, **d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t**, dass in dem Wärmeträgerkreislauf vor der Aufheizzone (13) eine Vorheizzone (4) vorgesehen ist, in welcher das Schüttgut mit dem aus der Reaktionszone (3) kommenden, heißen Produktgas vorgeheizt wird und dabei den größten Teil von dessen Wärme aufnimmt, und dass die Wärmeübertragung vom Wärmeträgerkreislauf auf das Ausgangsmaterial in der Pyrolysestufe (2) indirekt und ohne unmittelbaren Kontakt mit dem Schüttgut erfolgt.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Pyrolyse des Ausgangsmaterials in einen Temperaturbereich von 500°C bis 700°C durchgeführt wird, hierbei bevorzugt in einem Temperaturbereich von 550°C bis 650°C.
- 5 3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass das Gemisch aus Pyrolysegas und Wasserdampf in der Reaktionszone (3) auf 750°C bis 1000°C vorzugsweise auch 900°C bis 1000°C erhitzt wird.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass die Reaktion der Reaktionszone (3) in Anwesenheit eines
10 Katalysators durchgeführt wird.
5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass ein die Reaktion beschleunigender Katalysator dem im Kreislauf gefahrenen Wärmeträger zugegeben wird und mit diesem im Kreislauf gefahren wird.
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass der im Kreislauf gefahrene Wärmeträger aus feuerfesten
15 Stoffen wie Sand, Kies, Splitt, Aluminosilikat, Korund, Grauwacke, Quarzit oder Cordierit besteht.
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass der im Kreislauf gefahrene Wärmeträger aus keramischen
20 Formkörpern besteht.
8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass der Transport des Wärmeträgers in dem Wärmeträgerkreislauf bis auf den Bereich des Schüttgutförderers (6) ausschließlich durch Schwerkraft erfolgt.
- 25 9. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die indirekte Wärmeübertragung vom Wärmeträger auf das Ausgangsmaterial in der Pyrolysezone (2) über ein intermediäres, gasförmiges Heizmedium (17) erfolgt,

welches in einer Abkühlzone (19) des Wärmeträgerkreislaufes aufgeheizt wird und anschließend einen Teil der aufgenommenen Wärme in der Pyrolysezone (2) über den Heizmantel eines Pyrolyseapparates an das zu pyrolysierende Ausgangsmaterial abgibt, wobei der Wärmeträgerkreislauf in der
5 Abkühlzone (19) vor Eintritt in den Schüttgutförderer (6) intensiv abgekühlt wird.

10. Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass die Abkühlzone (119) des Wärmeträgerkreislaufes und der Heizmantel (102 a) des Pyrolyseapparates (102) in einem Gehäuse zu einem einheitlichen Aggregat zusammengefasst sind.

10 11. Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass die in dem intermediären, gasförmigen Heizmedium (18) hinter der Pyrolysezone (2) verbleibende Restwärme zur Erzeugung des für den Prozess benötigten Wasserdampfes verwendet wird.

15 12. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das die Aufheizzone (13) verlassende Rauchgas (12) zur Vorerwärmung der Verbrennungsluft (16) für die Verbrennung des festen, kohlenstoffhaltigen Rückstandes der Pyrolyse verwendet wird.

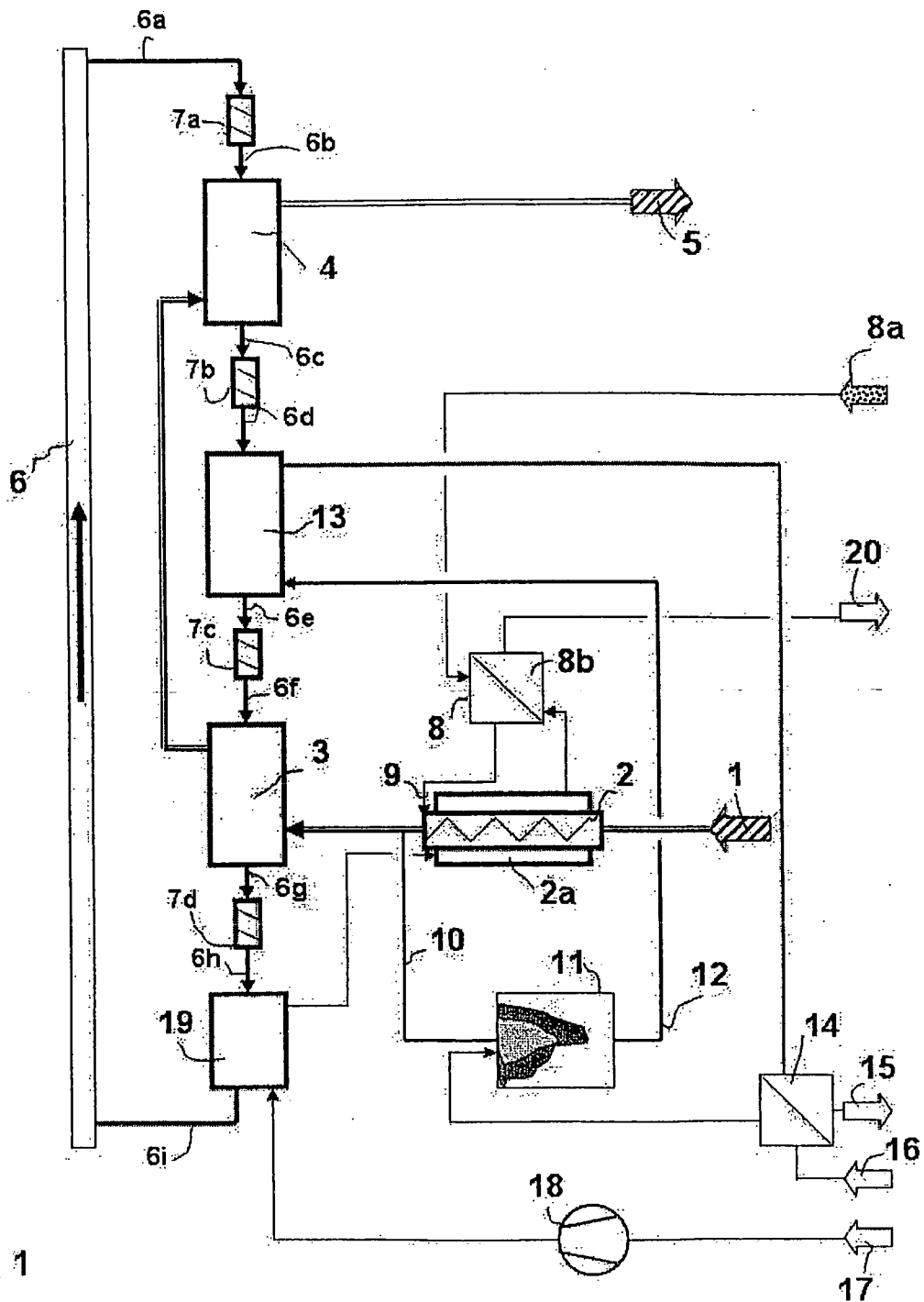


Fig. 1

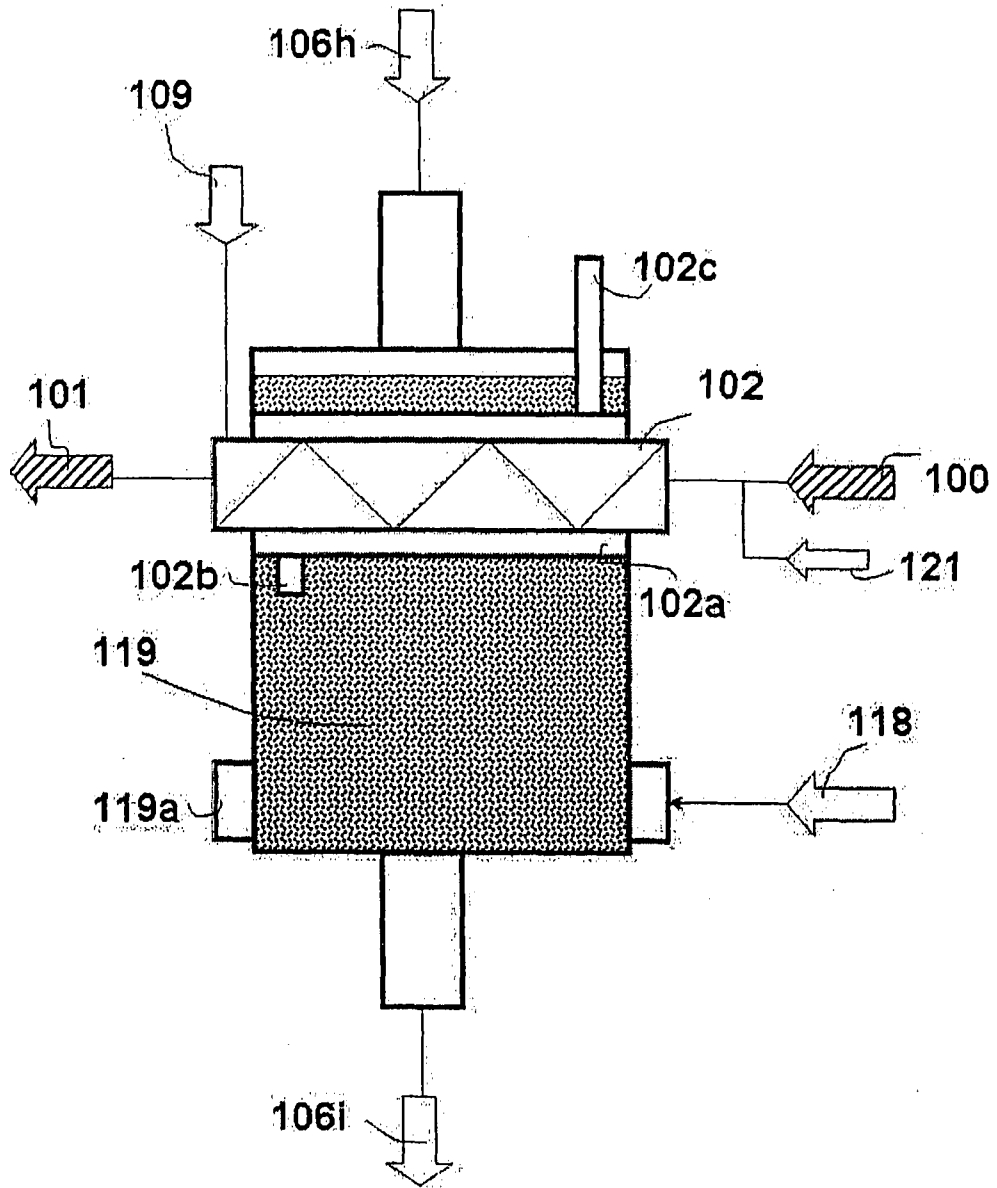


Fig. 2