

12 **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

21 Anmeldenummer: 81109604.9

51 Int. Cl.³: **C 10 G 1/02**
C 10 L 5/00, C 10 L 9/08

22 Anmeldetag: 10.11.81

30 Priorität: 14.11.80 DE 3042964

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:
26.05.82 Patentblatt 82/21

84 Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH DE FR GB IT LI LU NL SE

71 Anmelder: **Bayer, Ernst, Prof. Dr.**
Bei der Ochsenweide 17
D-7400 Tübingen 1(DE)

72 Erfinder: **Bayer, Ernst, Prof. Dr.**
Bei der Ochsenweide 17
D-7400 Tübingen 1(DE)

74 Vertreter: **Kinzebach, Werner, Dr. et al,**
Reitstötter J., Prof. Dr. Dr. Kinzebach W., Dr. P.O. Box
780 Bauerstrasse 22
D-8000 München 43(DE)

54 **Verfahren zur Gewinnung von festen, flüssigen und gasförmigen Brennstoffen aus organischem Material.**

57 Es wird ein Verfahren zur Gewinnung von festen, flüssigen und gasförmigen Brennstoffen beschrieben, bei dem Biomassen mikrobiellen, pflanzlichen oder tierischen Ursprungs, organisches Material enthaltende Sedimente oder Müll unter Luftausschluß langsam auf eine Konvertierungstemperatur von 200 bis 600 °C erhitzt werden. Dabei entstehen gasförmige Reaktionsprodukte, Kohlenwasserstoffe und Kohle.

EP 0 052 334 A2

COMPLETE DOCUMENT

1

5

10 Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Gewinnung von festen und flüssigen Brennstoffen aus organischem Material unter Anwendung erhöhter Temperatur.

Feste und flüssige Brennstoffe werden heute fast ausschließ-
15 lich aus fossilen Energieträgern, wie Kohle und Erdöl, gewonnen. Auch die synthetischen Verfahren zur Herstellung von Kohlenwasserstoffen, z.B. die Kohlehydrierung nach Pier und Bergius oder das sogenannte Fischer-Tropsch-
Verfahren gehen von diesen fossilen Brennstoffen, insbe-
20 sondere von Kohle, aus.

Man nimmt heute an, daß Kohle vorwiegend aus pflanzlichem Material mit hohem Cellulosegehalt und Erdöl aus Bakterien-
masse entstanden sind. Bakterien bestehen zu 60 bis 80 %
25 aus Proteinen und Lipiden. Aus diesen Substanzen müssen daher bei der Erdölentstehung die im natürlichen Material ursprünglich vorhandenen Heterofunktionen, insbesondere die Stickstoff-, Schwefel- und Sauerstoff-Funktion
eliminiert worden sein. Dies müßte unter Bedingungen
30 geschehen sein, bei denen keine Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindungen gespalten wurden und oxidative oder reduktive Prozesse nicht erforderlich waren. Die angenommenen
"natürlichen" Reaktionsabläufe konnten bisher nicht nach-
geahmt werden. Insbesondere wurde noch kein Verfahren
35 gefunden, das die Umwandlung von organischem Material, insbesondere von organischem Material pflanzlichen oder tierischen Ursprungs, in feste oder flüssige Brennstoffe unter Normaldruck und ohne Einschaltung von reduktiven

1

oder oxidativen Prozessen ermöglicht hätte.

5 Der Erfindung liegt daher die Aufgabe zugrunde, ein
Verfahren zur Gewinnung von festen, flüssigen und gas-
förmigen Brennstoffen bereitzustellen, das nicht auf ,
fossile Energieträger angewiesen ist sondern die Um-
wandlung von Biomassen mikrobiellen, pflanzlichen oder
10 tierischen Ursprungs, von organisches Material enthalten-
den Sedimenten oder Müll bei normalem Druck und ohne
Einschaltung von Reduktions- und Oxidationsprozessen
gestattet.

15 Überraschenderweise wurde jetzt ein Verfahren gefunden,
das die vorbezeichnete Aufgabe löst, indem man Bio-
massen mikrobiellen, pflanzlichen oder tierischen Ur-
sprungs, organisches Material enthaltende Sedimente oder
Müll unter Luftausschluß langsam auf eine Konvertierungs-
20 temperatur von 200 bis 600 °C erhitzt, die beim Erhitzen
entweichenden Gase und Dämpfe durch geeignete Gas- und
Flüssigkeitsabscheider leitet, die Konvertierungstempe-
ratur beibehält, bis die Gas- und Dampfentwicklung im
wesentlichen beendet ist und den festen Konvertierungs-
25 rückstand und die abgeschiedenen Gase und Flüssigkeiten
isoliert.

Vorzugsweise verwendet man Kohlehydrate, Lipide, Proteine,
Huminsäuren; Pflanzen-, Bakterien-, Algenmassen; Frisch-
30 schlamm, Klärschlamm und Faulschlamm aus Anlagen zur Ab-
wasserreinigung; die organischen Bestandteile von Haus-
oder Industriemüll; Torf und Braunkohle als Ausgangs-
material für die erfindungsgemäße Konvertierung.

35 Es ist vorteilhaft, dem organischen Ausgangsmaterial
vor dem Erhitzen einen Konvertierungskatalysator zuzu-
mischen. Als Katalysator kann man Aluminiumoxid, ein

1

Aluminiumsalz, Phosphorsäure, Phosphat, Borat,
Silicagel, Silikate, Aluminiumsilikat oder
5 ein Oxid eines Übergangsmetalle, bzw. ein Gemisch
dieser Katalysatoren verwenden. Als Oxid eines Übergangs-
metalle verwendet man vorzugsweise ein Ti-, V-, Cr-,
Mn-, Fe-, Co-, Ni-, Cu- oder Zn-Oxid, bzw. ein Gemisch
dieser Oxide oder ein Gemisch mindestens eines dieser
10 Oxide mit mindestens einer der vorher genannten Ver-
bindungen. Gut bewährt haben sich Aluminiumoxid, Montmo-
rillonit, Mischkatalysatoren aus Aluminiumoxid/Kupfer-
oxid, Aluminiumoxid/Vanadinpentoxid und Aluminiumoxid/
Nickeloxid.

15

Die Konvertierungstemperatur liegt vorzugsweise im
Bereich von 200 bis 400 °C, insbesondere im Bereich von
250 bis 350 °C, noch stärker bevorzugt ist der Bereich
von 280 bis 330 °C, eine Temperatur von etwa 300 °C ist
20 am stärksten bevorzugt.

25

Es ist vorteilhaft, das organische Ausgangsmaterial
mit einer Geschwindigkeit von 5 bis 30 °C pro Minute
unter Luftausschluß auf Konvertierungstemperatur auf-
zuheizen, vorzugsweise wählt man eine Aufheizgeschwindig-
keit von 10 bis 20 °C pro Minute.

30

Der Katalysatoranteil beträgt im allgemeinen 0,01 bis
10 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis 6 Gew.-%, bezogen auf das
Gewicht des eingesetzten organischen Materiales.

35

Wenn das Ausgangsmaterial überwiegend aus Cellulose und
Kohlehydraten besteht, z.B. pflanzlichen Ursprungs ist,
so erhält man Kohle als Hauptprodukt. Besteht das Aus-
gangsmaterial hauptsächlich aus Proteinen und Lipiden,
z.B. aus einer Biomasse auf der Basis von Mikro-
organismen, so besteht das Konvertierungsprodukt haupt-

- 1
- sächlich aus Ölen und Kohlenwasserstoffen. Insgesamt werden nach dem erfindungsgemäßen Verfahren die einge-
- 5 setzten Materialien zu 70 bis 90 % des ursprünglich vorhandenen Kohlenstoffs in Kohle und Öl umgewandelt. Der restliche Kohlenstoff tritt gasförmig als Gemisch von CO_2 , CO , CH_4 und niederen Kohlenwasserstoffen aus. Die Verbrennungswärme der erhaltenen Öle liegt je nach
- 10 Ausgangsmaterial, Reaktionsbedingungen und Katalysator zwischen 7 000 und 10 000 kcal/kg. Die Verbrennungswärme der gebildeten Kohle liegt, zwischen 3 000 und 8 000 kcal/kg, in Abhängigkeit von der ^{Menge der} Kohle vorhandenen anorganischen Rückstände. Die erhaltenen Öle sind frei
- 15 von anorganischen Rückständen und relativ schwefelarm (0,05 bis 1,0 % S). Sie können in dieser Hinsicht mit den besten Erdölen verglichen werden, die Schwefelgehalte von 0,3 bis 6 % aufweisen.
- 20 Das erfindungsgemäße Verfahren eignet sich besonders zur Aufarbeitung und Umwandlung von Klärschlamm und Faulschlamm, wie er in Anlagen zur biologischen Abwasserreinigung entsteht. Dieser Schlamm wird meist in Filterpressen oder Zentrifugen mechanisch entwässert bis auf
- 25 einen Wassergehalt von etwa 40 bis 60 %. Dieser Wasseranteil wird entweder durch Trocknung an der Luft oder durch Erhitzen noch wesentlich reduziert, so daß man ein trockenes, festes Schüttgut in pulveriger oder körniger Form erhält. Dieses Material wird in das er-
- 30 findungsgemäße Verfahren eingesetzt. Man heizt langsam unter Luftausschluß auf, dabei verdampft zuerst das restliche Wasser, welches kondensiert und aufgefangen wird. Bei etwa 180 bis 200 °C beginnt die Eliminierung der Hetero-Funktionen, die ab 250 °C stark zunimmt
- 35 und ab 320 °C wieder langsam abnimmt. Dabei entstehen Kohlendioxid, Kohlenmonoxid, Ammoniak, Salzsäure, Schwefelwasserstoff und niedere Kohlenwasserstoffe,

1 vom Methan bis zum Hexan. Ammoniak, Chlorwasserstoff,
Schwefelwasserstoff und ein Teil des Kohlendioxids
kondensieren zusammen mit dem Wasser in ungefährlicher
Form als Ammoniumsalze und werden so aus der Gasphase
5 entfernt. Die austretenden Gase sind daher frei von
basischen Substanzen und enthalten als Hauptkomponenten
 CO_2 , CO , CH_4 und niedere Kohlenwasserstoffe. Aus einem
kg Klärschlamm erhält man etwa 5 Liter Gas mit einem
Brennwert von $18\ 600\ \text{KJ/m}^3$.

10

Da bei der erfindungsgemäßen Niedrigtemperatur-Konver-
tierung - im Gegensatz zur Pyrolyse - im wesentlichen
keine C-C-Bindungen gespalten werden, ist der geringe
Gasanteil verständlich. Während des Konvertierungs-
15 prozesses dient dieses Gas als Schutzgas, welches den
Zutritt der Luftatmosphäre verhindert.

20

Die bei der Konvertierung entstehenden höheren Kohlen-
wasserstoffe und Öle entweichen als Gase bzw. Dämpfe
aus dem Reaktionsgefäß. Sie werden meist gemeinsam
kondensiert und später raffiniert. Gegenüber dem Erd-
öl hat das so gewonnene Konvertierungsöl den Vorteil,
daß es keine schwer verwertbaren Asphalte und Teere
enthält. Es ist quantitativ verdampfbar, was für die
25 Weiterverarbeitung, insbesondere bei Crack-Prozessen
zur Benzingewinnung, von Vorteil ist. Analytische Unter-
suchungen des erfindungsgemäß gewonnenen Konvertierungs-
öles haben außerdem gezeigt, daß der Anteil an unver-
zweigten Kohlenwasserstoffen und Fettsäuren bis zu
30 50 % betragen kann. Die Fettsäure-Fraktion läßt sich
aus dem Öl einfach entfernen, sie ist ein wertvoller
industrieller Ausgangsstoff, dessen Preis zur Zeit
wesentlich höher liegt als der von Erdöl. Das gleiche
gilt für die unverzweigten Kohlenwasserstoffe. Falls
35 gewünscht, können die Fettsäuren aber auch auf be-
kannte Weise in Kohlenwasserstoffe umgewandelt werden.

1

Da bei der Konvertierung von Klärschlamm die darin enthaltenen Kohlenstoffverbindungen zum größeren Teil in Öl umgewandelt werden, ist der am Ende des Konvertierungsprozesses anfallende Rückstand relativ kohlenstoffarm. Er kann aber trotzdem direkt verbrannt werden, wenn die üblichen Sicherheitsmaßnahmen in Bezug auf eventuell vorhandene Schwermetalle, insbesondere Quecksilber und Cadmium, eingehalten werden.

10

Der Schwefel- und Stickstoffgehalt des Kohlerückstandes ist relativ gering, die Kohle kann daher auch aufhydriert werden oder zur Erzeugung von Wassergas verwendet werden.

15

Das erfindungsgemäße Verfahren wird vorteilhafterweise kontinuierlich durchgeführt, indem man das trockene Ausgangsmaterial, z.B. den getrockneten Klärschlamm, körnig oder als Pulver kontinuierlich, z.B. mit Hilfe einer Förderschnecke, durch ein beheiztes Reaktionsrohr befördert.

20

Der Konvertierungsprozess ist meist nach 2 bis 3 Stunden beendet.

25

Wenn Klärschlamm in die Konvertierung eingesetzt wird, ist eine Zugabe von Katalysatormaterial meist überflüssig, da die im Klärschlamm vorhandenen anorganischen Bestandteile meist ausreichende Mengen an Silikaten, Aluminiumverbindungen und Übergangsmetalle enthalten. Die großtechnische Konvertierung dieses Materiales wird dadurch wesentlich erleichtert.

30

35

Die nachfolgenden Beispiele dienen zur weiteren Erläuterung der Erfindung.

1

5 B e i s p i e l 1

100 g Albumin werden 3 Stunden lang unter Luftausschluß auf 230 °C erhitzt. Es werden 30 g Öl und 42 g festes, kohleartiges Produkt erhalten.

10

Öl: C 70.5 %; H 12.1 %; Verbrennungswärme 7.500 kcal/kg
Kohlerückstand C 79 %; Verbrennungswärme 8.200 kcal/kg

15 B e i s p i e l 2

15

100 g getrockneter Klärschlamm (C 44%; H 6,66 %; N 8,39 %; 20 % Rückstand) werden bei 320 °C 2,5 Stunden unter Luftausschluß erhitzt. Es werden 35 g Öl und 41 g festes, kohlehaltiges Produkt erhalten.

20

Öl: C 66.1 %; H 8.4 %; N 7.5 %; S 0.32 %. Verbrennungswärme 7.100 kcal/kg
Kohlerückstand: 35.39 % C; 1.7 % H; 5,75 % N.
Rückstand: 49.85 %; Verbrennungswärme 3.100 kcal/kg.

25

25 B e i s p i e l 3

30

100 g getrockneter Klärschlamm werden mit 5 g Al₂O₃ und 0,1 g CuO vermischt und 3 Stunden auf 300 °C unter Luftausschluß erhitzt. Es werden 42 g Öl und 39 g kohlehaltiges Festprodukt erhalten.

35

Öl: C 75,9 %; H 10.2 %; N 2.08 %; S 0.05 %; Verbrennungswärme: 8.900 kcal/kg.
Kohlehaltiger Rückstand: C 40.1 %; H 1.8 %; N 4.8 %;
S 1.26 %;
Rückstand 42.5 %; Verbrennungswärme 3.600 kcal/kg.

1

Beispiel 4

5 100 g getrocknete Bakterienmasse (*Streptomyces species*) werden mit 5 g wasserfreiem Montmorillonit 2 Stunden auf 350 °C unter Luftausschluß erhitzt. Es werden 47 g Öl und 34 g fester kohlehaltiger Rückstand erhalten.

10 Öl: C 62 %; H 12.5 %; N 3.2 %; S 0.3 %; Verbrennungswärme 7.800 kcal/kg.
Kohlehaltiger Rückstand: C 52 %; H 1.5 %; N 3.2 %; S 0.5 %;
Rückstand 30.7 %; Verbrennungswärme 5.100 kcal/kg.

15 Beispiel 5

100 g getrockneter Klärschlamm werden mit 1 g Al_2O_3 und 0,01 g V_2O_5 vermengt und auf 400 °C unter Luftausschluß 3 Stunden lang erhitzt. Es werden 33 g Öl und 59 g Rückstand erhalten.

20 Öl: C 75.2 %; H 11.2 %; N 5.06 %; S 0.15 %.

Kohlehaltiger Rückstand: C 37.2 %; H 1.6 %, Rückstand 47.2 %.

25 Anstelle von V_2O_5 können auch 0,1 g NiO zugegeben werden.

Beispiel 6

100 g Klärschlamm werden mit 1 g Al_2O_3 vermengt und 30 2 Stunden auf 280 °C erhitzt. Es werden 29 g Öl und 51 g festes, Kohlehaltiges Produkt erhalten.

Öl: C 70.2 %; H 10.1 %; N 6.1 %; S 0.4 %; Verbrennungswärme 6.950 kcal/kg

35 Kohlehaltiger Rückstand: C 38.9 %; H 3.3 %; N 6.4 %, S 1.4 %.

Rückstand 42.1 %.

1

Beispiel 7

100 g Cellulose werden unter Luftausschluß 3 Stunden bei
5 250 °C erhitzt. Es werden 5 g Öl und 50 g kohlehaltiger
Rückstand erhalten.

Kohlehaltiger Rückstand: C 80.5 %; H 2.4 %; Verbrennungswärme 7.100 kcal/kg.

10

Beispiel 8

100 g Stärke werden mit 5 g Al_2O_3 unter Luftausschluß
3 Stunden lang auf 210 °C erhitzt. Ausbeute 52 g kohle-
15 haltiger Rückstand und 4 g Öl.

Kohlehaltiger Rückstand: C 78.8 %; H 3.2 %; Verbrennungswärme 7.000 kcal/kg.

20

Beispiel 9

100 g Braunkohlehuminsäure werden mit 1 g Al_2O_3 und 0,1 g
CuO gemischt und unter Luftausschluß auf 390 °C erhitzt.
Ausbeute 10 g Öl und 51 g kohlehaltiger Rückstand.

25

Öl: C 78.9; H 11.4 %; N 1.5 %; S 0.1 %; Verbrennungswärme 9200 kcal/kg

Kohlehaltiger Rückstand: C 80.1 %; H 3.2 %; N 1.5 %;
S 0.3 %; Verbrennungswärme 7.100 kcal/kg

30

Beispiel 10

100 g feinvermahlener, getrockneter Hausmüll werden mit
1 g Al_2O_3 und 0,1 g CuO vermischt und 4 Stunden unter Luft-
35 ausschluß auf 360 °C erhitzt. Es werden 20 g Öl und 51 g
kohlehaltiger Rückstand erhalten.

Öl: C 71.2 %; H 11.3 %; N 1.0 %; S 0.3 %.

1

Kohlehaltiger Rückstand: C 43.4 %; H 3.75 %, N 1.5 %;
S 0.7 %;

5 Rückstand 37.0 %.

10

15

20

25

30

35

1

5

P a t e n t a n s p r ü c h e

10

15

20

25

30

35

1. Verfahren zur Gewinnung von festen, flüssigen und gasförmigen Brennstoffen aus organischem Material und Anwendung erhöhter Temperatur, dadurch gekennzeichnet, daß man als organisches Material Biomassen mikrobiellen, pflanzlichen oder tierischen Ursprungs, organisches Material enthaltende Sedimente oder Müll verwendet, dieses unter Luftausschluß langsam auf eine Konvertierungstemperatur von 200 - 600 °C erhitzt, die beim Erhitzen entweichenden Gase und Dämpfe durch geeignete Gas- und Flüssigkeits-Abscheider leitet, die Konvertierungstemperatur beibehält bis die Gas- und Dampfentwicklung im wesentlichen beendet ist und den festen Konvertierungsrückstand und die abgeschiedenen Gase und Flüssigkeiten isoliert.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man als organisches Material Kohlenhydrate, Lipide, Proteine, Huminsäuren; Pflanzen-, Bakterien-, Algenmassen; Frischschlamm, Klärschlamm und Faulschlamm aus Anlagen zur Abwasserreinigung; die organischen Bestandteile von Haus- oder Industriemüll; Torf und Braunkohle verwendet.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß man dem organischen Material vor dem Erhitzen einen Konvertierungskatalysator zumischt.

- 1
4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet,
daß man als Katalysator Aluminiumoxid, ein Aluminium-
5 salz, Phosphorsäure, ein Phosphat, ein Borat,
Silicagel, ein Silikat, ein Aluminiumsilikat
oder ein Oxid eines Übergangsmetalle, bzw. ein
Gemisch dieser Katalysatoren, verwendet.
- 10 5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet,
daß man als Oxid eines Übergangsmetalle ein Ti-,
V-, Cr-, Mn-, Fe-, Co-, Ni-, Cu- oder Zn-oxid bzw.
ein Gemisch dieser Oxide oder ein Gemisch mindestens
eines dieser Oxide mit mindestens einer der in
15 Anspruch 4 genannten Verbindungen verwendet.
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 3, 4 oder 5, da-
durch gekennzeichnet, daß man als Katalysator Al_2O_3 ,
Montmorillonit, $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{CuO}$, $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{V}_2\text{O}_5$ oder $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{NiO}$
20 verwendet.
7. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet, daß man eine Konvertierungs-
temperatur von 200 bis 400 °C anwendet.
- 25 8. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet,
daß man eine Konvertierungstemperatur von 250 - 350 °C
anwendet.
9. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet,
30 daß man eine Konvertierungstemperatur von 280 - 330 °C
anwendet.
10. Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß
man eine Konvertierungstemperatur von etwa 300 °C an-
35 wendet.

1

11. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet, daß man das organische
5 Material mit einer Geschwindigkeit von 5 bis 30 °C
pro Minute auf Konvertierungstemperatur aufheizt.

12. Verfahren nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet,
daß man mit einer Geschwindigkeit von 10 bis 20 °C
10 pro Minute aufheizt.

15

20

25

30

35