

19



Bureau voor de
Industriële Eigendom
Nederland

11 1006379

12 C OCTROOI²⁰

21 Aanvraag om octrooi: 1006379

22 Ingediend: 23.06.97

51 Int.Cl.⁶
B01D51/10, B01D53/46, B01D53/78,
C10K3/00

41 Ingeschreven:
24.12.98 I.E. 99/03

47 Dagtekening:
08.02.99

45 Uitgegeven:
01.04.99 I.E. 99/04

73 Octrooihouder(s):
Gibros PEC B.V. te Numansdorp.

72 Uitvinder(s):
Jakob Hendrik Obbo Hazewinkel te Zoetermeer

74 Gemachtigde:
Ir. L.C. de Bruijn c.s. te 2517 KZ Den Haag.

54 Werkwijze voor het afkoelen van verontreinigd gas.

57 Werkwijze voor het afkoelen van verontreinigd, koolmonoxide omvattend gas, dat als verontreinigingen ten minste metaaldampen en waterstofsulfide omvat en dat een temperatuur boven 1000°C heeft, tot een temperatuur onder 1000°C, door aan dit gas water in vloeibare en/of gasvormige vorm toe te voeren onder zodanige omstandigheden dat ten minste een deel van het in het gas aanwezige koolmonoxide met het toegevoerde water kan reageren onder vorming van kooldioxide en waterstof.

NL C 1006379

De inhoud van dit octrooi komt overeen met de oorspronkelijk ingediende beschrijving met conclusie(s) en eventuele tekeningen.

Werkwijze voor het afkoelen van verontreinigd gas

De uitvinding heeft betrekking op een werkwijze voor het afkoelen van verontreinigd gas, met name stookgas dat bij de verwerking van afval wordt verkregen.

Verwerking van afval kan op vele verschillende manieren. De verwerking door verbranding wordt op dit moment veel toegepast. Andere mogelijkheden zijn pyrolyse en vergassen, welke beide nog gevolgd kunnen worden door een smeltstap. In het geval van pyrolyse wordt het afval verhit onder (nagenoeg) zuurstofvrije omstandigheden, waarbij gassen en een cokes-achtig residu ontstaan. Het ontstane gas kan worden ontdaan van de hogermoleculaire bestanddelen door het thermisch te kraken. Daarbij ontstaat dan een mengsel van CO, CO₂, H₂O en H₂. Bij vergassen wordt er meer zuurstof toegevoegd, zodat er voornamelijk CO ontstaat en er minder cokes-achtig residu wordt gevormd. Het residu kan verder worden omgezet door middel van een smeltstap, waarbij het residu wordt omgezet in een bruikbare slak en een vliegstof dat de vluchtige metalen/metaalverbindingen bevat. De pyrolyse en vergassingsprocessen leveren als productgas een stookgas dat nog een verbrandingswaarde bezit. Datzelfde geldt voor het afgas van de smeltstap, althans als die onder reducerende omstandigheden wordt bedreven.

In het algemeen geldt dat de gassen uit de hierboven beschreven processen worden verkregen bij temperaturen van boven 1000 °C, met name bij temperaturen van 1250-1600 °C. De gassen zijn vervuild met vanuit de voeding meegesleept materiaal ("entrainment") en bevatten voorts gasvormige verbindingen die afkomstig zijn uit de voeding, zoals zoutzuurgas, waterstofsulfide en metaaldampen (met name zink en in iets mindere mate lood).

De aanwezigheid van dergelijke verontreinigingen heeft tot gevolg dat er problemen kunnen optreden bij de verdere verwerking van dit gas. In de bestaande processen voor het reinigen van smeltgas en pyrolysegas wordt het gas doorgaans achtereenvolgens geleid door een gaskoeler, een cycloon en/of zakkenfilter om vaste stof te vangen en een gaswasser om de zure bestanddelen uit het gas te halen. Vervuiling van de apparatuur om deze verwerkingsstappen uit te voeren als gevolg van de in het hete gas aanwezige verontreinigingen is dan een probleem, vooral in het aanbakken van materiaal en zeker bij het afkoelen. Voor wat betreft de koelstap geldt dat koeling met de

conventionele middelen ertoe zou kunnen leiden dat de aanwezige metaaldamp als elementair metaal precipiteert. Dit elementaire metaal zou dan uitgefilterd worden in de filters. Dit kan leiden tot het optreden van filterbranden zodra zuurstof (lucht) wordt toegelaten: de
5 metalen zullen onmiddellijk oxideren waarbij veel warmte wordt ontwikkeld. Daarnaast is het zo dat door de hoge temperatuur van de gassen warmtewisseling slechts kan plaatsvinden in zeer dure warmtewisselaars van keramisch materiaal. Dergelijke warmtewisselaars zijn onderhevig aan slijtage en worden relatief snel vervuild door de
10 verontreinigde hete gasstromen, waardoor ze zeer onderhoudsintensief zijn.

De onderhavige uitvinding heeft tot doel een oplossing te verschaffen voor de bovenstaande problemen. Voorts heeft de uitvinding tot doel een werkwijze te verschaffen, waarbij het zeer hete en
15 verontreinigde gas efficiënt kan worden afgekoeld, zodat warmtewisseling in stalen apparatuur kan plaatsvinden. De toepassing van stalen warmtewisselaars heeft als voordelen dat het minder duur is, minder snel slijt en minder snel vervuild raakt. Bekend is dat de toepassing van stalen warmtewisselaars pas mogelijk is bij
20 temperaturen beneden 1000 °C. De hete gasstromen dienen dus afgekoeld te worden tot een temperatuur onder 1000 °C alvorens zij door een stalen warmtewisselaar geleid kunnen worden. Tevens heeft de uitvinding tot doel een werkwijze te verschaffen, waarbij het verkregen gas een aantrekkelijke verbrandingswaarde blijft houden,
25 zodat het geschikt is om als stookgas te fungeren.

Gevonden is dat door gebruik te maken van de shift-reactie de hete gasstromen effectief en snel gekoeld kunnen worden, waarbij het verkregen gas een aantrekkelijke verbrandingswaarde bezit.

De uitvinding heeft derhalve betrekking op een werkwijze voor het
30 afkoelen van verontreinigd, koolmonoxide omvattend gas, dat als verontreinigingen ten minste metaaldampen en waterstofsulfide omvat en dat een temperatuur boven 1000 °C heeft, tot een temperatuur onder 1000°C, door aan dit gas water in vloeibare en/of gasvormige vorm toe te voeren onder zodanige omstandigheden dat ten minste een deel van
35 het in het gas aanwezige koolmonoxide met het toegevoerde water kan reageren onder vorming van kooldioxide en waterstof.

Door water van een lagere temperatuur aan het hete gas toe te voeren wordt het mengsel afgekoeld en treedt de shift-reactie op:



Door de daling van de temperatuur en de veranderde chemische omstandigheden zullen de in het gas aanwezige metaaldampen worden
5 omgezet in vaste verbindingen, doorgaans in sulfaten en sulfiden vanwege de aanwezigheid van waterstofsulfide. Hierdoor kunnen deze metalen verder in het proces goed worden afgevangen en levert de verwerking ook minder problemen op. Voorts wordt er door het optreden van de shift-reactie waterstof gevormd, hetgeen voordelig is,
10 aangezien waterstof een hogere waarde heeft dan koolmonoxide en daarnaast een groter gebruiksgemak heeft.

Het water kan worden toegevoerd in zowel vloeibare als gasvormige (als stoom) toestand.

De hoeveelheid toegevoerd water is van invloed op de mate waarin
15 koeling wordt bewerkstelligd. In elk geval dient de hoeveelheid toegevoegd water zodanig te zijn dat de temperatuur van het hete gas daalt tot onder 1000 °C. Daarnaast verdient het de voorkeur dat de temperatuur van het gas niet verder daalt dan 700 °C, omdat anders te veel warmte verloren zou gaan, hetgeen ook een warmtewisseling minder
20 rendabel zou maken. Het verdient de meeste voorkeur een zodanige hoeveelheid water toe te voeren dat de temperatuur van het gekoelde gas ligt tussen 900 en 1000 °C. Bij temperaturen in dit gebied zal de reactiesnelheid van de shift-reactie zodanig hoog zijn dat met verblijftijden van minder dan één seconde het nieuwe evenwicht zich
25 instelt. Bij een verdere toevoeging van water zal de temperatuur wel verder dalen, maar zal de shift-reactie niet veel verder meer doorzetten. Het gevolg is dat er een metastabiel evenwicht ontstaat: de shift-reactie bevindt zich in een soort bevroren evenwichtssituatie.

30 Zoals hiervoor reeds is vermeld, is de werkwijze volgens de uitvinding met name geschikt voor het afkoelen van verontreinigde gassen die verkregen zijn door vergassing of pyrolyse van afval of afgassen die worden verkregen uit een smeltstap, waarin het cokesachtige residu dat uit de pyrolyse of vergassing wordt verkregen onder
35 reducerende condities wordt gesmolten. De werkwijze volgens de uitvinding is met name geschikt voor het afkoelen van verontreinigd gas dat is verkregen door de partiële verbranding ofwel vergassing van biomassa, pyrolysecokes of afval met een hoog gehalte aan organisch

materiaal.

De uitvinding wordt verder geïllustreerd aan de hand van de volgende voorbeelden.

5 Voorbeeld 1

Een vergasser levert gas met een temperatuur van ongeveer 1450°C, dat de volgende gasvormige bestanddelen bevat:

	CO	:	48,2 mol%		zinkdamp	:	200 ppm
	CO ₂	:	11,8 mol%		H ₂ S	:	1400 ppm
10	H ₂	:	19,3 mol%		HCl	:	1000 ppm
	H ₂ O	:	15,7 mol%				
	N ₂	:	5,0 mol%				

Daarnaast bevat het gas nog 3,5 g/m³ vaste bestanddelen alsmede kleine hoeveelheden van andere gasvormige bestanddelen.

15 Aan dit gas wordt per mol gas 0,3 mol water van 25 °C toegevoegd (hetgeen op gewichtsbasis overeenkomt met 23 %). Hierdoor ontstaat een adiabatische evenwichtstemperatuur van 948 °C. De gassenstelling in deze evenwichtssituatie is als volgt:

	CO	:	27,0 mol%
20	CO ₂	:	19,2 mol%
	H ₂	:	25,0 mol%
	H ₂ O	:	25,0 mol%
	N ₂	:	3,8 mol%

Al de aanvankelijk aanwezige zinkdamp is bij de uiteindelijk bereikte evenwichtstemperatuur van 948 °C omgezet in zinksulfide.

25 Uit de bovenstaande samenstellingen blijkt dat het waterstofgehalte aanmerkelijk is toegenomen als gevolg van de toevoeging van water. De verbrandingswaarde van het verkregen gas (nadat het water eruit is gecondenseerd) bedraagt 51,4 Mcal/mol, 30 hetgeen een zeer goed bruikbare waarde is.

Voorbeeld 2

Hetzelfde gas als gebruikt in voorbeeld 1 wordt nu niet met water, maar met stoom van 150 °C gekoeld. Per mol gas wordt 0,35 mol 35 stoom toegevoegd. De eindtemperatuur bedraagt 928 °C. De samenstelling van het gas bij deze temperatuur is als volgt:

	CO	:	25,1 mol%
	CO ₂	:	19,3 mol%

H₂ : 24,9 mol%
H₂O : 27,0 mol%
N₂ : 3,7 mol%

Ook hier is al de aanvankelijk aanwezige zinkdamp bij de uiteindelijk bereikte evenwichtstemperatuur van 928 °C omgezet in zinksulfide.

Uit de bovenstaande samenstellingen blijkt tevens dat het waterstofgehalte is toegenomen als gevolg van de toevoeging van water.

Conclusies

1. Werkwijze voor het afkoelen van verontreinigd, koolmonoxide
omvattend gas, dat als verontreinigingen ten minste metaaldampen en
5 waterstofsulfide omvat en dat een temperatuur boven 1000 °C heeft, tot
een temperatuur onder 1000°C, door aan dit gas water in vloeibare
en/of gasvormige vorm toe te voeren onder zodanige omstandigheden dat
ten minste een deel van het in het gas aanwezige koolmonoxide met het
toegevoerde water kan reageren onder vorming van kooldioxide en
10 waterstof.

2. Werkwijze volgens conclusie 1, waarbij de hoeveelheid
toegevoerd water zodanig wordt gekozen dat de eindtemperatuur van het
gas tussen 700 en 1000 °C ligt, bij voorkeur tussen 900 en 1000 °C.

3. Werkwijze volgens conclusie 1 of 2, waarbij het
15 verontreinigde gas is verkregen door de vergassing van biomassa,
pyrolysecokes of afval met een hoog gehalte aan organisch materiaal.

SAMENWERKINGSVERDRAG (PCT)
 RAPPORT BETREFFENDE
 NIEUWHEIDSONDERZOEK VAN INTERNATIONAAL TYPE

IDENTIFIKATIE VAN DE NATIONALE AANVRAGE	Kenmerk van de aanvrager of van de gemachtigde N.O. 41317 EH
Nederlandse aanvraag nr. 1006379	Indieningsdatum 23 juni 1997
	Ingeroepen voorrangsdatum
Aanvrager (Naam) GIBROS PEC B.V.	
Datum van het verzoek voor een onderzoek van internationaal type --	Door de Instantie voor Internationaal Onderzoek (ISA) aan het verzoek voor een onderzoek van internationaal type toegekend nr. SN 29586 NL
I. CLASSIFICATIE VAN HET ONDERWERP (bij toepassing van verschillende classificaties, alle classificatiesymbolen opgeven)	
Volgens de internationale classificatie (IPC) Int. Cl. ⁶ : C 10 K 3/00, B 01 D 53/62	
II. ONDERZOCHE GEBIEDEN VAN DE TECHNIEK	
Onderzochte minimum documentatie	
Classificatiesysteem	Classificatiesymbolen
Int. Cl. ⁶	C 10 K, C 10 G, C 01 B, B 01 D
Onderzochte andere documentatie dan de minimum documentatie voor zover dergelijke documenten in de onderzochte gebieden zijn opgenomen	
III. <input type="checkbox"/> GEEN ONDERZOEK MOGELIJK VOOR BEPAALDE CONCLUSIES (opmerkingen op aanvullingsblad)	
IV. <input type="checkbox"/> GEBREK AAN EENHEID VAN UITVINDING (opmerkingen op aanvullingsblad)	

VERSLAG VAN HET NIEUWHEIDSONDERZOEK VAN
INTERNATIONAAL TYPE

Nummer van het verzoek om een nieuwheidsonderzoek

NL 1006379

A. CLASSIFICATIE VAN HET ONDERWERP
IPC 6 C10K3/00 B01D53/62

Volgens de Internationale Classificatie van octrooien (IPC) of zowel volgens de nationale classificatie als volgens de IPC.

B. ONDERZOCHE GEBIEDEN VAN DE TECHNIEK

Onderzochte minimum documentatie (classificatie gevolgd door classificatiesymbolen)
IPC 6 C10K C10G C01B B01D

Onderzochte andere documentatie dan de minimum documentatie, voor dergelijke documenten, voor zover dergelijke documenten in de onderzochte gebieden zijn opgenomen

Tijdens het internationaal nieuwheidsonderzoek geraadpleegde elektronische gegevensbestanden (naam van de gegevensbestanden en, waar uitvoerbaar, gebruikte trefwoorden)

C. VAN BELANG GEACHTE DOCUMENTEN

Categorie *	Geciteerde documenten, eventueel met aanduiding van speciaal van belang zijnde passages	Van belang voor conclusie nr.
A	EP 0 175 406 A (UNIV LEIDEN) 26 Maart 1986 zie conclusies 1-3 zie bladzijde 7, regel 17 - regel 29 ---	1,3
T	PASCAL ET AL: "Nouveau traité de chimie minérale (tome viii)" 1968, MASSON ET CIE., PARIS XP002056001 001467 zie bladzijde 595 - bladzijde 596 ---	1,2
A	US 4 704 137 A (RICHTER GEORGE N) 3 November 1987 ---	
A	GB 1 053 788 A (HEINRICH KOPPERS GMBH) 1 Januari 1967 -----	



Verdere documenten worden vermeld in het vervolg van vak C.



Leden van dezelfde octrooifamilie zijn vermeld in een bijlage

* Speciale categorieën van aangehaalde documenten

"A" document dat de algemene stand van de techniek weergeeft, maar niet beschouwd wordt als zijnde van bijzonder belang

"E" eerder document, maar gepubliceerd op de datum van indiening of daarna

"L" document dat het beroep op een recht van voorrang aan twijfel onderhevig maakt of dat aangehaald wordt om de publikatiedatum van een andere aanhaling vast te stellen of om een andere reden zoals aangegeven

"O" document dat betrekking heeft op een mondelinge uiteenzetting, een gebruik, een tentoonstelling of een ander middel

"P" document gepubliceerd voor de datum van indiening maar na de ingeroepen datum van voorrang

"T" later document, gepubliceerd na de datum van indiening of datum van voorrang en niet in strijd met de aanvraag, maar aangehaald ter verduidelijking van het principe of de theorie die aan de uitvinding ten grondslag ligt

"X" document van bijzonder belang; de uitvinding waarvoor uitsluitende rechten worden aangevraagd kan niet als nieuw worden beschouwd of kan niet worden beschouwd op inventiviteit te berusten

"Y" document van bijzonder belang; de uitvinding waarvoor uitsluitende rechten worden aangevraagd kan niet worden beschouwd als inventief wanneer het document beschouwd wordt in combinatie met één of meerdere soortgelijke documenten, en deze combinatie voor een deskundige voor de hand ligt

"&" document dat deel uitmaakt van dezelfde octrooifamilie

Datum waarop het nieuwheidsonderzoek van internationaal type werd voltooid

17 Februari 1998

Verzenddatum van het rapport van het nieuwheidsonderzoek van internationaal type

Naam en adres van de instantie

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

De bevoegde ambtenaar

De Herdt, 0

VERSLAG VAN HET NIEUWHEIDSONDERZOEK VAN

INTERNATIONAAL TYPE

Informatie over leden van dezelfde octroofamilie

Nummer van het verzoek om een nieuwheidsonderzoek

NL 1006379

In het rapport genoemd octrooigeschrift	Datum van publicatie	Overeenkomend(e) geschrift(en)	Datum van publicatie
EP 0175406 A	26-03-86	NL 8402641 A US 4851600 A	17-03-86 25-07-89

US 4704137 A	03-11-87	DE 3784692 A EP 0278063 A	15-04-93 17-08-88

GB 1053788 A		BE 663382 A DE 1567613 A FR 1430782 A NL 6506629 A	01-09-65 02-07-70 08-06-66 29-11-65
