

19



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



11 Veröffentlichungsnummer: **0 515 950 A1**

12

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

21 Anmeldenummer: **92108407.5**

51 Int. Cl.⁵: **C01B 3/36**

22 Anmeldetag: **19.05.92**

30 Priorität: **27.05.91 DE 4117266**

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:
02.12.92 Patentblatt 92/49

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

71 Anmelder: **HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT**
Postfach 80 03 20
W-6230 Frankfurt am Main 80(DE)

72 Erfinder: **Müller, Thomas**
Marderweg 2
W-4220 Dinslaken(DE)
Erfinder: **Leder, Herbert**
Burgstrasse 19
W-4200 Oberhausen(DE)
Erfinder: **Schneller, Peter, Dr. Dipl.-Ing.**
Franzstrasse 8
W-4200 Oberhausen(DE)
Erfinder: **Poloszyk, Klaus**
Overbergstrasse 25
W-4270 Dorsten(DE)
Erfinder: **Höfs, Wolfgang**
An der Schlenke 7
W-4200 Oberhausen(DE)
Erfinder: **Brunke, Wolfgang**
Am Freitagshof 26a
W-4250 Bottrop(DE)

54 **Herstellung von Synthesegas aus aschereichen Kohlenwasserstoffen.**

57 Durch partielle Oxidation (1) aschereicher Kohlenwasserstoffe unter Bildung von etwa 0,1 bis etwa 0,3 Gew.-% Ruß (bezogen auf den als Kohlenwasserstoffe eingesetzten Kohlenstoff) erzeugtes Synthesegas wird zunächst in einem Strahlungskühler (2), darauf in einem Konvektionskühler (3) abgekühlt. Anschließend wäscht man das Rohgas in einem Naßabscheider (6) und führt das Waschwasser nach Filtration (10), gegebenenfalls zusammen mit der Wasserphase des Strahlungskühlers (2), in die Vergasungsanlage zurück. Das aus dem mit Wasserdampf gesättigten Rohgas abgeschiedene Wasser enthält Metalle und Metallverbindungen nur noch in Spuren und kann unmittelbar einer Wasseraufbereitung zugeführt werden.

EP 0 515 950 A1

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Gewinnung von Synthesegas aus Kohlenwasserstoffen, insbesondere aus aschereichem Schweröl.

Die Umwandlung von Erdöl bzw. Erdölfraktionen in Synthesegas, d.h. einem Gemisch aus Wasserstoff und Kohlenmonoxid kann nach verschiedenen Verfahren erfolgen, die sich u.a. durch die Art der Einsatzstoffe und der Oxidationsmittel und durch die Reaktionsbedingungen unterscheiden. Besonders weite Anwendung hat zur Synthesegas-erzeugung die partielle Verbrennung von Erdöl unter erhöhtem Druck gefunden. Sie wird hauptsächlich nach zwei Prozessen ausgeübt, die von der Texaco Comp. zusammen mit der Hydrocarbon Res. Inc. bzw. von der Shell Comp. entwickelt wurden. Bei beiden Verfahren entsteht unter üblichen Betriebsbedingungen, d.h. bei 1100 bis 1500 °C und 1 bis 4 MPa in einer Menge von etwa 1 bis 3 Gew.-% (bezogen auf den Öleinsatz) als Nebenprodukt Ruß, der aus dem Gas mit Wasser ausgewaschen wird. Rußrestgehalte in der Größenordnung von 1 bis 3 Gew.-% vorzugsweise 1,5 bis 2 % sind unter den heute üblichen Bedingungen für eine gute Gasausbeute und den Transport der flüssigen Aschekomponenten, insbesondere durch Wärmetauscher notwendig. Denn der Ruß umhüllt die Asche und wirkt dadurch ihrer Ablagerung an den Wandungen von Anlageteilen entgegen.

Das rußhaltige Waschwasser kann einer konventionellen Wasseraufbereitungsanlage, die unabhängig vom Vergasungsverfahren arbeitet, zugeführt werden. Häufiger befreit man es in einer, in das Vergasungsverfahren integrierten Anlage von Ruß. Nach einem bewährten Verfahren trennt man den Ruß mit Leichtöl aus der Wasser-Ruß-Suspension ab, vermischt den Leichtöl-Ruß-Brei mit Schweröl und zieht das Leichtöl in einem Ölstripper als Kopfprodukt ab. Das aus Ruß und Schweröl bestehende Bodenprodukt kehrt entweder in den Reaktor zurück oder wird extern verbrannt.

Das Waschwasser wird überwiegend in die Waschstufe rezirkuliert. Ein geringer Anteil, er geht auf den, dem Vergasungsreaktor als Reaktionskomponente zugeführten Dampf zurück, wird als sogenanntes Grauwasser in das Abwasser geleitet.

Schwere Heizöle, wie sie im Texaco- bzw. Shell-Verfahren eingesetzt werden, enthalten in der Regel als wesentliche Aschbestandteile Nickel und Vanadium. Sie werden beim Vergasungsvorgang, sieht man von geringen Mengen ab, die im Vergasungsreaktor verbleiben, mit dem Rohgasstrom ausgetragen und durch Wasserwäsche zusammen mit dem Ruß vom Gas getrennt.

Ein großer Teil der Vanadium-/Nickel-Komponenten befindet sich daher im Prozeßwasser, d.h. im Waschwasser und im Grauwasser, und wird somit in das Abwasser geleitet. Der Rest lagert

sich auch im Reaktor, in Abscheidern für die flüssige Schlacke oder anderen Teilen der Anlage ab.

Die bekannten Arbeitsweisen sind im Hinblick auf einen zuverlässigen und die Umwelt schonenden Betrieb der Vergasungsanlage nicht frei von Mängeln.

Die Rezirkulation des aus der Wasserphase extrahierten Rußes in den Vergasungsreaktor hat zur Folge, daß auch die im Ruß enthaltenen Metalle in den Reaktor zurückgelangen. Sie führen nicht nur dort zu störenden Ablagerungen, sondern vor allem auch in den Wärmerückgewinnungsanlagen, die in der Regel als Rauchrohrkessel ausgestaltet sind. Diese verstopfen im Laufe der Zeit, so daß kostspielige Reinigungsoperationen, verbunden mit Stillständen der Anlage, erforderlich werden. Bei zu niedrigem Ruß-/Asche-Verhältnis werden auch Ascheablagerungen an den thermisch hoch beanspruchten Einläufen in die Konvektionskessel beobachtet. Sie verursachen dort erhöhte Turbulenz mit sehr starker Wandüberhitzung und führen so zur Zerstörung der Einläufe.

Bei Einleitung des rußhaltigen Abwassers in konventionelle, z.B. biologische Aufbereitungsanlagen, die eine Rückführung der Metalle zum Reaktor vermeidet, werden nicht mehr tolerierbare Mengen der besonders umweltschädlichen Metalle Nickel und Vanadium in offene Systeme abgeben. Schließlich ist auch die Lagerung der Verbrennungsgasche aus den Klärschlämmen solcher Anlagen wegen der guten Extrahierbarkeit von Vanadiumpentoxid auf Spezialdeponien erforderlich und daher mit hohen Kosten belastet.

Die aufgezeigten Mängel wiegen besonders schwer, weil damit zu rechnen ist, daß sich in Zukunft als Folge der fortschreitenden Aufarbeitung des Erdöls zu Benzin, Diesel oder Naphtha oder die Verwendung von Bitumen, das von Natur aus höhere Schwermetallanteile enthält, die Situation verschärfen wird.

Es bestand daher die Aufgabe, bei der Vergasung von aschereichem Schweröl sicherzustellen, daß die in den Vergasungsprodukten als Verbindungen enthaltenen Metalle, Nickel und Vanadium vollständig und möglichst hochkonzentriert abgeschieden werden. Insbesondere sollen die die Vergasungsanlage verlassenden Abwässer frei von Metallen sein.

Die Erfindung löst diese Aufgabe mit Hilfe eines Verfahrens zur Herstellung von Synthesegas durch partielle Oxidation aschereicher Kohlenwasserstoffe unter Bildung von Ruß als Nebenprodukt. Es ist dadurch gekennzeichnet, daß man die Kohlenwasserstoffe unter Bedingungen oxidiert, die zur Bildung von etwa 0,1 bis etwa 0,3 Gew.-% Ruß, bezogen auf den als Kohlenwasserstoffe eingesetzten Kohlenstoff, führen, das Rohgas zunächst in einem Strahlungskühler, darauf in einem Konvek-

tionskühler abkühlt, anschließend in einem Naßabscheider mit Wasser wäscht, das anfallende, insbesondere Ruß suspendiert sowie feste und gasförmige Stoffe gelöst enthaltende Waschwasser gegebenenfalls nach Vereinigung mit der Wasserphase des Strahlungskühlers filtriert und in die Vergasungsanlage zurückführt, das mit Wasserdampf gesättigte Rohgas in einem Wärmeaustauschsystem abkühlt und das abgeschiedene Wasser, soweit es zur Aufrechterhaltung des Wasserstandes in der Anlage nicht ebenfalls zurückgeführt wird, in eine Abwasseraufbereitungsanlage leitet.

Das erfindungsgemäße Verfahren geht von aschereichen Kohlenwasserstoffen als Rohstoff für die Synthesegaserzeugung aus. Vorzugsweise setzt man Schweröle ein, d.h. Gemische flüssiger Kohlenwasserstoffe, die bei der Destillation von Erdöl als hochsiedende Fraktionen anfallen. Schweröle enthalten als aschebildende Bestandteile insbesondere Verbindungen des Vanadiums und Nickels und daneben des Eisens, Chroms und Molybdäns in Mengen von etwa 1 bis 2500 ppm Metall.

Die partielle Oxidation der Kohlenwasserstoffe bzw. Kohlenwasserstoffgemische erfolgt nach den eingangs beschriebenen Verfahren des Standes der Technik. Ein wesentliches Merkmal des neuen Prozesses ist es, die Oxidation so zu lenken, daß nur geringe Mengen, nämlich zwischen 0,1 und maximal 0,3 Gew.-% Ruß, bezogen auf den in Form von Kohlenwasserstoffen eingesetzten Kohlenstoff, gebildet wird. Die Höhe des Rußanteils im Reaktionsprodukt wird in bekannter Weise über die zugeführte Sauerstoffmenge eingestellt, überdies kann sich der Einsatz eines speziell gestalteten Brenners empfehlen (vgl. z.B. EP-BI-0 095 103).

Das den Vergasungsreaktor mit einer Temperatur von 1300 bis 1500 °C verlassende Rohgas enthält neben geringen Mengen Ruß Metalle und Metallverbindungen in flüssiger Form. Erfindungsgemäß wird es zunächst in einem Strahlungskühler auf Temperaturen vorgekühlt, bei denen die metallischen Verunreinigungen ohne wesentlichen Kontakt mit der Kühlerwandung erstarren, d.h. auf Temperaturen von 500 bis 1000 °C. Die festen Partikel setzen sich zum Teil im Wassersumpf des Strahlungskühlers ab und werden von dort ausgelesen. Die bei der Vergasung von Schweröl bisher nicht übliche Vorkühlung des Rohgases in einem Strahlungskühler hat den Vorteil, daß sich die unter den vorherrschenden Temperaturbedingungen flüssigen oder plastischen Verunreinigungen nicht auf den Wärmeaustauschflächen der empfindlichen Konvektionskühler ablagern, ein Vorgang, der Verstopfungen und wie bereits erwähnt, in Verbindung mit erhöhter Turbulenz auch Wandüberhitzungen und Wandzerstörungen an den Einläufen der üblicherweise verwendeten Konvektionskühler auslösen kann.

Zur weiteren Abkühlung auf 250 bis 300 °C, vorzugsweise 260 bis 280 °C leitet man das noch restliche Anteile feiner Metallpartikel und Rußteilchen enthaltende Rohgas in einen Konvektionskühler. Weil die vom Gas mitgeführten Verunreinigungen bereits erstarrt sind, beeinträchtigen sie die Wirksamkeit des Konvektionskühlers durch Verlegung der Strömungswege und Ablagerungen auf den Austauschflächen nicht.

Die nahezu restlose Abscheidung der Feststoffe erfolgt durch Waschen des Gases mit Wasser. Dieser Teilschritt des Verfahrens kann in bekannter Weise mit Hilfe von Naßabscheidern des Standes der Technik durchgeführt werden. Besonders bewährt haben sich mit Wasser berieselte Füllkörpertürme, die gegebenenfalls auch in Verbindung mit Venturiwäschern angewandt werden können. Es ist notwendig, das frische Waschwasser vorzuwärmen, vorteilhaft durch Wärmeaustausch mit beladene Waschwasser. Zweckmäßig sind die Füllkörpertürme am Kopf mit einem wirksamen Tropfenabscheider versehen.

Im Anschluß an die Gaswäsche sind zwei Stoffströme getrennt weiterzubehandeln: die mit Feststoffen beladene Wasserphase (Waschwasser) und die feststofffreie stark wasserdampfhaltige Gasphase.

Das beladene Waschwasser, das der Waschanlage, wie bereits gesagt, durch Wärmeaustausch vorerhitzt zugeführt werden kann, ist durch die vom Rohgas übertragene Wärme, nämlich die fühlbare Wärme und den Wärmeinhalt des teilweise kondensierenden Wasserdampfes, stark erhitzt. Es wird daher zweckmäßig aus dem Sumpf der Waschanlage über einen oder mehrere Wärmeaustauscher geleitet und, vorzugsweise nach Vereinigung mit dem Sumpfwasser des Strahlungskühlers, sowie gegebenenfalls nach Zwischenlagerung einer Filtriervorrichtung zugeführt. Hier erfolgt die Trennung von Feststoff- und Wasserphase. Der Feststoff, er enthält Ruß und in hohem Anteil Metall bzw. Metallverbindungen, kann nach bekannten metallurgischen Verfahren zur Gewinnung der Metalle weiterverarbeitet werden.

Die Wasserphase ist nahezu frei von suspendierten Feststoffen. Sie enthält aber noch bis zu 2 mg Metallverbindungen je Liter gelöst, eine Menge, die im allgemeinen für die Weiterbehandlung des Abwassers in Aufbereitungsanlagen nicht toleriert wird. Erfindungsgemäß führt man daher diesen, im Gesamtprozeß anfallenden Wasseranteil, zur Reinigung des Rohgases zurück. Die Hauptmenge wird dem Naßabscheider zugeleitet, ein geringerer Anteil wird zur Aufrechterhaltung des Wasserstandes im Strahlungskühler verwendet.

Das feststofffreie Gas aus der Wasserwäsche ist mit Wasserdampf gesättigt. Es wird zur Gewinnung der Nutzwärme ein- oder mehrstufig abge-

kühlt. Dabei fällt im Rahmen des Gesamtprozesses ein zweiter Wasseranteil an, der Metalle und Metallverbindungen in Mengen $<0,1$ mg/l, also in einer Konzentration, die weit unterhalb der vom Gesetzgeber geduldeten Maximalkonzentration liegt, enthält. Dieses Abwasser kann daher unmittelbar einer Wasseraufbereitung zugeführt werden, um flüchtige Verbindungen abzutrennen. Hierzu gehören Schwefelwasserstoff, Cyanwasserstoff und Ammoniak, die in gebundener oder freier Form vorliegen können. Nach einem bevorzugten Verfahren entfernt man die Verunreinigungen durch Strippen der wäßrigen Lösung mit einem inerten gasförmigen Medium bei erhöhter Temperatur. Es hat sich bewährt, den pH-Wert der Lösung, zweckmäßig unmittelbar nach ihrer Entstehung, auf einen Wert von etwa 3 oder weniger einzustellen und zunächst in einer ersten Abtreibekolonne Schwefelwasserstoff und Cyanwasserstoff abzutrennen, darauf den pH-Wert auf etwa 10 oder mehr zu erhöhen und in einer zweiten Abtreibekolonne Ammoniak zu entfernen. Als inerte gasförmige Medien finden vorzugsweise Luft und insbesondere Dampf Anwendung.

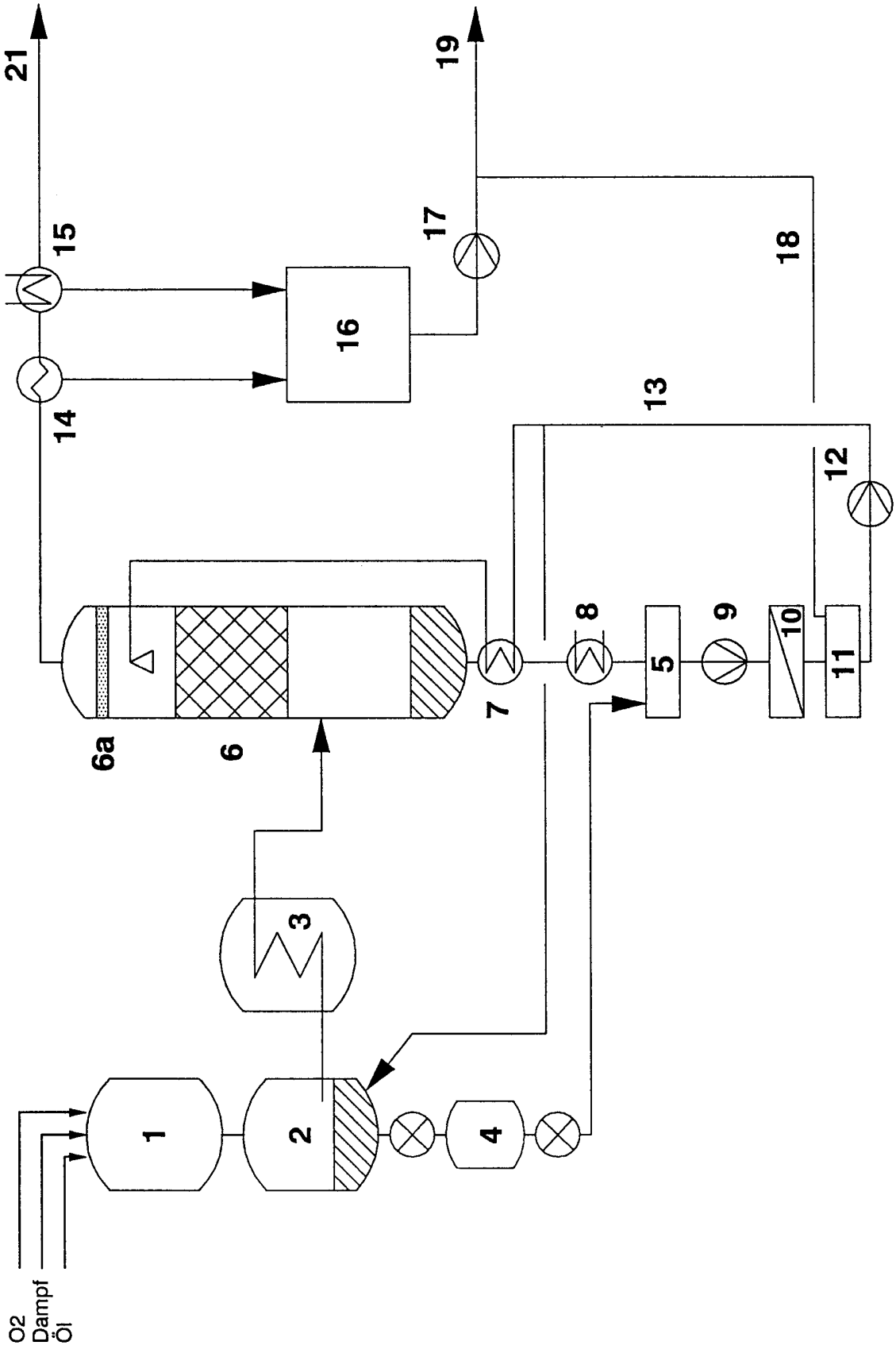
Im folgenden wird eine Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens, sie ist in der beigefügten Abbildung dargestellt, näher erläutert.

In einem Reaktor 1 wird Schweröl mit Wasserdampf und Sauerstoff zu rohem Synthesegas (Rohgas) umgesetzt, das nach Vorkühlung in einem Strahlungskühler 2 in einen Konvektionskühler 3 geleitet wird. Im Strahlungskühler 2 abgeschiedene Feststoffe werden, in Wasser suspendiert, über eine Schleuse 4 aus dem Kühler ausgetragen und in einen Tank 5 überführt. Das noch Feststoffpartikel enthaltende Rohgas wird in einem Naßabscheider 6, im vorliegenden Fall einem mit Füllkörpern versehenen Rieselturm, der mit einem Tropfenfänger 6a ausgestattet ist, gewaschen. Das Feststoff suspendiert enthaltende Waschwasser wird vom Sumpf des Rieselturms über einen Wärmeaustauscher 7 und einen Kühler 8 in den Tank 5 geleitet. Von dort gelangt es mittels einer Pumpe 9 auf eine Filtriervorrichtung 10. Das Filtrat, die von Feststoffen befreite wäßrige Phase, wird in einem Tank 11 gesammelt und mit Hilfe einer Pumpe 12 über eine Leitung 13 und den Wärmeaustauscher 7 vorzugsweise in den Naßabscheider 6, zum geringeren Teil zur Aufrechterhaltung des Wasserstandes in den Strahlungskühler 2 zurückgeführt. Das den Naßabscheider 6 verlassende Gas gelangt nach Abkühlen in einen Wärmeaustauscher 14 und einen Kühler 15 zum Verbraucher. Das aus dem Gas kondensierte Wasser wird in einem Tank 16 zwischengelagert. Von dort wird eine geringe Menge mit Hilfe einer Pumpe 17 über eine Leitung 18 und den Tank 11, soweit zur Aufrechterhaltung des Wasserstandes in der Anlage benötigt, in den Prozeß zurückgeführt, der überwiegende Anteil über eine

Leitung 19 in eine nachgeschaltete Wasseraufbereitung geleitet.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Synthesegas durch partielle Oxidation aschereicher Kohlenwasserstoffe unter Bildung von Ruß als Nebenprodukt, dadurch gekennzeichnet, daß man die Kohlenwasserstoffe unter Bedingungen oxidiert, die zur Bildung von etwa 0,1 bis etwa 0,3 Gew.% Ruß, bezogen auf den als Kohlenwasserstoffe eingesetzten Kohlenstoff, führen, das Rohgas zunächst in einem Strahlungskühler, darauf in einem Konvektionskühler abkühlt, anschließend in einem Naßabscheider mit Wasser wäscht, das anfallende, insbesondere Ruß suspendiert sowie feste und gasförmige Stoffe gelöst enthaltende Waschwasser gegebenenfalls nach Vereinigung mit der Wasserphase des Strahlungskühlers filtriert und in die Vergasungsanlage zurückführt, das mit Wasserdampf gesättigte Rohgas in einem Wärmeaustauschsystem abkühlt und das abgeschiedene Wasser, soweit es zur Aufrechterhaltung des Wasserstandes in der Anlage nicht ebenfalls zurückgeführt wird, in eine Wasseraufbereitungsanlage leitet.
2. Verfahren nach Anspruch 1 dadurch gekennzeichnet, daß das Rohgas im Strahlungskühler auf 500 bis 1000 °C abgekühlt wird.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2 dadurch gekennzeichnet, daß das Rohgas im Konvektionskühler auf 250 bis 300 °C, vorzugsweise 260 bis 280 °C abgekühlt wird.
4. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3 dadurch gekennzeichnet, daß das Rohgas in mit Wasser berieselten Füllkörperkolonnen gewaschen wird.
5. Verfahren nach Anspruch 4 dadurch gekennzeichnet, daß die Wäsche mit vorgewärmten Wasser erfolgt.
6. Verfahren nach Anspruch 5 dadurch gekennzeichnet, daß das frische Waschwasser durch Wärmeaustausch mit beladenem Waschwasser vorgewärmt wird.
7. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6 dadurch gekennzeichnet, daß das feststofffreie, mit Wasserdampf gesättigte Rohgas in mehreren Stufen unter Wärmerückgewinnung abgekühlt wird.





EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.5)
A	US-A-4 889 657 (F.C. JAHNKE) * Spalte 3, Zeile 44 - Spalte 4, Zeile 35 * * Ansprüche 1,7,12 * ---	1-4	C01B3/36
A	FR-A-2 505 808 (RUHRCHEMIE AKTIENGESELLSCHAFT) * Seite 3, Zeile 4 - Zeile 15 * * Seite 4, Zeile 33 - Seite 5, Zeile 28 * * Anspruch 1 *	1	
A	DE-A-2 718 404 (METALLGESELLSCHAFT AG) * Ansprüche 1,2 * * Seite 4, Absatz 1 - Seite 5, Absatz 2 * ---	1,4,5	
A	DE-A-1 812 122 (TEXACO DEVELOPMENR CORPORATION) * Seite 2, Absatz 2 - Absatz 3 * * Seite 4, Absatz 4 - Seite 6, Absatz 1 * * Seite 12, Absatz 1 * * Ansprüche 1,5 * -----	1-5	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.5)
			C01B C09C
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 04 SEPTEMBER 1992	Prüfer VAN DER POEL W.
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur			