



On-Site-Versorgung von Erdöl- raffinerien mit technischen Gasen

On-site Gas Supply for Oil Refineries

D. Schweer, G. Scholz, M. Heisel

Auszug aus/ Published in:
Praktiker 118, Heft 3
März 2002

ABSTRACT

The "clean fuels" programs in the EU and the US plus shifting market trends, as growing demand for diesel and kerosene as compared to gasoline require flexibility from refinery operations. Industrial gases can contribute to fulfill these requirements. The on-site supply of gases by gas companies helps the refiner to receive the gases necessary as a utility for which he needs neither his own personnel nor major investment. That allows him to concentrate on his core business. Long-term gas contracts enable predictability of future cash flows and attenuate the impact of economic down-turns. All these features improve the refineries' profitability. Operation of gas plants is the core business of gas companies and therefore they can produce as cheap and reliably as state-of-the-art allows. This is especially true if the gas company can do both engineering and operation of the gas plant which allows optimizing to the specific needs of the refinery. When using on-site gas supply a refiner can make this expertise work for him. The paper describes the on-site gas supply concept and which type of gas plant is typically applicable for specific requirements regarding gas amount, fluctuations, purity, and pressure.

1 EINLEITUNG

Raffinerien dienen primär der Aufarbeitung von Rohöl zu Kraft- und Brennstoffen. Die enorme Zunahme des Straßen- und Flugverkehrs hat zu einer erheblichen Umweltbelastung geführt. Deshalb wurden immer schärfere Vorschriften in bezug auf die Umweltverträglichkeit der Kraft- und Brennstoffe erlassen. So läuft innerhalb der EU das sogenannte »Auto/Oil-Programm«, das fordert, dass ab dem Jahr 2000 die Schadstoffgehalte in Benzin und Diesel erheblich gesenkt werden müssen, insbesondere die Gehalte an Schwefel und an Aromaten. Für die Umsetzung dieser Komponenten sind erhebliche Mengen an Wasserstoff erforderlich. Die in Folge der höheren Entschwefelung fehlende Kapazität in der Clausanlage kann man durch O₂-Einsatz ausgleichen. Neben diesen gesetzlichen Auflagen zum Umweltschutz müssen die Raffinerien auf langfristige Markttendenzen reagieren und die Produktpalette verschieben, wozu ebenfalls der Einsatz technischer Gase erforderlich wird. Dazu einige Beispiele:

- Der zunehmende Anteil von Dieselfahrzeugen in der EU bedeutet mehr Verbrauch von Diesel im Vergleich zum Benzin (siehe auch [1])
- Der wachsende Flugverkehr fordert

mehr Kerosin und

- Schweres Heizöl mit hohem Schwefelgehalt ist immer schwieriger abzusetzen (s. [7]), so dass die Raffinerien die Aufarbeitung in höherwertige Produkte anstreben müssen.

Zur Erzeugung von mehr Diesel und Kerosin kann man im FCC schwerere Rückstände zusätzlich zum bisherigen Feed verarbeiten. Das verringert zugleich die Menge an schwerem Heizöl, für das der Markt fehlt. Dann allerdings fehlt meist für die Regenerierung des FCC-Katalysators die Kapazität. O₂-Einsatz kann auch hier den Engpass mit nur geringen Investitionen beseitigen. Dass die Maßnahme wirtschaftlich ist, beweist die wachsende Zahl von Raffinerien, die diese Methode anwendet.

Die Beispiele zeigen, dass der Einsatz technischer Gase Möglichkeiten bietet, die neuen Anforderungen an Raffinerien zu erfüllen. Erforderlich ist hierfür die zuverlässige Bereitstellung größerer Mengen an technischen Gasen aus Anlagen, die in der Nähe der Verbraucher stehen, sogenannten On-site-Anlagen.

2 ON-SITE-VERSORGUNG

Bei einer On-site-Versorgung mit technischen Gasen übernimmt der Gasversorger die Investition für die Anlage und betreibt sie auf eigenes Risiko. Der Kunde stellt in der Regel die erforderlichen Betriebsmittel bei. Der Raffineriebetreiber erhält die benötigten Gase angeliefert und muss sich um den Betrieb der Gasgewinnungsanlage nicht weiter kümmern. Allerdings sind die Investitionen für den Gasversorger relativ hoch und folglich orientiert sich die Vertragslaufzeit mit der Raffinerie an der technischen Lebensdauer der Gasanlagen. Meist sind das 15 Jahre. Bei kleineren standardisierten Containeranlagen (vor allem bei Stickstoffversorgungen) kann die Vertragslaufzeit auch kürzer sein, da hier eine Weiterverwendung bei einem anderen Kunden nach Ablauf des Vertrages leichter möglich ist. Die Vorteile dieses Versorgungskonzeptes für den Kunden sind günstige, fest zu kalkulierende Gasekosten, keine eigenen Investitionen außerhalb seines Kerngeschäftes, keine Personalkosten, Wegfall des Betriebsrisikos und eine hohe Versorgungssicherheit, da der Gaslieferant auf den Betrieb solcher Anlagen spezialisiert ist.

Da in der Regel Stickstoff und Sauerstoff nicht in flüssiger Form benötigt werden, entfällt bei On-site-Anlagen zu deren Herstellung die teure Verflüssigungsenergie. Auch der Wegfall der LKW-Anlieferungen reduziert die Kosten und ist zudem umweltfreundlich. Das macht On-site-Anlagen zu einer wirtschaftlich attraktiven Variante der Gasversorgung. Wasserstoff wird in der Regel in Raffinerien ohnehin nur in gasförmigem Zustand verwendet.

Seit den achtziger Jahren, als sich das Konzept der On-Site-Versorgung mit technischen Gasen zu verbreiten begann, hat

es sich in den Industrieländern durchgesetzt und die herkömmlichen „Kaufanlagen“ in vielen Bereichen weitgehend verdrängt. Bei günstigen Rahmenbedingungen konnten bei Umstellung auf On-site-Versorgung die Gasekosten um 2-stellige Prozentzahlen reduziert werden. Um den wirtschaftlich optimalen Nutzen zu haben, müssen die On-site-Anlagen richtig ausgewählt werden. Im folgenden werden für die technisch wichtigsten Gase H₂, N₂ und O₂ die verschiedenen Anlagenarten mit ihren jeweiligen wirtschaftlich sinnvollen Lastbereichen und den typisch damit produzierten Gasmengen diskutiert.

3 ON-SITE-VERSORGUNG MIT WASSERSTOFF

Der H₂-Bedarf von Raffinerien steigt bei schärferer Entschwefelung stark an, weil zunehmend neben S-Verbindungen auch andere Stoffe hydriert werden, insbesondere Stickstoffverbindungen. Ein typisches Beispiel für den Anstieg des H₂-Bedarfs zeigt Tabelle 1 (nach [6]). Man erkennt, dass große H₂-Mengen gebraucht werden, die durch On-site-Versorgungen wirtschaftlich bereitgestellt werden können (vgl. Tabelle 2).

Bei so großen Verbrauchern ist es wirtschaftlich sinnvoll, den Wasserstoff vor Ort mit dem Steam-Reforming-Verfahren zu erzeugen. Prinzipiell wäre auch eine Erzeugung durch eine Partial-Oxidation-Anlage z.B. nach dem Texaco-Verfahren denkbar. Praktisch durchgeführt wurde das jedoch nur in einigen wenigen Fällen, in denen entweder Rückstände aufgearbeitet werden müssen oder ein Synthesegas erzeugt werden soll, z.B. wenn eine Methanolproduktion beliefert wird. Deshalb kann man hier die Beschreibung auf das Steam-Reforming beschränken.

3.1 Steam-Reforming

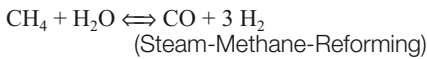
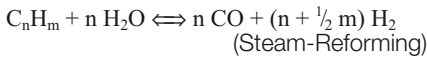
Abb 1. zeigt ein Blockfließbild des Prozesses. Als Einsatzstoffe kommen Erdgas, Naphtha, LPG sowie Raffineriegase in Frage (Feed und Fuel).

3.2 Verfahrensbeschreibung

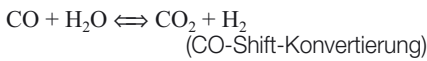
Das Feed-Gas, Kohlenwasserstoffe zwischen Erdgas (Methan) und Naphtha, sowie evtl. Raffineriegase, das nur mit Heizwert innerhalb der Raffinerie bewertet wird, wird dabei mit einer geringen Menge an Kreislaufwasserstoff über eine Entschwefelungseinheit geleitet. Diese Einheit besteht aus einer Hydrierung und einem Zinkoxidbett für die eigentliche Entschwefelung. Die Hydrierung dient dazu, ungesättigte Kohlenwasserstoffe, die zum Cracken neigen, zu Alkanen zu hydrieren. Parallel dazu werden Schwefelverbindungen zu H₂S umgesetzt. Die Schwefelverbindungen werden am Zinkoxidbett abgefangen. Das entschwefelte Feedgas wird im Gegenstrom durch die heißen Abgase bzw. heißen Produkte vorgewärmt und mit Dampf gemischt. Im Steam-Reformer wird das Gas-Dampfgemisch zu Wasserstoff und

*Dr. D. Schweer, G. Scholz, Dr. M. Heisel, Linde AG, Gas und Engineering, Geschäftsbereich Linde Gas, Höllriegelskreuth (E-mail: michael.heisel@de.linde-gas.com)

Kohlenoxiden gespalten. Die Hauptreaktionen dabei sind:



Die Reformier-Reaktionen sind endotherm. Um die Reaktionswärme in das System zu bringen, wird eine Vielzahl von Reformierrohren, in denen die eigentliche Reaktion stattfindet, von außen durch Brenner beheizt. Die Reaktion wird durch Nickel katalysiert und findet bei ca. 800 °C statt. Das heiße Gas aus dem Reaktor wird gegen Feedgas gekühlt und dann der CO-Shift-Konvertierung zugeführt. Dort wird das CO mit Wasserdampf zu CO₂ und weiteren Wasserstoff umgesetzt:



Nach weiterer Abkühlung und Abscheidung des Prozesskondensates wird der Rohwasserstoff in einer Druckwechseladsorption (PSA in Abb. 1, von Pressure Swing Adsorption) gereinigt. Hierbei strömt das Gasgemisch über verschiedene Adsorbentien, an denen alle Bestandteile bis auf Wasserstoff zurückgehalten werden. Nach einiger Zeit ist das Adsorbens beladen und muss regeneriert werden. Aus diesem Grund wird der Gasstrom dann auf einen weiteren Adsorber umgeleitet und dort gereinigt. Der beladene Adsorber wird im Druck reduziert, wobei sich einige der Verunreinigungen bereits vom Adsorbens lösen. Anschließend wird der Behälter mit frischem Wasserstoff gespült, so dass wieder unbeladenes Adsorbens vorliegt und schließlich wird der Druck für eine weitere Adsorption mit frischem Wasserstoff aufgebaut, bevor der Behälter dann wieder mit dem Gasgemisch aus der CO-Konvertierung beaufschlagt wird. Dieser Zyklus wird ständig wiederholt.

Das beim Spülen der Behälter entstehende Restgas enthält die Verunreinigungen und wird in einem Behälter gesammelt, der zur Vereinheitlichung von Druck und Zusammensetzung dient. Dieses Purgegas wird dann im Reformer mit zusätzlichem Brenngas unterfeuert.

Der für den Reformier-Prozess und in der CO-Shift notwendige Dampf wird durch die bei der Verbrennung freiwerdende Abwärme erzeugt. Dabei kann auch noch Exportdampf abgegeben werden. Die zur Verbrennung notwendige Luft wird im Rauchgaskanal vorgewärmt, umso den Wirkungsgrad zu erhöhen. Abb. 2 zeigt den Steam-Reformer in Leuna, eine Anlage zur Produktion von 35.000 Nm³/h Wasserstoff auf Basis Erdgas, der über ein Rohrleitungsnetz eine Raffinerie sowie ca. 20 Kunden aus dem Bereich der Chemie und Petrochemie mit Wasserstoff versorgt. Zur Herstellung von Wasserstoff in Raffinerie

Tabelle 1 Wasserstoffbedarf in Abhängigkeit vom Entschwefelungsgrad

Entschwefelungsgrad	90 %	98 %	99 %
H ₂ -Zugabe in Gew.-% vom Feed	0,51	0,74	0,94
H ₂ - Bedarf für Raffinerie mit Rohöldurchsatz 9 Mio. t/a*	ca. 60.000 Nm ³ /h	ca. 87.000 Nm ³ /h	ca. 110.000 Nm ³ /h

* Beispiel einer US Raffinerie nach /6/. Für andere Raffinerien und andere Rohöle gelten andere Zahlen, wobei jedoch die Größenordnung des Verbrauchs bleibt.

rien ist auch die Reinigung von bereits im Raffineriesystem vorhandenen wasserstoffreichen Gasen nutzbar. Eine Reinigung lediglich bereits vorhandener wasserstoffhaltiger Gase ist zumeist mit geringeren Investitionen verbunden als die Herstellung von Wasserstoff über die Synthesegaserzeugung im Steam-Reformer. Oft sind für die Aufreinigung von Raffineriegasen Druckwechseladsorptionsverfahren ausreichend.

4 ON-SITE-VERSORGUNG MIT STICKSTOFF

Das Verdrängen von Luftsauerstoff und brennbaren Gasen mit inerten Gasen ist ein bewährtes Verfahren zum vorbeugenden Oxidations-, Brand- und Explosionsschutz. In Raffinerien häufig anzutreffen sind

- Überdruckhaltung,
- permanentes Spülen,
- kontrollierte Inertgasdosierung mit Stickstoff. Besonders häufig ist der Einsatz bei Lagertanks von Flüssigkeiten, die mit Inertgas überschichtet werden, um

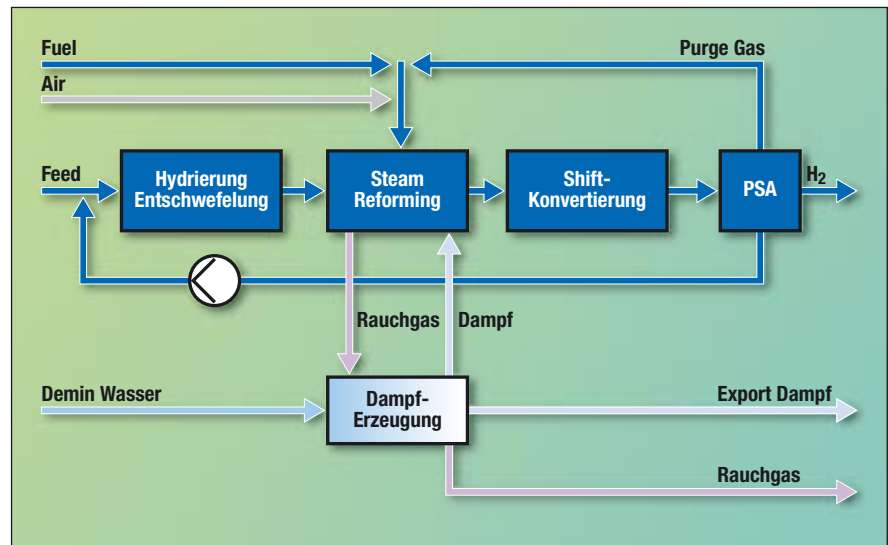


Abb. 1 Blockbild des Steam-Reforming Prozesses

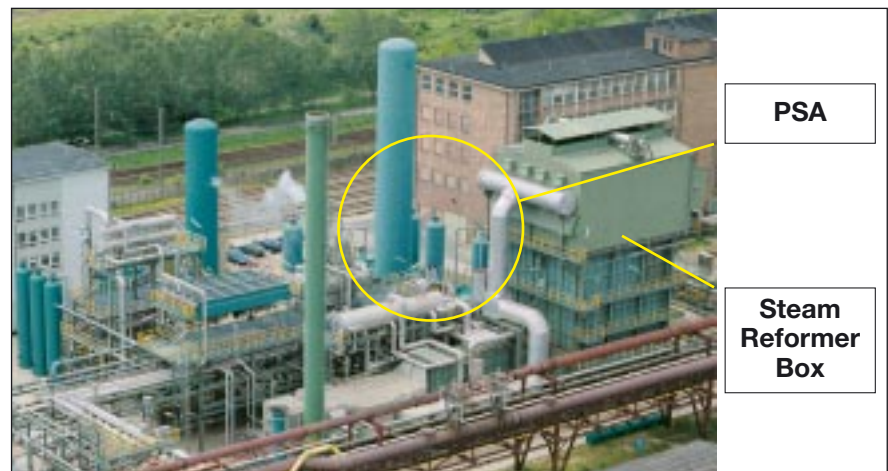


Abb. 2 Steam-Reformer Leuna, Gesamtansicht

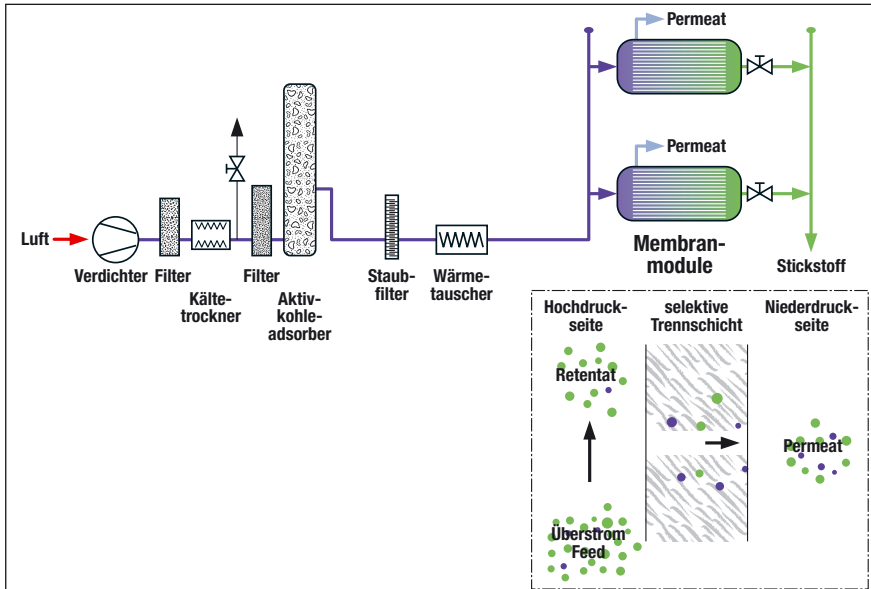


Abb. 3 Schema Membrananlage

Reaktionen mit Luftsauerstoff zu verhindern. N₂ wird dabei meist über werkseigene Rohre zu den Verbrauchern geleitet. Typisch ist ein kontinuierlicher Bedarf von einigen hundert Nm³/h N₂ für die gesamte Raffinerie.

Diskontinuierlich wird N₂ vor allem für den Bereich des Industrieservice benötigt. Er umfasst eine umfangreiche Palette an Dienstleistungen, wie z. B. Katalysatorspülung oder Katalysatorkühlung, Lecksuche, Rohrleitungsspülung und -reinigung. Diese Arbeiten werden zum Teil in Zusammenarbeit mit Dienstleistungsfirmen durchgeführt. Typisch werden in einer Raffinerie bei einem kompletten Turn-around einige Millionen Nm³ an N₂ verbraucht.

4.1 On-site-Anlagen für N₂-Gewinnung

Für die Gewinnung von Stickstoff werden drei Verfahren eingesetzt. Neben dem klassischen Tieftemperatur-Verfahren wurde in den letzten beiden Jahrzehnten die N₂-Gewinnung mittels Adsorption und Membranen zur Marktreife entwickelt.

4.1.1 Membrananlagen

Mit Membrananlagen (Abb. 3) lassen sich wirtschaftlich Stickstoffreinheiten bis ca. 1 % Restsauerstoff erreichen. Die Wirkungsweise der ultradünnen Polymer-Membran und ihre Trennleistung hängen dabei von Druck, Temperatur, Zusammensetzung des Gasstromes und der Strömungs-Geometrie ab. Bei Membrananlagen durchfließt verdichtete, vorgereinigte Luft dünne lange Hohlfasern, deren Wandungen semipermeabel wirken, d.h. dass durch diese Membranen Moleküle von Sauerstoff, CO₂ und Feuchte schneller hindurchtreten als Stickstoff. Daraus resultiert die Trennung der Luft. O₂, CO₂ und H₂O diffundieren in den Außenraum der Hohlfasern und werden als Restgas (Permeat) abgegeben. Stickstoff verbleibt weitgehend im Innenraum der Hohlfaser. Dort rei-

chert er sich an und tritt am Ende der Fasern als Retentat aus. Die Membran-Hohlfasern werden in Modulen zusammengefasst. Der modulare Aufbau der Membrananlage ermöglicht einen flexiblen Einsatz. Die Kapazität einer Membran-Anlage hängt unter anderem von der Anzahl der parallel geschalteten Module ab und kann somit jederzeit erweitert oder verkleinert werden, wenn eine Bedarfsänderung auftritt. Membrananlagen werden vor allem für kleinere Verbräuche bis zu 1000 Nm³/h eingesetzt. Sie brauchen wenig Platz und erfordern wenig Investition. Sie sind robust und einfach zu bedienen (Abb. 4).

4.1.2 N₂-Adsorptionsanlagen

Bei der adsorptiven Gewinnung von Stickstoff nutzt man die unterschiedliche Dynamik der Gasmoleküle bei der Adsorption an speziellen Aktivkohlen. Diese sogenannten Kohlenstoffmolekularsiebe oder auch CMS (Carbon Molecular Sieve) genannt, haben eine Vielzahl von Poren und Hohlräumen in ähnlicher Dimension wie die Durchmesser der Stickstoff- und Sauerstoffmoleküle. Da das Sauerstoffmolekül etwas kleiner ist als das Stickstoffmolekül, kann es schneller in die Hohlräume des CMS eindringen als das Stickstoffmolekül.

Grundsätzlich bestehen N₂-Druckwechsel-Adsorptions-Anlagen oder PSA-Anlagen aus vier Baugruppen:

- Luftverdichtung und ggf. Luftaufbereitung,
- Adsorptive N₂/O₂-Trennung,
- Produktspeicherung und ggf. Produktnachverdichtung,
- Evakuierung (nur bei Vakuum-Anlagen).

Es gibt mehrere Verfahren zur technischen Gewinnung von Stickstoff durch Adsorption, aber das gebräuchlichste ist das sog. »1 bar/8 bar«-Verfahren, welches in den 70-er Jahren von Linde entwickelt wurde (Abb. 5).

Verfahrensbeschreibung

Die Umgebungsluft wird von einem Verdichter über einen Filter angesaugt und auf ca. 8 bar verdichtet. Diese Prozessluft durchströmt den Adsorber A. Im unteren Teil des Adsorbers wird vor allem Wasser adsorbiert, im übrigen Adsorber bevorzugt Sauerstoff. Stickstoff bzw. ein stickstoffangereichertes Produkt wird am Kopf abgezogen und gelangt in den Produktpuffer.

Parallel zu diesem Adsorptionsschritt wird der Behälter B, der sich vorher in der Adsorptionsphase befand, durch Entspannen über einen Schalldämpfer auf Atmosphärendruck regeneriert. Ist der Adsorber A nach 40 – 60 sec beladen, wird zwischen den Behältern an beiden Enden ein Druckausgleich durchgeführt. Dadurch wird das noch vorhandene Druck- und Reinheitspotential des beladenen Adsorbers optimal genutzt. Der Druckausgleich dauert 1–3 sec, und es stellt sich ein Zwischendruck von ca. 4,5 bar ein. Nach dem Druckausgleich wird der Adsorber A durch Entspannung auf Atmosphärendruck regeneriert und Adsorber B wird in die Adsorptionsphase geschaltet, also mit Prozessluft beaufschlagt.

Für einen langfristigen zuverlässigen Anlagenbetrieb mit diesem Verfahren sind einige Grundregeln zu beachten.



Abb. 4 Membrananlage für 120 m³/h N₂

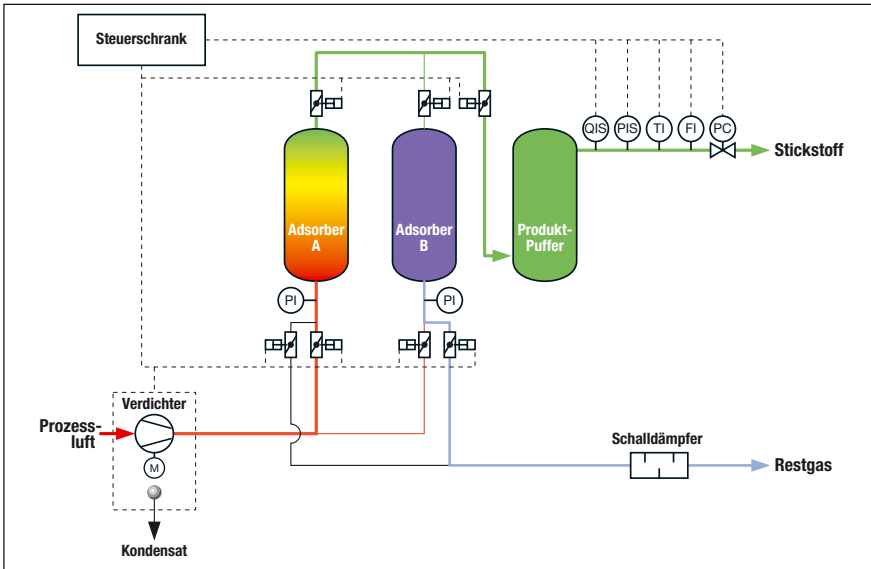


Abb. 5 Schema einer N₂-PSA-Anlage

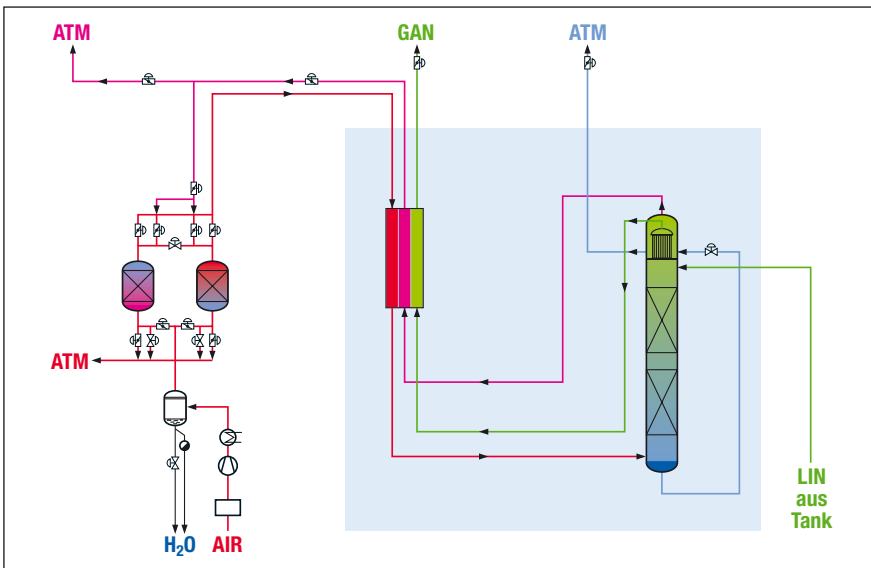


Abb. 6 Verfahrensschema einer kleinen Stickstoffanlage

Das CMS muss absolut fest eingespannt sein, da sogenanntes Wühlen des CMS zu exzessiver Staubbildung durch Abrieb führt. Die Prozessluft muss ölfrei sein, was letztlich nur durch den Einsatz von ölfreien Verdichtern gewährleistet ist. Es muss durch geeignete Maßnahmen verhindert werden, dass Feuchtigkeit aus der Luft das CMS langfristig unbrauchbar macht.

4.1.3 N₂-Kryogen-Anlagen

Das verfahrenstechnische Prinzip der kryogenen Luftzerlegung zur Gewinnung von Stickstoff setzt sich aus folgenden Schritten zusammen (Abb. 6):

- Luftverdichtung,
- Luftreinigung,
- Luftabkühlung,
- Zerlegung in der Rektifikationskolonne und Kältegewinnung.

Bei der kryogenen Stickstoffgewinnung findet die Stofftrennung in der Regel in einer einzigen Kolonne statt. In Sonderfällen kann es aber sinnvoll sein, bei der Stickstoffgewinnung zwei Kolonnen einzusetzen, z.B. um Energie zu sparen. Da kryogene Stickstoffanlagen auch bei relativ kleinen Einheiten wirtschaftlich sinnvoll sind, kann man bei diesen Anlagen häufig auf eine eigene Kälteerzeugung mittels einer Turbine verzichten, indem man geringe Mengen von flüssigem Stickstoff einspritzt. Kleine Kryo-Anlagen werden betriebsbereit in der Werkstatt montiert und anschließend einem Testlauf unterzogen, wodurch später beim Kunden eine kurze zuverlässige Inbetriebnahme gewährleistet ist. Bei größeren Anlagen werden in der Werkstatt die einzelnen Baugruppen vorgefertigt und getestet, was ebenfalls

eine Beschleunigung der Montage und Inbetriebnahme vor Ort bewirkt (Abb. 7).

5 ON-SITE-VERSORGUNG MIT SAUERSTOFF

H₂ und N₂ wurden in Raffinerien immer verwendet, O₂ dagegen ist noch nicht so verbreitet. Unter den neuen Randbedingungen dürfte sich das bald ändern. Zwei Gründe sind dafür verantwortlich:

Zur Verbesserung der Wirtschaftlichkeit wurden Überkapazitäten der Erdölverarbeitung abgebaut. Aufgrund der neuen Umweltgesetze sind jedoch in einigen Anlagen Zusatzkapazitäten erforderlich, wie oben erwähnt z.B. im FCC zur nutzbringenden Verwertung von schwereren Einsatzölen oder in der Clausanlage, wo zusätzlicher Schwefel und wesentlich mehr NH₃ aus den Hydrotreatern ankommen. Die dann fehlenden Kapazitäten können durch O₂-Anreicherung bereitgestellt werden, was mit nur geringen Änderungen an den bestehenden Anlagen verbunden ist. In ähnlicher Weise kann auch die Abwasseranlage in ihrer Leistungsfähigkeit durch O₂-Einsatz gesteigert werden. Die O₂-Vergasung von Rückständen ermöglicht, die wirtschaftliche Basis einer Raffinerie auf eine breitere Grundlage zu stellen und sie damit flexibler und wirtschaftlicher zu machen. Das Vergasungsgas kann für viele Zwecke verwendet werden, insbesondere für die H₂-Gewinnung, als Synthesegas vor allem für die C1-Chemie und als Brenngas in einem IGCC-Kraftwerk (Integrated Gasification Combined Cycle).

Zu den genannten O₂-Anwendungen gibt es eine umfangreiche Literatur (z. B. [2], [3], [8], [9]).

5.1 On-site-Anlagen für O₂-Gewinnung

Für die Gewinnung von Sauerstoff haben sich Druckwechseladsorptions- und Tieftemperaturverfahren durchgesetzt, die im Folgenden beschrieben werden.

5.1.1 O₂-Adsorptionsanlagen

Die Gewinnung von Sauerstoff mit Hilfe der Adsorptionstechnik basiert auf der Eigenschaft poröser Adsorptionsmittel, den sog. Molekularsieben, Gase an der Oberfläche zu binden. Die beiden Hauptbestandteile der Luft, Sauerstoff und Stickstoff, werden abhängig von Temperatur und Druck unterschiedlich stark adsorbiert. Die Druckabhängigkeit wird genutzt, um den Sauerstoff vom Stickstoff zu trennen. Der Prozess bewegt sich während der Adsorptionsphase im Überdruckbereich, während die Regenerierung unter Vakuum erfolgt. Deshalb werden solche Anlagen Vacuum-Pressure-Swing-Adsorption oder kurz VPSA-Anlagen genannt.

Es gibt Systeme mit einem, zwei oder drei Adsorbern. Der Zyklus eines jeden

Adsorbers setzt sich im allgemeinen aus drei Schritten zusammen, wobei die Zyklusdauer bei Vollast ca. 60–180 sec. beträgt:

- Adsorptionsphase (Gewinnung des Produktes),
- Desorptionsphase (Regenerierung des Adsorbers),
- Druckaufbau (Vorbereitung für die Adsorptionsphase).

Da Argon als weitere Komponente in der Luft ein ähnliches Adsorptionsverhalten wie Sauerstoff hat, liegt die maximale Sauerstoffreinheit von Adsorptionsanlagen bei 95–95,5 %. Dies entspricht dem Verhältnis, welches Argon und Sauerstoff in der Luft zueinander haben. Aus wirtschaftlichen Gründen werden bei den meisten Anlagen Reinheiten zwischen 90 und 93 % erzeugt.

Verfahrensbeschreibung

Technisch realisiert wird die adsorptive Sauerstoff- Gewinnung, indem Luft in einen Behälter mit Molekularsieb geleitet wird, so dass der Druck im Behälter auf 1,5 bar ansteigt. Der Stickstoff aus der Luft wird fast zu 100 %, der Sauerstoff und das Argon nur etwa zur Hälfte vom Molekularsieb adsorbiert. Der nicht adsorbierte Sauerstoff und Argon werden als Produkt abgezogen, in einem Pufferbehälter zwischengespeichert, verdichtet und anschließend an den Verbraucher abgegeben. Wenn die Beladungsgrenze des Adsorbers mit Stickstoff erreicht ist, erfolgt die Umschaltung auf einen zweiten Adsorber, wobei ein teilweiser Druckausgleich zwischen den beiden Behältern vorher stattfindet. Der Adsorber der gerade die Adsorptionsphase beendet hat, wird nun durch Evakuierung auf 200–400 mbar regeneriert. Gegen Ende dieser Desorptionsphase wird noch O₂-Produktgas von oben in den Adsorber gegeben, der die Desorption der Gasmoleküle verstärkt. Mit diesem Spülen ist die Regenerierung dieses

Adsorbers beendet und der Adsorptionszyklus beginnt von neuem. Das System muss so abgestimmt sein, dass die Adsorptionsphase genauso lang ist, wie die erforderliche Regenerierphase (Abb. 8). Adsorptions-Anlagen werden seit den 70-er Jahren gebaut und wurden stetig weiterentwickelt. Moderne Anlagen haben heute zwei platzsparende, stehende Adsorber mit Hochleistungsmolekularsieb und austauschbarem Vorbett für die Entfernung der Feuchtigkeit aus der Luft und für den Schutz des Molekularsiebes vor schädlichen Luftbestandteilen. Die Standzeiten zwischen den Revisionen betragen mehrere Jahre. Die Anlagen haben eine ausgereifte Steuerung, die eine sichere Fernüberwachung erlaubt. Für fast jeden Bedarf stehen aufgrund von Modulbauweise nahezu maßgeschneiderte Anlagen zur Verfügung. Die Vorteile dieser Anlagen gegenüber kryogenen Sauerstoff-Anlagen, sind die niedrigen Investitionskosten, der günstigere Energiebedarf und das kurzfristige Anfahren und Abstellen. Kritischer ist die Empfindlichkeit der Molekularsiebe gegenüber Luftverschmutzung. Schadstoffe können jedoch durch Vorbetten abgefangen werden. Die Lebensdauer der Molekularsiebe ist beinahe unbegrenzt, wenn das schützende Vorbett überwacht und ggf. ausgetauscht wird. Die ältesten VPSA-Anlagen laufen seit über 15 Jahren und man kann davon ausgehen, dass sie auch noch viele Jahre weiter in Betrieb sein werden.



Abb. 7 Kryogene Stickstoffanlage für 620 Nm³/h N₂

5.1.2 O₂-Kryo-Anlagen

Immer dann, wenn höhere Reinheiten und größere Produktmengen gefordert werden, stellt die On-site-Versorgung mittels Kryogen- Anlage eine wirtschaftliche Alternative zur VPSA-Anlage dar. Je nach Bedarf des Kunden können über dieses Verfahren Sauerstoff, Sauerstoff und Stickstoff sowie bei großem Luftdurchsatz auch Argon in gasförmigem und/oder flüssigem Zustand gewonnen werden. Die Produktkosten von Kryo-Anlagen sind bei größeren Anlagen mit denen der VPSA-Anlagen vergleichbar bzw. sogar niedriger, wenn neben Sauerstoff auch Stickstoff abgenommen wird.

Im wesentlichen besteht eine kryogene Luftzerlegung aus folgenden Verfahrensschritten:

- Luftverdichtung,
- Prozessluft-Aufbereitung,
- Abkühlung im Hauptwärmetauscher,
- Zerlegung in der Rektifikationssäule,
- Kältegewinnung.

Die Gewinnung der Produkte erfolgt über die rektifikatorische Trennung der Luft in einer Doppelsäule, in der die Luftbestandteile durch ihre unterschiedlichen Siedetemperaturen voneinander getrennt werden. Entsprechend den Siedegleichgewichten der Luftkomponenten findet der Trennungsvorgang im Temperaturbereich von ca. -117 °C bis -196 °C statt, je nach den Drücken in der Rektifikationssäule.

Verfahrensbeschreibung

Die Prozessluft wird, nachdem sie von Staubpartikeln in Filtern befreit worden ist, in einem Luftverdichter auf den Prozessdruck von typisch 6 bar verdichtet, abgekühlt und anschließend in die Molekularsiebstation geleitet. In den zyklisch arbeitenden und mit speziellem Adsorbentmaterial gefüllten Behältern werden aus der Prozessluft Wasser, Kohlendio-

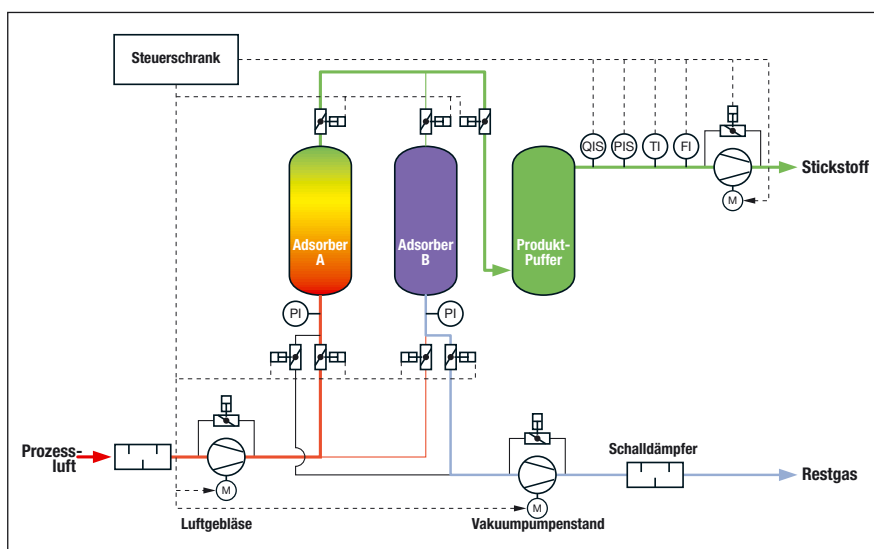


Abb. 8 Verfahrensschema VPSA-Anlage

xid und eine Vielzahl von Kohlenwasserstoffverbindungen abgetrennt. Die derart gereinigte Prozessluft wird im Hauptwärmetauscher (HWT) im Gegenstrom zu den aus der Rektifikation stammenden Produkten abgekühlt. Ein Teil der Luft wird zur Deckung des Kältebedarfs der Anlage in die Expansionsturbine geführt, entspannt und in die obere Säule eingespeist. Der Hauptanteil der Druckluft wird im letzten Teil des HWT auf nahezu Verflüssigungstemperatur abgekühlt und anschließend in den unteren Teil der Drucksäule geleitet. Durch die Rektifikation reichert sich der leichter flüchtige Stickstoff in der Gasphase an und kann am oberen Teil der Säule als Druckstickstoff abgezogen werden. Der größte Teil des gasförmigen Stickstoffs wird im Kondensator verflüssigt und als Rücklauf der Drucksäule bzw. der Niederdrucksäule der Rektifikation erneut zugeführt. Die am Boden der Drucksäule gesammelte sauerstoffreiche Flüssigkeit fungiert als Rücklauf für die Niederdrucksäule. Hier findet die endgültige Zerlegung in reinen Sauerstoff und Stickstoff statt. Sauerstoff kann in flüssiger und gasförmiger Form am unteren Teil der Niederdrucksäule gewonnen werden, während am Kopf dieser Säule reiner, nahezu druckloser Stickstoff anfällt. Über einen weiteren Anstich am oberen Teil der Säule wird unreiner Stickstoff (Restgas) abgezogen, der zur Regenerierung der Molsiebe geeignet ist, weil er nicht brennbar und extrem trocken ist.

6 SONSTIGES ZU GASERZEUGUNGS-ANLAGEN

Bei der H₂-Erzeugung kann Linde praktisch aus allen Kohlenwasserstoffen H₂ gewinnen, aus gasförmigem Methan ebenso wie aus Naphtha, Schweröl, Asphalt oder Kohle. Bei den Verfahren zur H₂-Erzeugung steht Linde die gesamte Palette zur Verfügung, d.h. Steam Reforming, autothermes Reforming nach GIAP-Lizenz, Vergasung nach TEXACO-Lizenz, Prereforming nach Lizenz von British Gas. Autothermes Reforming und Partial Oxidation wurden in Raffinerien bisher nur in einer Handvoll von Fällen realisiert und deshalb hier nicht im Detail behandelt. Für die Reinigung von wasserstoffhaltigen Raffineriegasen können meist günstige Lösungen gefunden werden.

Bei der Luftzerlegung für die Gewinnung von O₂ und N₂ hat Linde ebenfalls eine führende Stellung. Die kryogene Luftzerlegung wurde vom Firmengründer Carl von Linde erfunden. Sie ist seither ständig weiterentwickelt worden. Die Spitzenstellung von Linde auf diesem Gebiet zeigt sich z. B. in der Lieferung der weltgrößten Luftzerleger, die für die Enhanced Oil Recovery (Ölgewinnung durch Einpressen von N₂ in Lagerstätten) in Cantarell in Mexiko geliefert wurden. Der Luftdurchsatz beträgt dort in vier Anla-

Tabelle 2 **Typische Anwendungsbereiche von Gasversorgungssystemen**

Gasart	Gasmenge Nm ³ /h	Reinheit vol-%	Anlagentyp H ₂	Bemerkungen
H ₂	Bis ca. 100	>99,9	Trailer bis ca. 400 kg H ₂	Gasförmig
	1 000 bis 100 000	>99,9	PSA, On-site-Anlage	Rückgewinnung aus Raffinerierestgasen. Lastbereich typisch 30 – 100 %
	1 000 bis 200 000	>99,9	Steam Reformer plus CO-Shift plus PSA, On-site-Anlage	Lastbereich typisch 50 – 100 %
N ₂	0 bis ca. 1 000	>99,99	Flüssigversorgung durch Tank	Auch für stark schwankende Abnahmemenge
	ca. 50 bis 1000	<99	N ₂ -Membran On-site-Anlage	Lastbereich typisch 30 – 100 %
	ca. 1 00 bis 5 000	<99,5	N ₂ -PSA, On-site-Anlage	Lastbereich typisch 30 – 100 %
O ₂	0 bis ca. 1000	>99,5	Flüssigversorgung durch Tank	Auch für stark schwankende Abnahmemenge
	ca. 300 bis 5000	<94	O ₂ -PSA (VPSA), On-site-Anlage	Lastbereich typisch 30 – 100 %
	ca. 1000 bis 100 000	>99,5	Kryogene Luftzerleger, On-site-Anlage	Lastbereich typisch 50 – 100 %

gen je 500.000 Nm³/h, aus denen je 335.000 Nm³/h N₂ mit 120 bar Druck gewonnen werden. Für jede Anwendung gibt es eine optimale Wirtschaftlichkeit der Gasversorgung, die von zahlreichen Randbedingungen abhängig ist. Die in den meisten Anwendungen optimalen Einsatzbereiche der verschiedenen Gasversorgungssysteme sind in Tabelle 2 zusammengestellt.

sich entscheiden, die Gasanlage von einer Gasgesellschaft errichten und betreiben zu lassen. Dann muss er sich um die Investition in solche Anlagen, deren Instandhaltung und Betrieb nicht kümmern. Das ermöglicht ihm, sich auf sein Kerngeschäft zu konzentrieren, flexibel auf Marktschwankungen zu reagieren und die Wirtschaftlichkeit der Raffinerie zu verbessern.

ZUSAMMENFASSUNG

Technische Gase können dazu beitragen, die neuen Anforderungen an Raffinerien in bezug auf das Auto/Oil-Programm und niedrigere Emissionen zu erfüllen, ohne dass größere Investitionen durch den Raffineriebetreiber erforderlich werden. Insbesondere kann der für tiefere Entschwefelung erforderliche Wasserstoff geliefert werden, so dass Hydrotreater die niedrigen Schwefelwerte erreichen, wie sie für die Erfüllung der EU-Vorschriften nötig sind. Die dann häufig fehlende Schwefelkapazität in der Clausanlage kann durch O₂-Anreicherung bereitgestellt werden. Damit wird zugleich die problemlose Entsorgung des beim Hydrotreating zusätzlich anfallenden Ammoniaks erreicht. O₂-Anreicherung in der Regenerierung des FCC ermöglicht ein breiteres Spektrum an Einsätzen zu fahren, insbesondere schwerere Einsätze nutzbringend zu werten. Zugleich erhöht sich die Flexibilität in bezug auf Rohölqualitäten. Inertgase schließlich tragen bei, Wirtschaftlichkeit und Sicherheit in der Raffinerie zu erhöhen. Für alle diese Anwendungen können Onsite- Anlagen eine wirtschaftliche und zuverlässige Versorgung bereitstellen. Ein Raffineriebetreiber kann

Literatur

- [1] European Refining, The Quality Challenge. Purvin & Gertz, The European Refining Technology Conference, Paris, Nov. 22–24, 1999
- [2] H.G. Paskall, J.A. Sames: Sulfur Recovery by the modified Claus Process. Calgary, 1992
- [3] H.-J. Reinhardt, M. Heisel: Increasing the capacity of Claus plants with oxygen, Linde Reports on Science and Technology, no. 61 (1999), S. 2 ff
- [4] R. Sadeghbeigi: Fluid Catalytic Cracking Handbook, Gulf Publishing, Houston/Texas, 1995
- [5] A.M. Aitani, S.A. Ali: Hydrogen Management in modern refineries, Erdöl und Kohle, 48 (1995), p 19–24
- [6] S.W. Shorey, D.A. Lomas, W.H. Keesom: Use FCC pretreating methods to remove sulfur, Hydrocarbon Processing, 78 (1999), no. 11, S. 43 ff
- [7] N.N.: Jahresbericht 1998 des Mineralölwirtschaftsverbands, Hamburg 1999, S. 55
- [8] H.-J. Reinhardt, M. Heisel, H.D. Obermeyer: Use of industrial gases in oil refineries, Linde Reports on Science and Technology, Nr 62 (2000), S. 7 ff
- [9] M.P.Heisel, P. Kummant, T. Tsujino: Cleaning up on economics, Power Engineering International, Dec. 1999, S. 15 ff

Kompetenz vor Ort.

Gase von Linde sind weltweit im Einsatz – sei es in der metallverarbeitenden Industrie, der chemischen Industrie, der Metallurgie oder Nahrungsmittelindustrie, in der Medizin, der Umwelt- und Wasserstofftechnologie oder wenn Spezialgase benötigt werden.

Unsere erfahrenen Spezialisten beraten gezielt vor Ort, bieten kundenspezifische Hardware und optimieren Ihre Verfahrenstechniken. Ein globales Netzwerk mit anwendungstechnischen Lösungen bildet die Basis für unser umfassendes Know-how. So wird der Produktionsfaktor Gas zu einer wichtigen Komponente für die Steigerung der Produktivität.

Linde und AGA präsentieren sich jetzt gemeinsam als Linde Gas – Ihr starker Partner mit noch größeren Ressourcen und umfassender Kompetenz. Unser Ziel: das richtige Gas für die bestmögliche Steigerung Ihrer Produktivität.



Linde AG
Geschäftsbereich Linde Gas
Seitnerstrasse 70
D-82049 Höllriegelskreuth
Tel.: +49 89 7446-0
Fax: +49 89 7446-1230
www.lindegas.de

Erfahrung. Kompetenz. Produktivität.