

Nicht-kryogene und gefahrlose Entmethanisierung von FCC-Restgasen

Dr. Heinz Bauer, Höllriegelskreuth

Hintergrund

Erdölraffinerien sind einem starken Konkurrenzdruck ausgesetzt, der sie ständig zur Verbesserung der Kostensituation zwingt. Daher ist es naheliegend, alle Prozeßströme innerhalb einer Raffinerie so zu verwenden, daß sie eine maximale Wertsteigerung erfahren. Die Verwertung eines Fluids als Brennstoff kann immer nur die letzte Möglichkeit sein, da auf diese Weise ausschließlich der Heizwert gewonnen wird. Zudem ist der Brennstoffbedarf einer Raffinerie oft kleiner als das interne Angebot, wobei das Abfackeln überschüssiger Brennstoffe in den meisten Industrieländern nicht mehr oder nur noch sehr eingeschränkt zulässig ist. Dies ist ein weiterer Grund, weshalb Raffineriebetreiber stets nach Möglichkeiten suchen, aus Restgasen Wertstoffe zu gewinnen, statt sie zu verbrennen.

In Zeiten hoher Rohölpreise, wie sie zuletzt Mitte der achtziger Jahre vorlagen, ist auch die Gewinnung von LPG aus Raffineriestgasen wirtschaftlich¹. Hierbei werden vornehmlich aus Reformierabgasen gesättigte Kohlenwasserstoffe wie Propan, Butan usw. abgetrennt und als Flüssiggas oder Chemierohstoff vermarktet. In Raffinerien ist ebenfalls die Gewinnung von gereinigtem Wasserstoff aus wasserstoffhaltigen Restgasen üblich. Wasserstoff ist allerdings meistens nur ein Zwischenprodukt, das intern verbraucht, nicht aber als Endprodukt verkauft wird.

Neben gesättigten Kohlenwasserstoffen und Wasserstoff stellen Olefine, wie etwa Ethylen und Propylen, einen wichtigen Bestandteil leichter Raffinerieabgase dar. Olefine sind in Reformierabgasen nicht enthalten, da sie unter den hydrierenden Bedingungen des Reformers nicht entstehen können. Die wichtigste Quelle für Olefine in Raffinerieabgasen sind FCC (fluidized catalytic cracking) Anlagen, in denen durch Aufbrechen langkettiger Kohlenwasserstoffe bei gleichzeitigem Wasserstoffmangel auch viele leichte Olefine entste-

hen. Eine typische Zusammensetzung des Restgases einer FCC-Anlage nach der Abtrennung der Benzinkomponenten ist in *Bild 1* wiedergegeben. Dabei ist insbesondere der hohe Anteil von Ethylen (C_2H_4) bemerkenswert. Bei der üblichen Kapazität einer FCC-Anlage werden pro Jahr etwa 20.000 bis 30.000 Tonnen Ethylen erzeugt und oft ohne Verwertung an das Heizgasnetz abgegeben.

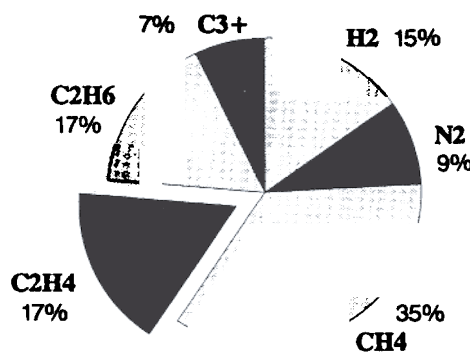


Bild 1 — Typische Zusammensetzung (in mol%) des Restgases einer FCC-Anlage

Warum wird dieses brachliegende Potential so selten genutzt? Bei genauerer Analyse stellt man fest, daß mehrere Voraussetzungen erfüllt sein müssen, um eine wirtschaftlich sinnvolle Gewinnung von Ethylen oder zumindest einer ethylenhaltigen Fraktion zu ermöglichen. Dazu zählen vor allem:

Günstige Standortbedingungen

zwischen Raffinerie und Verbraucher lösen das Transportproblem. Idealerweise gibt die Raffinerie einen methanfreien und ethylenreichen Gasstrom über eine Pipeline an eine nahegelegene (max. 30 km Entfernung) Olefinanlage ab, wo dieser fraktioniert und weiterverarbeitet wird. Ein Transport der abgetrennten C₂plus-Fraktion mit Tankfahrzeugen auf der Straße erscheint dagegen bei heutigen Kosten unwirtschaftlich.

Passende Verfahrenskonzepte

zur sicheren Handhabung von Stickoxiden (NO_x) und zur Entfernung von Katalysatorgiften wie Arsin (AsH_3) und Schwefelverbindungen sind eine unabdingbare technische Voraussetzung für die Verwertung von FCC-Restgasen. Im folgenden will dieser Artikel Antworten auf die Frage nach geeigneten Verfahrenskonzepten geben.

Das NO_x -Problem

In einer FCC-Anlage entsteht NO während der Katalysatorregenerierung mittels Luft. Der Restgasstrom enthält typischerweise 1 bis 100 ppb NO . Zusätzlich ist freier Sauerstoff vorhanden. Es ist bekannt², daß sich NO und O_2 auch bei Temperaturen weit unter $0^\circ C$ zu N_2O_3 und N_2O_4 umsetzen. Die Reaktionsgeschwindigkeit nimmt mit fallender Temperatur sogar erheblich zu. N_2O_3 ist unterhalb $-102^\circ C$ ein Feststoff (N_2O_4 unterhalb $-11^\circ C$). Oberhalb dieser Temperatur schmilzt N_2O_3 zu einer tiefblauen Flüssigkeit, die sich an Luft zu braunen Dämpfen verflüchtigt. Schon bei Temperaturen bis weit unterhalb $-102^\circ C$ können N_2O_3 und N_2O_4 mit olefinischen Kohlenwasserstoffen mit konjugierten Doppelbindungen wie z.B. Butadien unter Bildung von explosiblen Harzen reagieren, deren Sprengkraft mit der von Trinitrotoluol vergleichbar ist. Bereits die bei der Bildung der Harze aus N_2O_3 und z.B. Butadien frei werdende Wärme kann genügen, die Explosion auszulösen. Infolge seines niedrigen Dampfdrucks können sich N_2O_3 und N_2O_4 insbesondere an schlecht durchströmten Stellen einer Tieftemperaturerlegungsanlage anreichern. Schon das allmähliche (innerhalb von Wochen oder Monaten) Zuführen einer Menge von 1 bis 2 kg NO zu einem Tieftemperaturprozeß kann durch Akkumulation gefährliche Situationen herbeiführen. So kam es z.B. im Februar 1990 bei Shell Berre in Südfrankreich aufgrund von N_2O_3 -haltigen Ablagerungen zu einer folgenschweren

Explosion in einer Cold Box, woraufhin die gesamte Olefinanlage für 5 Monate außer Betrieb gehen mußte^{3, 4}.

Schon seit Mitte der achtziger Jahre beschäftigen sich Ausschüsse mit internationaler Besetzung durch Anlagenbetreiber und Ingenieurfirmen intensiv mit der Frage, wie man Ethylenanlagen vor der durch Stickoxide drohenden Gefahr schützen kann^{5, 6, 7}. Alle Experten sind sich allerdings einig, daß heute weder die Bildung von NO in einer FCC-Anlage mit sinnvollem Aufwand vermieden, noch NO aus dem FCC-Restgas selektiv entfernt werden kann. Folglich kann man aus NO erwachsende Probleme nur dadurch vollständig vermeiden, daß man auf Verfahrenstemperaturen verzichtet, bei denen die Bildung von N₂O₃ und N₂O₄ erfahrungsgemäß ausgeprägt erfolgt, und insbesondere die Bildung und Ablagerung explosibler Harze möglich wird.

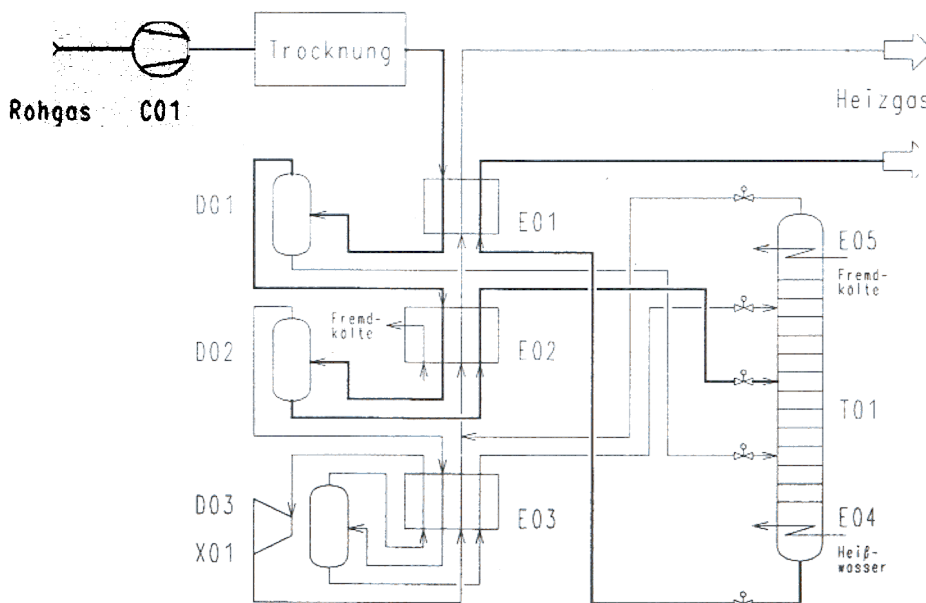


Bild 2 Tieftemperaturzerlegung zur C₂plus-Gewinnung

Katalysatorgifte

Neben der NO_x-Problematik muß man bei der Gewinnung von Ethylen aus FCC-Restgasen noch die Anwesenheit von Katalysatorgiften berücksichtigen. Um Ethylen mit der handelsüblichen Reinheit (polymer grade) zu erhalten, muß u.a. Acetylen katalytisch hydriert werden. Die hierfür in Frage kommenden Katalysatoren sind, allerdings gegenüber Metallverbindungen (FCC-Restgase enthalten z.B. Arsen in Form von AsH₃) und Schwefelverbindungen empfindlich. Folglich ist eine Reihe von aufeinander abgestimmten Schritten (Rektifikation, Adsorption, chemische Umsetzung) notwendig, um den gewünschten Schutz für den Katalysator zu erzielen. Passende Verfahren sind verfügbar und großtechnisch erprobt^{8, 9}.

Vergleich der Verfahrenskonzepte

Die größte Herausforderung bei der Konzeption eines Verfahrens zur Gewinnung von Ethylen aus FCC-Restgasen ist die sichere Handhabung des NO_x-Problems bei gleichzeitig attraktiven wirtschaftlichen Kenngrößen. Sobald in einem ersten wichtigen Schritt Ethylen und höhere Kohlenwasserstoffe von Methan und anderen leichten Gasen getrennt sind, sind auch NO und O₂ nicht mehr in der C₂plus-Fraktion anwesend und stellen kein Risiko

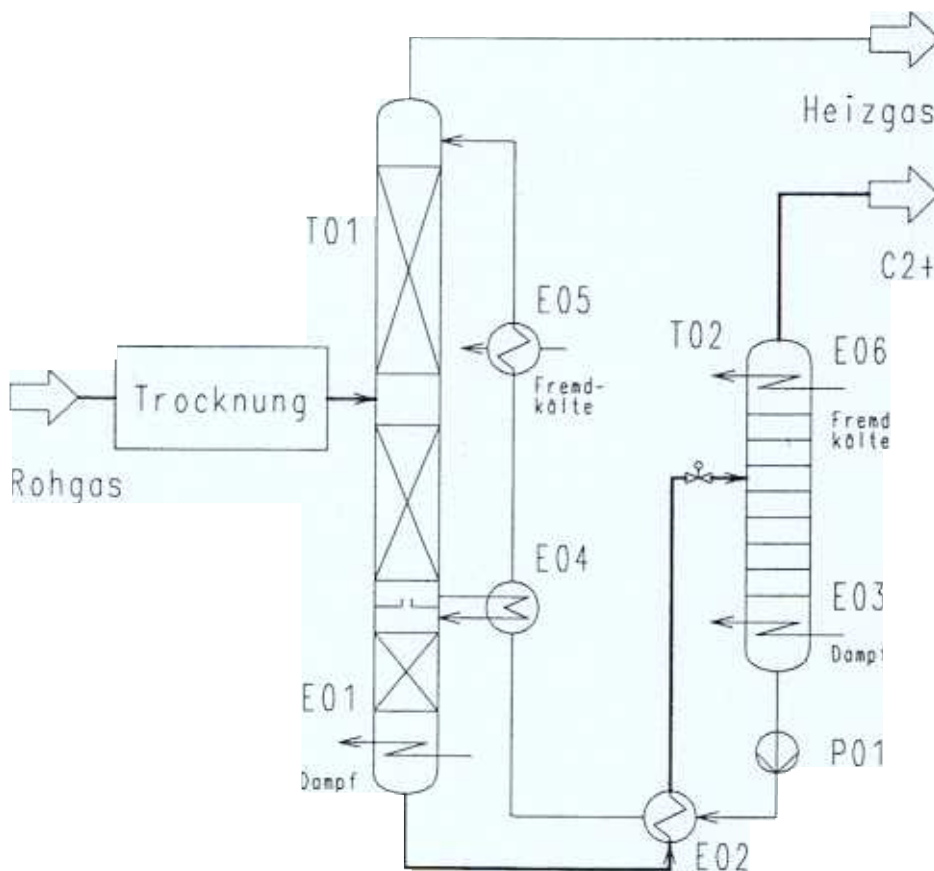


Bild 3 Gekühlte Wäsche zur C₂plus-Gewinnung

mehr dar. Die gefahrlose Entmethanisierung von FCC-Restgasen ist demnach der Schlüssel zu deren Verwertung.

Im folgenden wird ein herkömmliches Tieftemperaturverfahren mit einer für die neue Aufgabenstellung optimierten gekühlten Wäsche verglichen. Auf die Reindarstellung von Ethylen wird verzichtet, da hierfür lediglich weitere bekannte und bewährte Verfahrensschritte nötig sind. Vielmehr soll eine gasförmige C2plus-Fraktion mit einer Ethylenausbeute von 95 % gewonnen werden, die zur weiteren Verarbeitung z. B. einer Ethylenanlage vor der Sauergasentfernung oder direkt in den Spaltöfen zugeführt werden kann. Dabei wurden praxisnahe Randbedingungen (Gasmenge 15 t/h, Druck 13 bar, Zusammensetzung wie in *Bild 1*) gewählt, um aussagekräftige Ergebnisse zu erhalten.

Tieftemperaturzerlegung

In *Bild 2* ist das Prinzip einer Tieftemperaturzerlegung dargestellt, wie sie in ähnlicher Form im kalten Teil jeder Ethylenanlage zur Anwendung kommt. Das aus der FCC-Anlage stammende Rohgas muß im Verdichter C01 auf mindestens 30 bar verdichtet werden, um gute Kondensationsbedingungen für die geforderte C₂H₄-Ausbeute zu schaffen. Nach der Trocknung wird das Gas in mehreren Stufen (E01, E02 und E03) partiell kondensiert, die Kondensate abgeschieden (D01, D02 und D03) und dem Demethanizer T01 zugeführt. Die Kälteversorgung wird in E01 durch die Wiederverdampfung der C2plus-Fraktion, in E02 durch Fremdkälte bei -100°C und in E03 durch die arbeitsleistende Entspannung der leichten Fraktion mittels einer Turbine X01 übernommen. Prinzipbedingt muß bei der klassischen Tieftemperaturzerlegung zumindest in E03 in einem Temperaturbereich gearbeitet werden, der die Bildung von N₂O₃ stark begünstigt und somit ein latentes Sicherheitsrisiko bildet.

Gekühlte Wäsche

Bild 3 zeigt eine gekühlte Wäsche, die durch Anpassung an die speziellen Randbedingungen eine völlig gefahrlose Entmethanisierung gewährleistet (für diese Ausführungsform wurden von der Linde AG in allen wichtigen Industrieländern Patente angemeldet). Eine Vorverdichtung

des Gases über 13 bar hinaus (oder einen ähnlichen in einer realen Anlage vorliegenden Druck) ist nicht erforderlich. Nach der Trocknung wird das Gas direkt einer kombinierten Wasch- und Stripkolonne T01 zugepeist. Als Rücklauf wird ein auf etwa -40°C gekühltes und regeneriertes Waschmittel aufgegeben, das C₂H₄ und höhere Kohlenwasserstoffe im gewünschten Umfang absorbiert. Im Abtriebsteil der Kolonne T01 werden Methan und andere leichte Gase, darunter auch NO und O₂ aus dem beladenen Waschmittel gestrippt und zusammen mit dem Kopfprodukt an das Heizgas abgegeben. Da die tiefste Prozeßtemperatur etwa -40°C nicht unterschreitet, kann eine sicherheitsgefährdende Bildung von N₂O₃ und N₂O₄ ausgeschlossen werden.

Das beladene Waschmittel wird im unteren Abschnitt einer Regenerierkolonne T02 von den gelösten Kohlenwasserstoffen getrennt und mittels einer Kreislaufpumpe P01 und über Wärmeaustauscher E02, E04 und E05 der Washkolonne wieder zugeführt. Der Druck in der Regenerierkolonne T02 und damit die Sumpftemperatur werden so gewählt, daß eine störende Polymerisation von Spurenkomponenten wie Butadien im Aufkocher E03 vermieden wird. Durch den Rücklaufkühler E06 am Kopf der Kolonne T02 werden schwere

Komponenten zurückgehalten, so daß die gasförmige C2plus-Fraktion nur noch geringe Waschmittelspuren enthält.

Als geeignete Waschmittel haben sich Siedeschritte mit einem Molekulargewicht von etwa 65-70 herausgestellt. In günstigen Fällen enthält das FCC-Restgas eine ausreichende Menge von C₄ bis C₆ Kohlenwasserstoffen, die unmittelbar als Waschflüssigkeit im Kreislauf anfallen, so daß kein Waschmittelimport nötig ist. Falls das Rohgas sehr leicht ist, muß eine geringe Menge Waschmittel (etwa 500 kg/h) zugesetzt werden. In jedem Fall ist auf eine angemessene Waschmittelerneuerung durch Ausschleusen zur Vermeidung von unerwünscht hohen Konzentrationen schwerer Komponenten im Waschmittel zu achten.

Wirtschaftliche Aspekte

Da die gekühlte Wäsche offensichtlich die NO_x-Problematik wesentlich besser als die Tieftemperaturzerlegung löst, stellt sich nun die Frage, ob man sich soviel Sicherheit überhaupt leisten kann. Die Zusammenstellung in *Tabelle 1* zeigt, daß bei den laufenden Betriebskosten keine signifikanten Unterschiede auftreten. Je nachdem, wie im Einzelfall die Verbräuche an elektri-

Tabelle 1: Vergleich der Betriebskosten

	gekühlte Wäsche	Tieftemperaturzerlegung
El. Energie (kW)	2000 → 180 DM/h	3000 → 270 DM/h
Kühlwasser (m ³ /h)	500 → 20 DM/h	300 → 12 DM/h
ND Dampf (t/h)	7 → 84 DM/h	0 → 0 DM/h
Summe	284 DM/h	282 DM/h

Tabelle 2: Vergleich der Hauptmerkmale

gekühlte Wäsche	Tieftemperaturzerlegung
+ hohe Sicherheit (NO _x)	+ kompakte Aufstellung
+ einfache Kälteanlage	+ Vorfertigung einfach
+ konventionelle Apparate	+ hohe C ₄ plus-Ausbeute
- erhöhter Platzbedarf	- reduzierte Sicherheit (NO _x)
- längere Montagedauer	- viele Maschinen erforderlich
- Waschmittelverlust	- proprietäre Ausrüstungsteile

scher Energie und Dampf zu bewerten sind, kann sich dieses Ergebnis geringfügig verschieben.

Weitere Vergleichskriterien sind in *Tabelle 2* zusammengestellt. Die Investitionskosten liegen bei beiden Alternativen im gleichen Bereich. Wenn man bedenkt, daß bei der Tieftemperaturzerlegung drei Verdichter (Rohgas und Kältekaskade) sowie eine Entspannungsturbine benötigt werden, während bei der gekühlten Wäsche nur ein Kältemittelverdichter erforderlich ist, so ist zumindest bei Anwendung der API- Standards die gekühlte Wäsche die kostengünstigere Lösung.

Prinzipbedingt treten bei der gekühlten Wäsche Waschmittelverluste über Kopf der Waschkolonne T01 auf, wodurch die C4plus-Ausbeute begrenzt wird. Solange der Gasstrom aus T01 als Brenngas verwendet wird und nicht abgefackelt werden muß, geht in die Wirtschaftlichkeitsbetrachtung nur die kleine Differenz zwischen Heizwert und Produktwert des verlorenen Waschmittels ein.

Da bei der gekühlten Wäsche keine hochlegierten Stähle oder Aluminium und auch keine in Raffinerien ungebräuchliche Apparate verwendet werden, sind sowohl Beschaffung als auch Wartung dieser Anlagenteile günstiger als bei der Tieftemperaturzerlegung. Allein der erhöhte Platzbedarf und die längere Dauer der konventio-

nellen Montage der Wäsche begünstigen die Tieftemperaturzerlegung. Mancher Praktiker wird aber schon wegen der besseren Zugänglichkeit und Überschaubarkeit die gekühlte Wäsche der kompakten Tieftemperaturzerlegung vorziehen.

Zusammenfassung

Mit einer gekühlten Wäsche, die ein in allen Raffinerien leicht verfügbares Waschmittel verwendet, kann gefahrlos eine ethylenreiche Fraktion aus dem Restgas einer FCC-Anlage abgetrennt werden. Die Wirtschaftlichkeit dieses Verfahrens ist mit aus Ethylenanlagen bekannten Tieftemperaturverfahren vergleichbar. Bei günstiger Lage eines Abnehmers für das abgetrennte Produkt C2plus ist eine schnelle Rückzahlung der Investitionen zu erwarten.

Literatur

- [1] Heinz Bauer, „Gewinnung von Wertstoffen aus Raffineriebrenngasen“, Linde Berichte aus Technik und Wissenschaft, Nr. 57 (1985)
- [2] Fritz Rottmayr, „Das Stickoxyd in Gaszerlegungsanlagen“, Linde Berichte aus Technik und Wissenschaft, Nr. 7 (1959)
- [3] „Shell Berre steam cracker blast cause cited“, Oil & Gas Journal, December 17 (1990)

- [4] J. Kohler, „Cold Box explosion at Shell Berre steam cracker in Berre, France“, paper presented at the 3rd ethylene producers conference at the 1991 Spring National Meeting of the AIChE, Houston, TX, (1991)
- [5] W. H. Henscock, „NOX in the Cryogenic Hydrogen Recovery Section of an Olefins Production Unit“, Plant/Operations Progress, 5, 232 (1986)
- [6] Fred. C. Politz, „Conclusions of Industry Task Group on Nitrogen Oxides in Ethylene Plants“, Plant/Operations Progress, 6, 9 (1987)
- [7] Roy T. Halle, „Potential Hazards of Nitrogen Oxide Compound Accumulations in Cryogenic Ethylene Recovery Facilities“, paper presented at the 5th ethylene producers conference at the 1993 Spring National Meeting of the AIChE, Houston, TX, March (1993)
- [8] P. Sarrazin, „Arsenic and Mercury Removal from Hydrocarbon Streams“, paper presented at the 4th ethylene producers conference at the 1992 Spring National Meeting of the AIChE, New Orleans, LA, March (1992)
- [9] Michael G. Brahn, „Olefin Recovery from FCC Offgas can pay out“, Oil & Gas Journal, April 20, (1992)