

Leistungssteigerung von Claus-Anlagen durch den Einsatz von Sauerstoff

Dr. H.-J. Reinhardt, Dr. M. Heisel, Höllriegelskreuth

1. Einleitung und Zielstellung

Erdöl und Erdgas müssen entschwefelt werden, da die Schwefelgehalte der zu verarbeitenden Erdöle durchschnittlich zwischen 0,1 bis 3,0 Gew.-% und zum Teil darüber liegen (siehe Tabelle 1).

Diese hohen Schwefelgehalte erschweren die Verarbeitung des Erdöls und schaden der Umwelt, da daraus in den Folgeprozessen vor allem Schwefeldioxid entsteht.

Die Entfernung des Schwefels aus den Hauptprodukten der Erdölverarbeitung erfolgt durch eine Wasserstoffbehandlung - Hydrotreating. Der dabei entstehende Schwefelwasserstoff wird aus den Gasströmen des Hydrotreaters in der Regel durch Wäschen entfernt und dann Claus-Anlagen zugeführt, die den Schwefelwasserstoff in elementaren Schwefel umwandeln.

Die Anforderungen an die Tiefe der Entschwefelung werden vor allem durch die Umweltgesetzgebung bestimmt, die regional unterschiedlich ist. Die *Tabellen 2* und *3* beinhalten Vorschläge für künftige Otto- und Dieselmotorkraftstoffqualitäten in Europa. Das Europaparlament hat diese Vorschläge inzwischen beschlossen, wobei den südlichen EU-Mitgliedsländern eine zusätzliche Frist von 2 Jahren eingeräumt wurde.

Diese Tabellen machen deutlich, daß einerseits große Schwefelmengen zu entfernen sind und andererseits die Tiefe der Entschwefelung bis auf 50 ppm abzusenken ist. Daraus folgt, daß mittel- und langfristig die Kapazitäten der Prozeßstufen

Bestandteile des Erdöls	Gewichtsprozent
Kohlenstoff	85 - 90
Wasserstoff	10 - 14
Schwefel	0,1 - 3,0 ; max. bis zu 7
Stickstoff	0,1 - 0,5; max. bis zu 2
Sauerstoff	0 - 1,5

Tabelle 1:
Elementar-zusammensetzung von Erdöl [1]

	Dimension	EN 228 Status 1997	EU-Kommission Jahr 2000	EU-Ministerrat Jahr 2000	EU-Ministerrat Jahr 2005
Schwefel	ppm	500	200	150	50
Benzol	Vol.-%	5	2	1	1
Aromaten	Vol.-%	-	45	42	35
Dampfdruck	hPa	70	60	60	60

Tabelle 2: Vorschläge für künftige Ottokraftstoffqualitäten [2]

	Dimension	EN 590 Status 1997	EU-Kommission Jahr 2000	EU-Ministerrat Jahr 2000	EU-Ministerrat Jahr 2005
Schwefel	ppm	500	350	350	50
Cetanzahl		49	51	51	51
Dichte	kg/m ³	860	845	845	845
T95	°C	370	360	360	360

Tabelle 3: Vorschläge für künftige Dieselmotorkraftstoffqualitäten [2]

zur Entschwefelung zu erhöhen sein werden und damit auch die der Claus-Anlagen zur Verarbeitung von Schwefelwasserstoff zu Schwefel.

Für die Kapazitätserhöhung der Claus-Anlagen, die mit Luft betrieben werden, gibt es folgende Möglichkeiten:

1. Sauerstoffanreicherung der Verbrennungsluft
2. Übergang von Luft zum Einsatz von technischem Sauerstoff.

Dabei ist zu berücksichtigen, daß für die Claus-Anlagen selbst beachtliche Vorgaben von den Gesetzgebern gemacht wurden. Diese Vorgaben beziehen sich auf

den Umsatz an Schwefelwasserstoff bzw. die Emissionen. Sie sind regional unterschiedlich und z. T. abhängig von der Anlagengröße. *Tabelle 4* beinhaltet entsprechende Vorgaben für Raffinerien europäischer Länder und der USA. Für Claus-Anlagen zur Entschwefelung von Erdgas sind die Forderungen in den USA wesentlich weniger scharf.

Da viele Raffinerien zunächst mit Leistungssteigerungen im Bereich von 20 - 25% auskommen und gegenwärtig die Ertragslage der Raffinerien eine Minimierung der Investkosten erfordert, ist die Anreicherung der Verbrennungsluft mit bis zu ca. 28 Vol.-% Sauerstoff, die je nach Schwefelwasserstoffgehalt Kapazitätssteigerungen in obengenannter Größenordnung ermöglicht und nur sehr geringe Investkosten erfordert, von großem Interesse.

Linde hat experimentelle Untersuchungen in einer Claus-Anlage mit Sauerstoffgehalten bis ca. 30 Vol.-% und Ammoniakgehalten im Rohgasstrom bis 5 Vol.-% durchgeführt.

Die Zielstellungen dieser Untersuchungen waren:

- Ermittlung der Durchsatzsteigerung an Rohgas in Abhängigkeit vom Sauerstoffgehalt der Verbrennungsluft und der Schwefelwasserstoffkonzentration
- Untersuchung des Einflusses von Ammoniak auf die Verbrennung und die Zusammensetzung des Gases nach der Brennkammer
- Messung der Brennkammertemperaturen bei verschiedenen Sauerstoffgehalten der Verbrennungsluft und Ammoniakgehalten des Rohgases sowie Durchsätzen
- Bestimmung der Gaszusammensetzungen bei verschiedenen Sauerstoffgehalten, Ammoniakgehalten und Durchsätzen vor dem ersten katalytischen Reaktor
- Erarbeitung eines Simulationsprogramms für die Claus-Anlage unter besonderer Berücksichtigung der Brennkammer.

Land	Anlagen	Schwefelumsatz
Deutschland	≤ 20 t/d	min. 97 %
	20 bis 50 t/d	min. 98 %
	> 50 t/d	min. 99,5 %
Italien	≤ 20 t/d	95 %
	20 bis 50 t/d	96 %
	> 50 t/d	97,5 %
England		98 %
Frankreich		97,5 %
Holland	alte Anlagen	98,5 %
	neue Anlagen	99,8 %
Spanien		97 %
USA	in Raffinerien	99,9 %

Tabelle 4: Vorgaben für den Schwefelumsatz in Claus-Anlagen [3,4]

2. Beschreibung der Technologie der Anlage

Die Claus-Anlage (siehe *Bild 1*), in der die Untersuchungen durchgeführt wurden, war

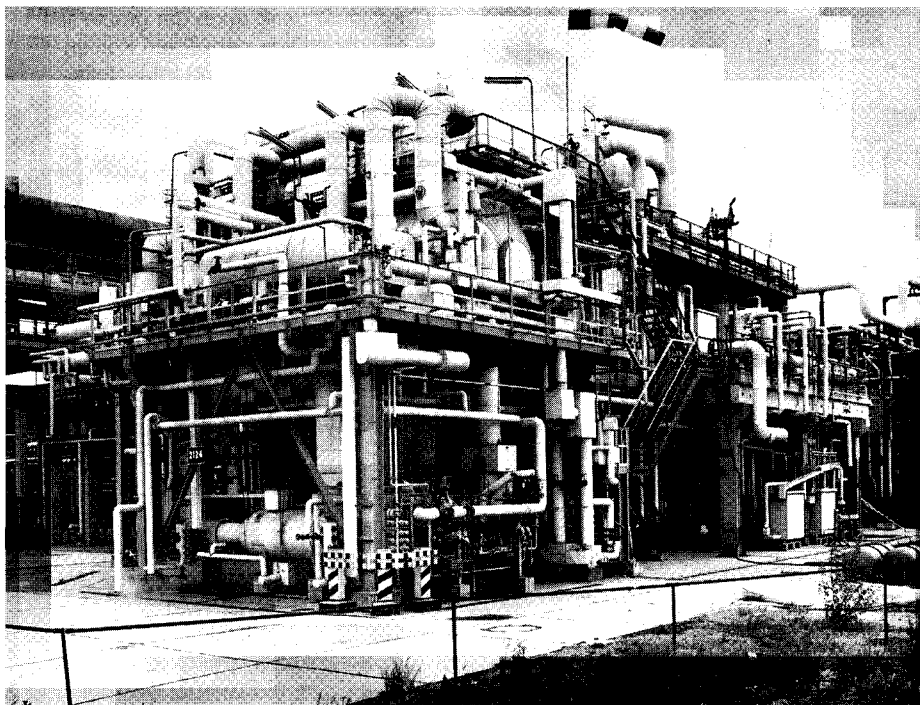


Bild 1 — Claus-Anlage in Leuna

für Durchsätze von 900 Nm³/h bis 2200 Nm³/h bei Schwefelwasserstoffgehalten von 70 Vol.-% bis 90 Vol.-% gebaut worden.

Bild 2 zeigt die Vorderansicht des Claus-Ofens mit den Zuführungsleitungen für Rohgas, Luft und Brenngas.

Typische Eingangszusammensetzungen während der Versuche sind in *Tabelle 5* dargestellt.

Diese Claus-Anlage besteht aus folgenden Prozeßeinheiten:

1. Partielle Verbrennung von Schwefelwasserstoff im Claus-Ofen
2. Umsetzung von Schwefelwasserstoff und Schwefeldioxid in 3 katalytischen Stufen
3. Feinreinigung zur Minimierung der Emission von Schwefelverbindungen (Sulfreen-Anlage)
4. Thermisch-katalytische Nachverbrennung von H₂S, CS₂, COS und Schwefeldampf zur Einhaltung der TA Luft.

Die weiteren Ausführungen beziehen sich auf den Claus-Ofen und die 3 katalytischen Reaktoren, wobei im Mittelpunkt der Arbeiten der Claus-Ofen stand.

Bild 3 zeigt das Grundfließbild für die ersten beiden Prozeßeinheiten der Claus-Anlage.

Das H₂S-haltige Rohgas (Sauggas) kommt aus der Entschwefelung der Raffinerie. Es wird mit Luft im Claus-Ofen (A) bei

H ₂ S	H ₂	NH ₃	CO ₂	N ₂	Ar	Kohlenwasserstoffe
89,5	0,32	0,34	4,6	3,3	0,28	360 vpm
70,7	1,2	0,12	23,9	2,2	0,12	150 vpm

Tabelle 5: Typische Eingangszusammensetzungen des Rohgases
(Angaben ohne Dimensionen in Vol.-%)

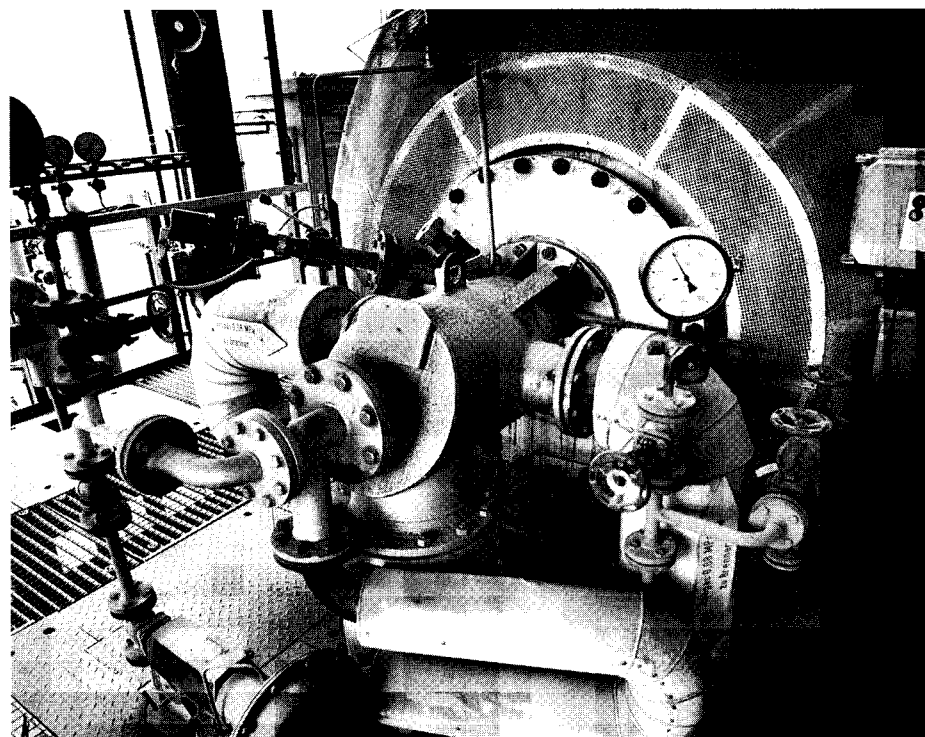
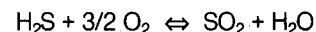


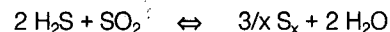
Bild 2 — Vorderansicht des Claus-Ofens

Temperaturen zwischen 920°C und 1400°C unterstöchiometrisch verbrannt. Die Sauerstoffzufuhr darf nur 1/3 der Menge betragen, die zur vollständigen Verbrennung des Schwefelwasserstoffs notwendig wäre. Die Hauptreaktion lautet:



Durch die unterstöchiometrische Verbrennung wird das für die Claus-Reaktion notwendige Verhältnis von H₂S:SO₂ von 2:1 erreicht. Der Umsatz liegt je nach Reaktionsbedingungen bei 65%-75%. Mit dem Claus-Ofen A ist der Abhitzekessel B direkt verbunden. Das Gas führt die Wärme an unter Druck siedendes Wasser weitgehend ab. Durch die Abkühlung auf ca. 370°C kommt es zu einer Kondensation von Schwefeldampf. Der flüssige Schwefel wird im Abscheider C1 abgeschieden. Dann erfolgt durch den Wärmetauscher W1 eine weitere Abkühlung auf die Arbeitstemperatur des Katalysators im Reaktor R1, die ca. 290°C beträgt. Der kondensierte Schwefel wird im Abscheider C2 abgeschieden.

Die Hauptreaktion in den katalytischen Reaktoren ist:



wobei x die Schwefelmoleküle kennzeichnet, die S₂, S₆ und S₈ sein können.

Im Reaktor R1 wird auch der größte Teil des im Claus-Ofen gebildeten Kohlenoxidsulfids und Schwefelkohlenstoffs hydrolysiert.

Der Gasstrom aus dem R1 gibt in den Wärmeüberträgern W2 und W3 Wärme zur Aufwärmung der Prozeßgasströme für die Reaktoren R2 und R3 ab. Im W4 erfolgt eine weitere Abkühlung und im Abscheider C3 die Abscheidung des kondensierten Schwefels. Die Eintrittstemperatur des Gasstromes in den Reaktor R2 liegt bei ca. 200°C. Im Wärmeüberträger W5 und Abscheider C4 finden eine Abkühlung des Gasstroms und eine Schwefelabscheidung statt. Die Erwärmung auf die Eintrittstemperatur in den Reaktor R3 von ca. 190°C erfolgt im W3. Das Gas strömt aus dem Reaktor R3 über den Wärmeüberträger W6 und den Abscheider C5 in die Sulffreianlage. In der Sulffreianlage wird auf katalytischem und adsorptivem Wege der Gehalt an Schwefelverbindungen und Schwefel weiter reduziert. In der folgenden thermisch-katalytischen Nachverbrennung

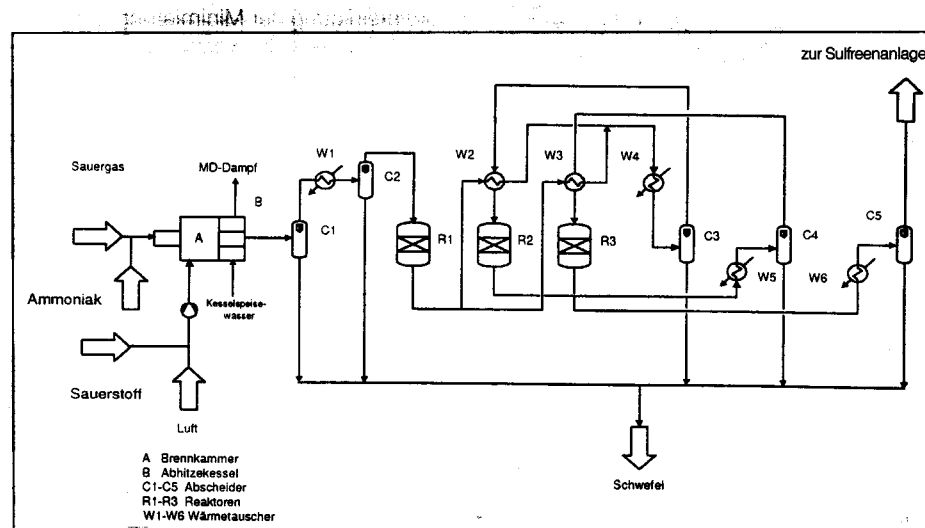


Bild 3 — Grundfließbild der Claus-Anlage (Prozeßeinheit 1 und 2)

werden die Reste an Schwefelwasserstoff, Kohlenoxidsulfid, Schwefelkohlenstoff und Schwefeldampf verbrannt.

Der Schwefel aus den Abscheidern wird über ein Schwefelsammelsystem in einen Schwefelbehälter gepumpt. Dabei ist darauf zu achten, daß an jeder Stelle des Sammelsystems die Temperatur über 119°C, dem Schmelzpunkt des Schwefels, liegt.

3. Versuchsplanung

Die angestrebte Auswertung der Versuche und die Erarbeitung eines Simulationsmodells erfordern folgende Messungen und Analysen:

1. Durchsätze

● Eingang in die Brennkammer:

- Rohgas
- Luft
- Sauerstoff
- Ammoniak

● Ausgang aus der Brennkammer: -
Prozeßgas

2. Temperaturen

- Temperaturen der Eintrittsströme
- Temperaturen in der Brennkammer
- Temperatur nach der Brennkammer

3. Druckverluste

4. Konzentrationen.

In der *Tabelle 6* sind die zu bestimmenden Konzentrationen für die einzelnen Gasströme zusammengefaßt. Die Konzentration des Prozeßgases wird vor dem Eintritt des Gases in den Reaktor R1 gemessen.

4. Versuchsdurchführung und Analytik

Die Sauerstoff- und Ammoniakversorgung wurde über Flüssigtanks mit Verdampfer und entsprechenden Meß- und Regelinrichtungen realisiert. *Bild 3* zeigt die Einbindung der Sauerstoff- und Ammoniakleitung in die Eingangsströme der Claus-Anlage.

Komponente	Luft	Rohgas	Prozeßgas
Schwefelwasserstoff		X	X
Kohlenwasserstoffe		X	X
Ammoniak		X	X
Wasserstoff		X	X
Kohlendioxid		X	X
Stickstoff	X		
Argon	X	X	X
Sauerstoff	X		X
Schwefeldioxid			X
Schwefeltrioxid			X
Schwefel			X
Schwefelkohlenstoff			X
Kohlenoxidsulfid			X
Stickoxide			X

Tabelle 6: Komponenten und Gasströme, deren Komponenten zu bestimmen sind

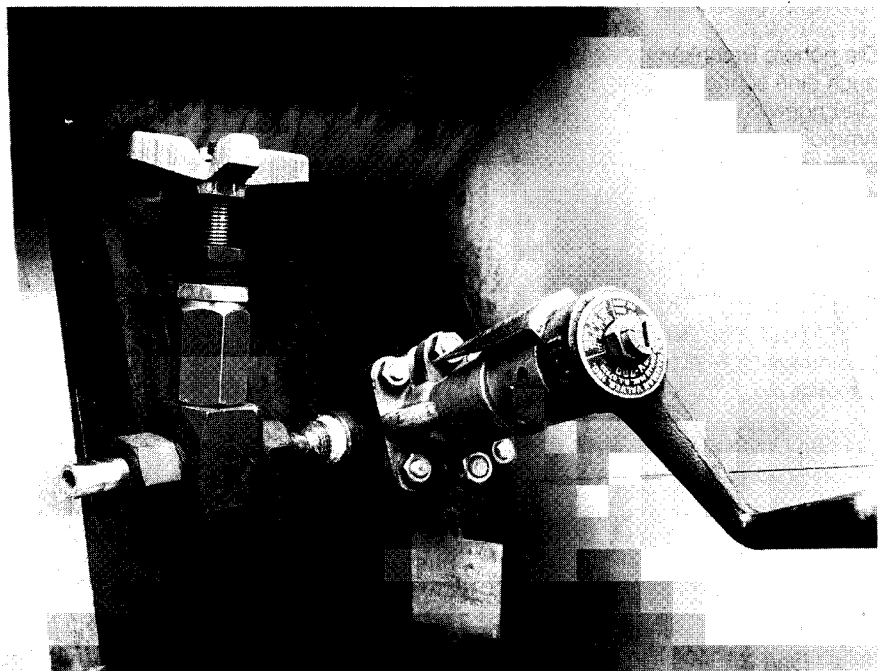


Bild 4 — Probenahmeventil

Die Erhöhung der Sauerstoff- und Ammoniakkonzentrationen wurde schrittweise vorgenommen, so daß der Anlagenbetrieb innerhalb vorgegebener Grenzen aufrechterhalten werden konnte. Die Erfassung der Meßwerte erfolgte über das Prozeßleit-system der Claus-Anlage.

Bei der Verbrennung entsteht ein komplexes Gasgemisch, das neben Stickstoff vor allem H₂S, SO₂, CS₂, COS und CO₂ enthält. Die Probenahme erfolgte mit dem im *Bild 4* dargestellten Probenahmeventil.

Nach der Probenahme, die mit einer Absenkung der Temperatur und Entfernung von Wasser verbunden werden mußte, wurden vor allem gaschromatographische Methoden zur Bestimmung der Konzentrationen benutzt. In speziellen Fällen, wie bei der Spurenbestimmung von NO und SO₃, wurden andere Verfahren angewendet.

H ₂ S	H ₂	NH ₃	CO ₂	CO	N ₂	SO ₂	SO ₃	CS ₂	COS	NO
6	1,9	28vpm	12,1	1,6	72,3	3,1	45vpm	<500vpm	410vpm	18vpm

Tabelle 6: Typische Zusammensetzung des trockenen und schwefelfreien Prozeßgases bei einem Sauerstoffgehalt von 27 Vol.-% (Angaben ohne Dimension in Vol.-%)

5. Versuchsergebnisse

Eine typische Zusammensetzung des trockenen und schwefelfreien Prozeßgases vor dem Reaktor R1 beinhaltet *Tabelle 6*.

Die Sauerstoffanreicherung führt zu einer Erhöhung der Brennkammertemperatur und damit zu höheren Reaktionsgeschwindigkeiten. Die ermittelte Abhängigkeit der Brennkammertemperatur vom Sauerstoffgehalt der Verbrennungsluft bei Schwefelwasserstoffgehalten von 35 Vol.-%, 70 Vol.-% und 90 Vol.-% zeigt *Bild 5*.

Die höhere Brennkammertemperatur hat auch eine schnellere Einstellung der Gleichgewichte sowie einen höheren Ammoniakumsatz zur Folge. Der Sauerstoffbedarf der Verbrennungsreaktionen wird durch die Zusammensetzung des Rohgases, insbesondere durch den Gehalt an Schwefelwasserstoff und die festgelegte Zusammensetzung des Prozeßgases beim Eingang in den 1. Festbettreaktor (H₂S:SO₂ = 2:1) bestimmt. Der Stickstoff der Verbrennungsluft wird zur Reaktion nicht benötigt.

Bei den Untersuchungen lag die Schwefelkonversion bei 77 % und z. T. darüber.

Sie ist nahezu unabhängig von der Sauerstoffkonzentration.

Um näheren Aufschluß über die Auswirkungen des Ammoniakanteils in dem Rohgas auf den Verbrennungsprozeß und die Zusammensetzung des Prozeßgases zu bekommen, wurde der Ammoniakgehalt zwischen 20 vpm und 5 Vol.-% variiert. Bei der Verbrennung muß gesichert werden, daß wegen der Gefahr der Bildung von Ammoniumsulfat und Ammoniumcarbonat nahezu das gesamte Ammoniak umgesetzt wird. Ammoniumsulfat und Ammoniumcarbonat führen zu Versetzungen und Korrosionsproblemen in den nachfolgenden Prozeßstufen. Für die Umsetzung des Ammoniaks gibt es zwei Reaktionswege:

1. Zersetzung:
 $2 \text{NH}_3 \rightleftharpoons \text{N}_2 + 3 \text{H}_2$
2. Verbrennung:
 $2 \text{NH}_3 + 3/2 \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{N}_2 + 3 \text{H}_2\text{O}$

Bei der endothermen Zersetzung wird Wärme benötigt, während die Verbrennung exotherm ist, also Wärme liefert. Mit Erhöhung des Ammoniakgehalts sind Temperaturerhöhungen festzustellen, also ist die Verbrennung der bevorzugte Reaktionsweg. Die gemessenen Temperaturerhö-

hungen bewegen sich je nach Ammoniakkonzentration zwischen 0° C und 50 ° C. Die Analysenwerte zeigen, daß ein hoher Ammoniakumsatz erzielt wurde. Der Ammoniakumsatz steigt auch etwas mit wachsendem Sauerstoffgehalt.

Der steigende Sauerstoffgehalt hat zu geringfügig höheren Werten an Schwefeltrioxid, Kohlenoxidsulfid und Stickstoffmonoxid geführt. Diese Veränderungen sind so gering, daß sie nicht zu negativen Auswirkungen führen.

Die Wasserstoffgehalte im Prozeßgas waren höher als im Rohgas. Jedoch hat der Wasserstoff keine nachteilige Wirkung auf die folgenden Prozeßstufen. Er kann z. B. in der Nachverbrennung als Brennstoff dienen.

Der Druckverlust der Anlage stellt die erste Begrenzung für eine Kapazitätserhöhung dar. Durch Reduzierung des Luftanteils und Zudosierung von Sauerstoff als Ausgleich für den Luftsauerstoff kann bei gleichem Druckverlust der Rohgasdurchsatz beträchtlich gesteigert werden. *Bild 6* zeigt die möglichen Kapazitätssteigerungen, d. h. die Erhöhung des Rohgasdurchsatzes für Schwefelwasserstoffgehalte von 30 Vol.-%, 50 Vol.-%, 70 Vol.-% und 90 Vol.-%.

6. Simulation

Die mathematische Simulation der Claus-Anlage erfolgte mit dem MultiPhase Flow-Pack System von Linde auf der Basis der Meßwerte. Dieses System baut eine Anlage für die Simulation aus Bausteinen auf, die in etwa den Grundoperationen entsprechen, also z.B. aus Wärmetauschern, Öfen und katalytischen Reaktoren. Für die Errechnung der chemischen Gleichgewichte wird die Gibbssche freie Energie ermittelt. Mit diesem Programmsystem ist es möglich, auf Basis einer Stoffdatenbank die chemischen Umsätze, Temperaturen und weitere Kenngrößen mit sehr guter Genauigkeit vorauszuberechnen.

Für die Simulation der Claus-Anlage wird der Claus-Ofen als Gleichgewichtsreaktor gerechnet, wobei die in *Bild 7* angegebenen Komponenten zu Grunde gelegt werden. Die tatsächliche Reaktionstemperatur ist gegenüber der rechnerischen aufgrund

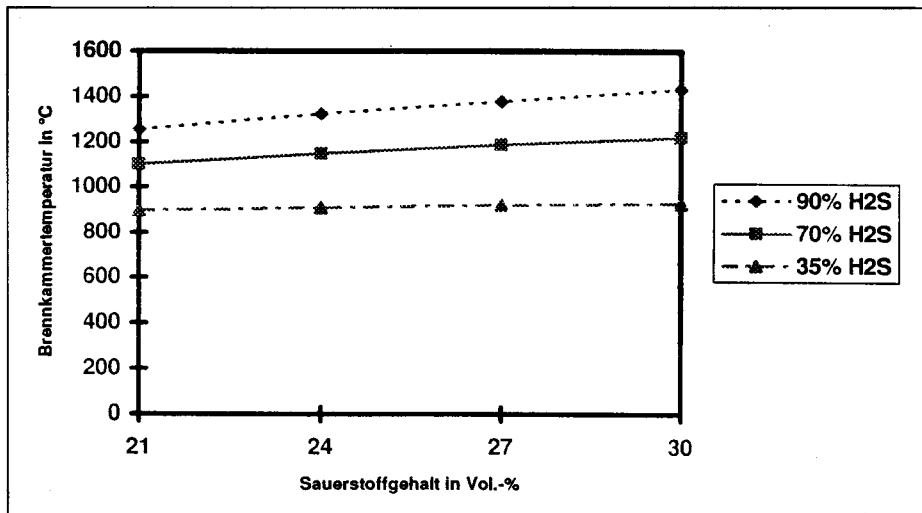


Bild 5 — Brennkammertemperatur in Abhängigkeit vom Sauerstoffgehalt der Verbrennungsluft bei verschiedenen Schwefelwasserstoffgehalten

der Isolationsverluste niedriger. Die Verluste müssen entweder durch Messungen in der Anlage bekannt sein, oder plausibel angenommen und dann mit gemessenen Werten verglichen werden.

Bei der Abkühlung der Abgase aus dem Claus-Ofen stellen sich im Abhitzekessel neue chemische Zusammensetzungen ein, die jedoch keineswegs dem Gleichgewicht bei der Austrittstemperatur aus dem Abhitzekessel entsprechen. Vielmehr friert das Gleichgewicht zwischen der Ofentemperatur und der Austrittstemperatur aus dem Abhitzekessel ein. Die richtigen Zusammensetzungen ergeben sich aus Gleichgewichtstemperaturen, die empirisch in laufenden Anlagen gewonnen wurden.

Die nachfolgenden Apparate, wie z. B. die Schwefelkondensatoren, Wärmetauscher und katalytischen Reaktoren, wurden ebenfalls simuliert.

Es konnte eine gute Nachbildung sowohl der Temperaturen als auch der Konzentrationen des Prozeßgases erreicht werden.

Mit diesem Simulationsmodell lassen sich Claus-Anlagen unterschiedlicher Art berechnen, wobei nur die spezifischen Daten eingegeben werden müssen. Solche Daten sind :

- Rohgasmenge, Rohgaszusammensetzung, Eingangsdruck
- Anreicherung der Verbrennungsluft mit Sauerstoff für den Claus-Ofen
- Isolationsverluste des Claus-Ofens
- Brenngaszusammensetzung, Kessel-speisewasserdruck und -temperatur
- Hauptabmessungen der zu berücksichtigenden Apparate

Als Ergebnis berechnet das Simulationsprogramm alle internen Gasströme in der Claus-Anlage und alle Produktströme mit den jeweiligen Zusammensetzungen, Temperaturen und Drücken. Weiterhin kann man der Rechnung die Verbrauchszahlen entnehmen.

7. Vorteile und Effekte der Sauerstoffanreicherung

Der Einsatz von mit Sauerstoff angereicherter Luft erfolgt hauptsächlich dann, wenn die Verarbeitungskapazität der Claus-Anla-

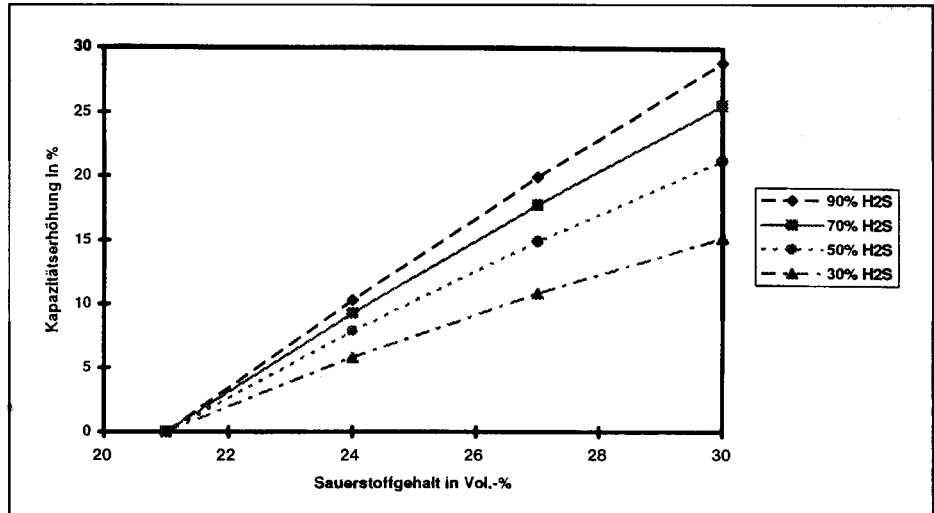


Bild 6 — Kapazitätsteigerung einer Claus-Anlage

ge ohne größere Investitionskosten gesteigert werden soll oder die Brennkammertemperatur erhöht werden muß, um Ammoniak nahezu vollständig zu verbrennen.

Die Vorteile der Sauerstoffanreicherung sind:

- Erhöhung der Anlagenkapazität mit sehr geringen Investitionskosten
- Erhöhung der Brennkammertemperatur

● Durchsatzsteigerung ohne Erhöhung des Druckverlustes.

Die höhere Brennkammertemperatur ermöglicht nicht nur die Verbrennung stärker ammoniakhaltiger Gasströme sondern gegebenenfalls auch die Reduzierung oder den Wegfall einer Gasvorwärmung. Dadurch ist also auch eine Energieeinsparung möglich.

$H_2S + 0,5 O_2 \rightleftharpoons 1/x S_x + H_2O$	Direktoxidation zu Schwefel
$2 H_2S + 3 O_2 \rightleftharpoons 2 SO_2 + 2 H_2O$	Verbrennung des H_2S
$H_2S \rightleftharpoons H_2 + S$	Thermische Zersetzung von H_2S
$CH_4 + 2 O_2 \rightleftharpoons CO_2 + 2 H_2O$	Methanverbrennung
$2 CO_2 \rightleftharpoons 2 CO + O_2$	Dissoziation von CO_2
$2 CO \rightleftharpoons C + CO_2$	Boudouard-Reaktion
$CO_2 + H_2S \rightleftharpoons COS + H_2O$	Bildung von Kohlenoxidsulfid
$CO_2 + 2 H_2S \rightleftharpoons CS_2 + 2 H_2O$	Bildung von Schwefelkohlenstoff
$4 NH_3 + 5 O_2 \rightleftharpoons 4 NO + 6 H_2O$	Direktoxidation von Ammoniak zu Stickstoffmonoxid
$2 NO + 2 H_2S \rightleftharpoons N_2 + 2 H_2O + 2x S_x$	Umsetzung des Stickstoffmonoxids
$4 NH_3 + 3 O_2 \rightleftharpoons 2 N_2 + 6 H_2O$	Direktoxidation des Ammoniaks zu Stickstoff
$2 NH_3 \rightleftharpoons N_2 + 3 H_2$	Zersetzung des Ammoniaks

Bild 7 — Reaktionen des Verbrennungsprozesses im Claus-Ofen

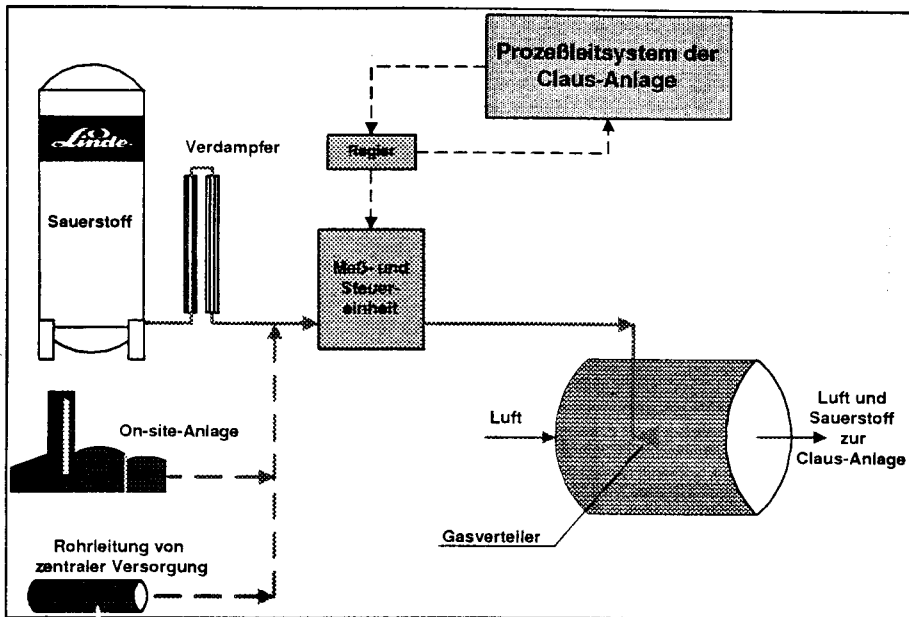


Bild 8 — Prinzipskizze zur Sauerstoffversorgung einer Claus-Anlage

Bei einer Sauerstoffanreicherung bis zu 28 Vol.-% Sauerstoff sind in der Regel nur folgende Maßnahmen notwendig (siehe Bild 8):

- die rohrleitungsseitige Einbindung der Sauerstoffleitung
- die Einbindung der Sauerstoffversorgung in das Sicherheitssystem der Anlage
- die Sauerstoffversorgung.

8. Möglichkeiten der Sauerstoffversorgung

Für die Sauerstoffversorgung gibt es drei Möglichkeiten (siehe Bild 8):

1. Flüssigtank mit Verdampfer
2. On- Site- Anlage
3. Rohrleitung, wenn sich ein entsprechendes Rohrleitungsnetz für Sauerstoff in der Nähe befindet, was in einigen Raffinerien der Fall ist.

Als On- Site-Anlagen kommen cryogene Anlagen und VPSA- Anlagen in Betracht.

Die Auswahl der Versorgungsart wird in erster Linie durch den Bedarf an Sauerstoff bestimmt.

Bei wechselndem Sauerstoffbedarf wird man sich für die Flüssigtankversorgung entscheiden. Es stehen Tanks mit einem Inhalt bis 64.000 m³ und Verdampfer mit einer Leistung bis 600 m³/h und mehr zur Verfügung.

Handelt es sich um einen kontinuierlichen Einsatz von Sauerstoff und Durchsätze über 300 Nm³/h wird man eine On- Site-Anlage einsetzen, wobei eine VSA-Anlage, die eine Reinheit des Sauerstoffs von 90% bis 94% liefert, ausreichend ist.

9. Zusammenfassung

In einer großtechnischen Claus-Anlage mit einer Verarbeitungskapazität bis zu 2200 Nm³/h Rohgas wurde der Einsatz von mit bis zu 30 % Sauerstoff angereicherter Verbrennungsluft untersucht. Zur Gewährleistung von für unterschiedliche Raffinerien typischen Eingangszusammensetzungen wurden dem Rohgasstrom bis zu 5 Vol.-% Ammoniak zudosiert. Der Betrieb der Anlage verlief problemlos, wobei Ammoniak praktisch vollständig umgesetzt wurde.

Ermittelt wurden:

- Leistungssteigerung der Anlage
- Brennkammertemperaturen
- Zusammensetzung des Prozeßgases nach der Brennkammer und Schwefelabscheidung
- Auswirkungen auf die nachfolgenden Prozeßstufen.

Auf der Basis der Versuchsdaten wurden ein Simulationsmodell und ein Programm erarbeitet, das die Versuchsergebnisse gut beschreibt und auf andere Claus-Anlagen übertragbar ist. Es ermöglicht die Ausarbeitung fundierter Vorschläge zum Betreiben der Anlage mit sauerstoff-angereicherter Luft.

Weiterhin werden die technischen Aufwendungen zur Realisierung einer Sauerstoffanreicherung eingeschätzt und ein Überblick über die Sauerstoffversorgungsmöglichkeiten gegeben.

Literatur

- [1] Das Buch vom Erdöl, Deutsche BP AG, Hamburg
- [2] Fakten und Argumente, Aktuelle Themen aus der Mineralölwirtschaft, Ausgabe November 1997, Deutsche Shell AG, Hamburg
- [3] Parsons/BOC Seminar, Oxygen technology in Claus plants, Sulphur No. 235, November-December 1994, S. 75
- [4] SO₂ emission regulations, Sulphur No. 257, July-August 1998, S. 36

Für die Unterstützung bei der Durchführung der Untersuchungen in der Claus-Anlage danken wir der DOMO Caproleuna GmbH und der CHEMTEC LEUNA GmbH.