

Pro und Cons des Coprozessing der Hydrierung von erdölstämmigen Mitteldestillaten mit Bio-Ölen & Komponenten

PRO

1. In vorhandenen Anlagen leicht nachrüstbar → ergeben niedrige Investitionen und Projektlaufzeiten. Kürzere Investitionszeiten erfüllen schneller die angestrebten Bio-Quoten der Bundesregierung
2. Mäßige Exothermieerhöhung mit erprobten Kaltgaseinspeisungen gut beherrschbar
3. „Separates Coprozessing“ hilft Korrosionsprobleme zu reduzieren
4. Entfernung von anorganischen Kreisgaskomponenten kann leichter und auf niedrigerem Niveau erfolgen

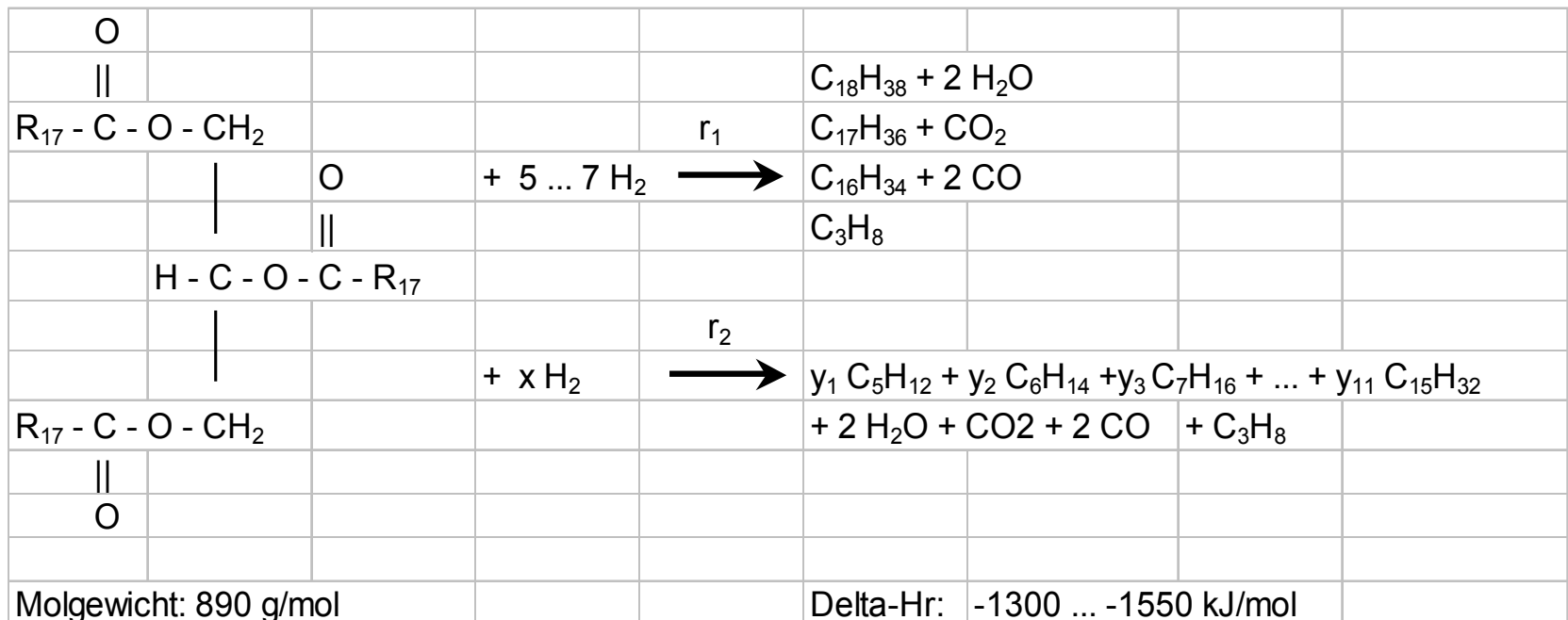
CONS

1. Neuanlagen erfordern → hohe Investitionen
2. Bio-Öle & Komponenten sind thermisch instabiler als Mitteldestillate. Zerfallsprodukte sind neue Korrosionskomponenten denen Ausrüstungen aus un- bzw. niedrig legiertem Material ggf. weniger standhalten.
3. Hohe Hydrierexothermie erfordert neue Reaktionswärmeabfuhrlösungen verbunden mit Katalysator LHSV Nachteil
4. Aufwendigere Kreisgasreinigungen

Exothermie der Hydrierreaktionen

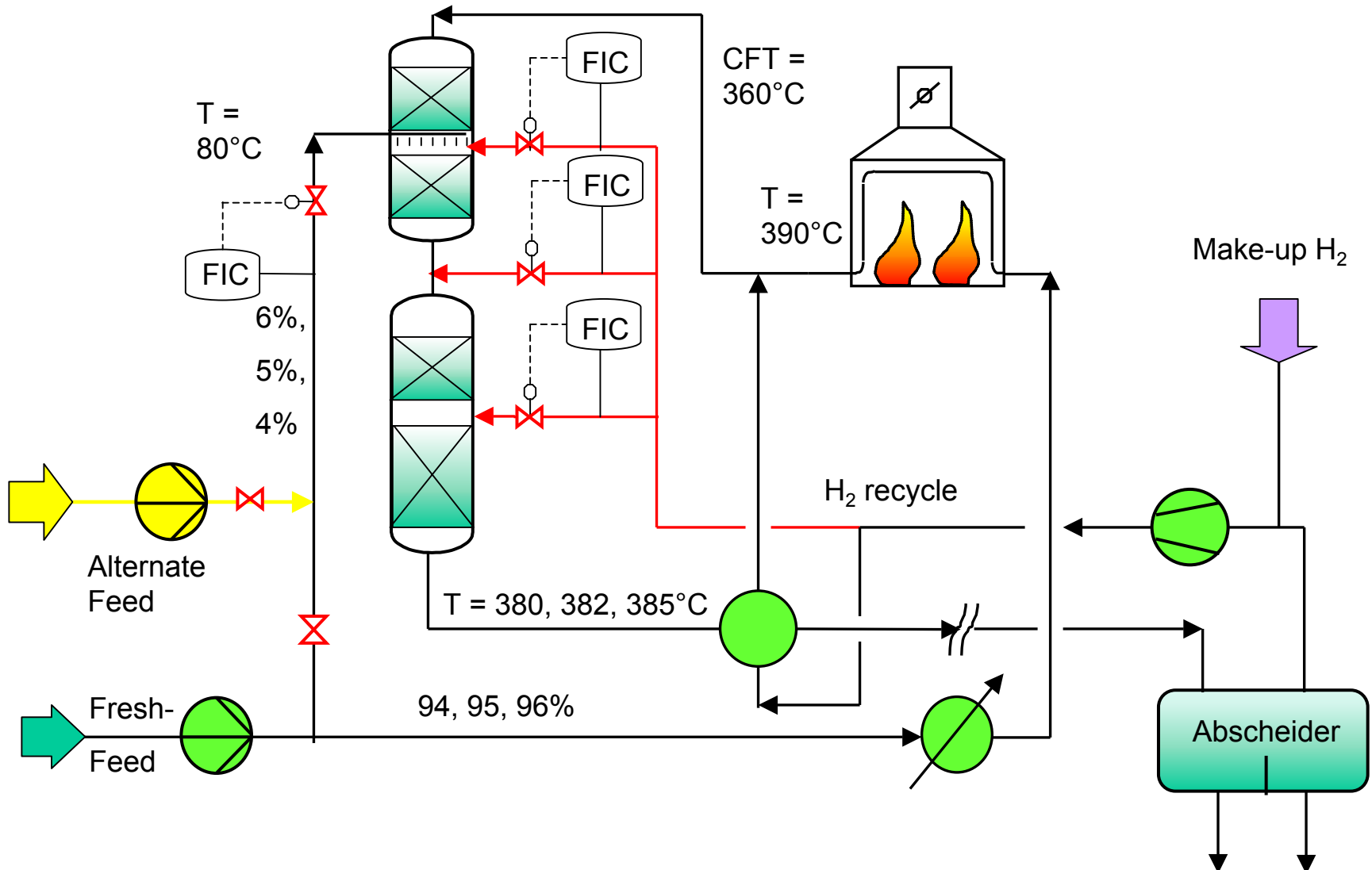
- Reaktionswärmeabschätzung der Hydrierung von Triglyceriden
- Berechnung der Reaktionsenthalpie aus Bildungs- und Bindungsenthalpien
- Simulation der Hydrierreaktor Umwandlungsstufe mit HYSYS, ChemCAD o.ä.

Beispielreaktionen: Reaktionsgleichung für die Hydrierung diverser Triglyceride zu 2*Wasser, Propan, 2*Kohlenmonoxid, Kohlendioxid, Cetan, C₁₇- und C₁₈ Alkan und leichten Kohlenwasserstoffspaltprodukten C₅ - C₁₅ - Alkan:



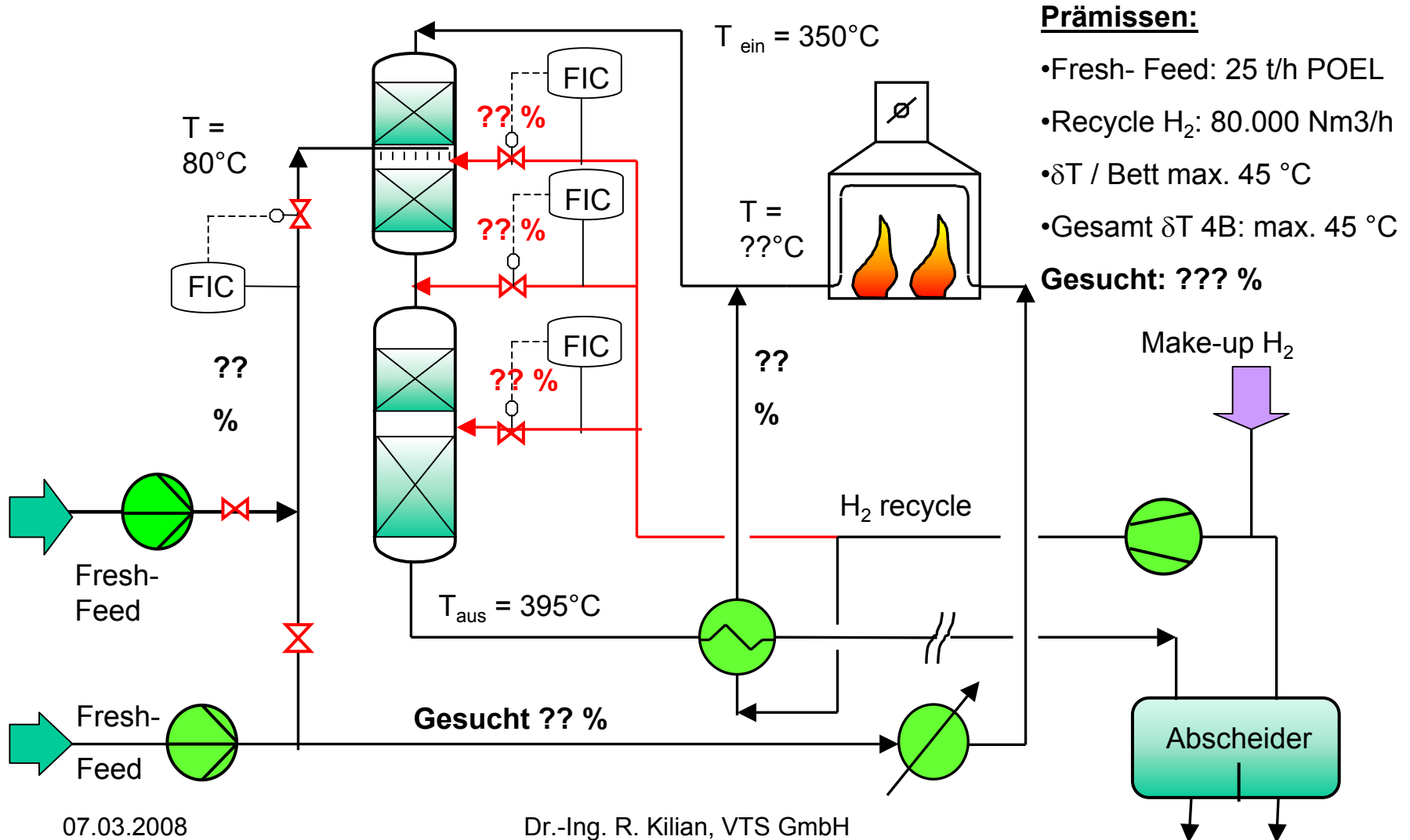
Simulationsbeispiel für 2R.1KF.3KG

„Separates Coprozessing“ Reaktor- δT mit 1 Kaltflüssig- und 3 Kaltgaseinspeisung(en):



Wieviel Exothermie ist mit wieviel Kalteinspeisungen maximal noch beherrschbar ?- Gesucht Einspritzverteilung Kaltmedien

Simulation 2R.1KF.3KG- Reaktor- δT mit Maximierung von Kaltgas- und Flüssigquench – kein Coprozessing:



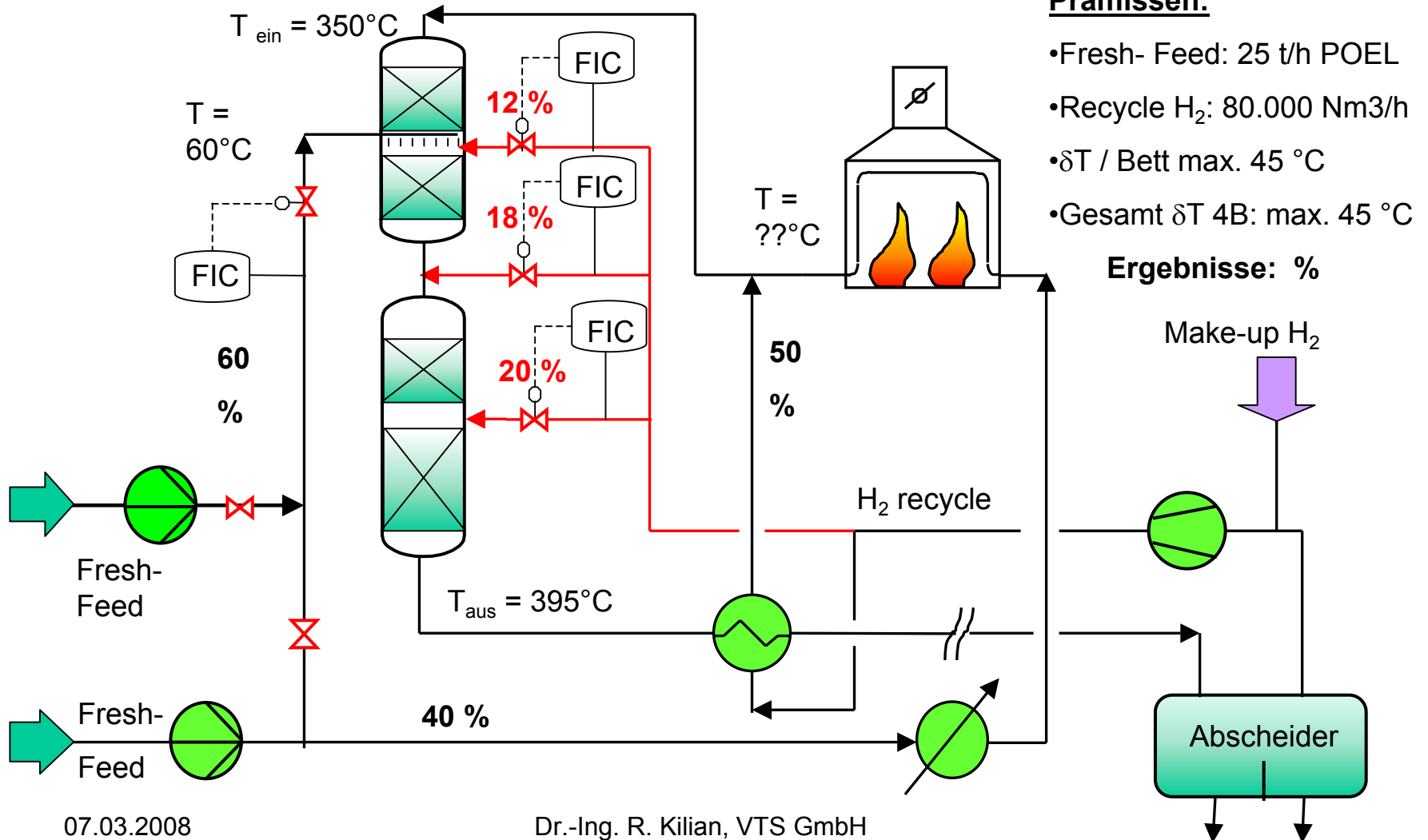
Prämissen:

- Fresh- Feed: 25 t/h POEL
- Recycle H₂: 80.000 Nm³/h
- δT / Bett max. 45 °C
- Gesamt δT 4B: max. 45 °C

Gesucht: ??? %

Wieviel Exothermie ist mit wieviel Kalteinspeisungen beherrschbar ?- gesucht Einspritzverteilung Kaltmedien

Simulation 2R.1KF.3KG- Reaktor- δT mit Maximierung von Kaltgas- und Flüssigquench – kein Coprozessing - Reaktionsführung kaum noch beherrschbar !

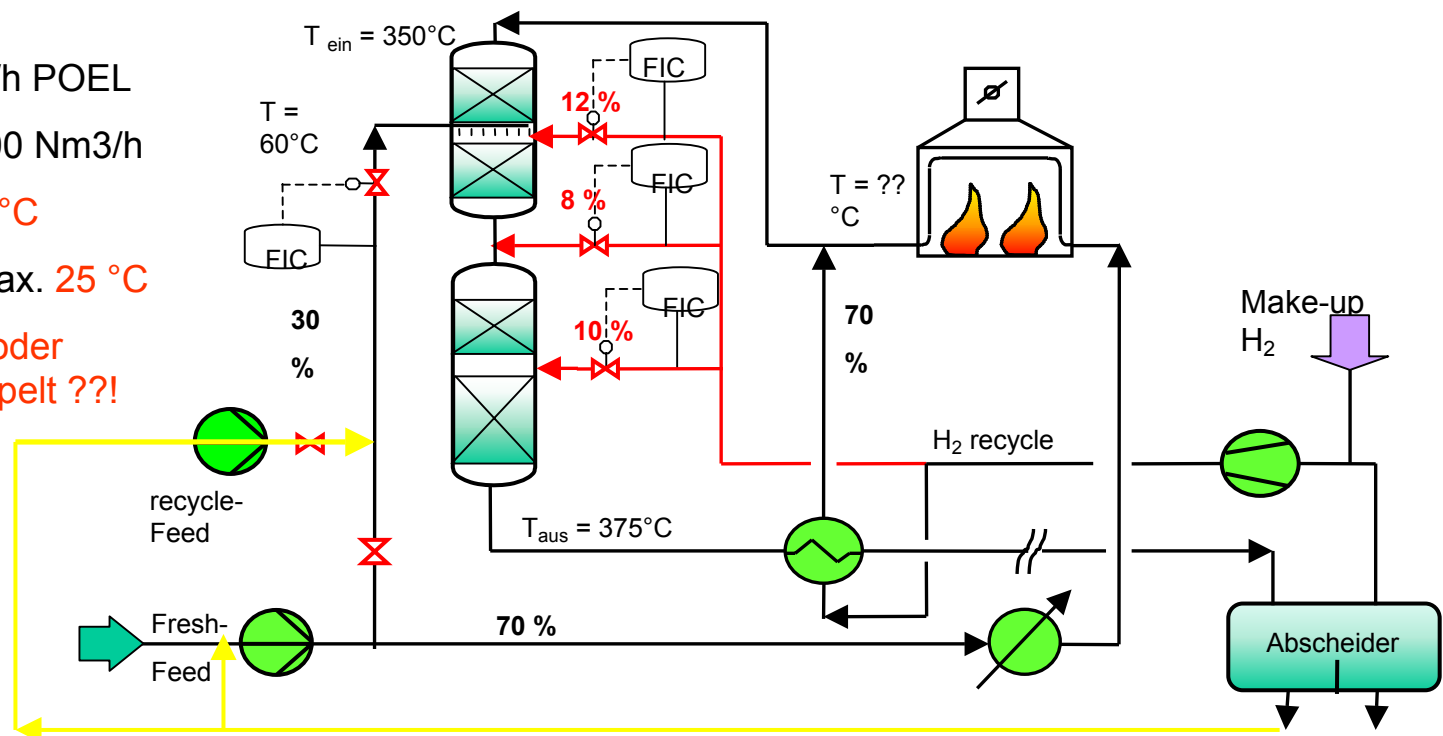


Wieviel Exothermie ist mit wieviel Kalteinspeisungen beherrschbar ?- gesucht akzeptierbare Einspritzverteilung Kaltmedien

- Simulation 2R.1KF.3KG- Reaktor- δT mit Maximierung von Kaltgas- und Flüssigquench – kein Coprozessing –
- Reaktionsführung ggf. nur beherrschbar durch „Verdünnung“ der Feedkomponente mit einem Teil des Hydorraffinates!
- Reduziert Reaktionsgeschwindigkeit und LHSV !

Prämissen:

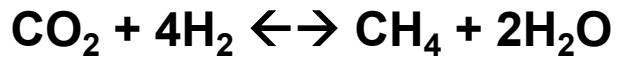
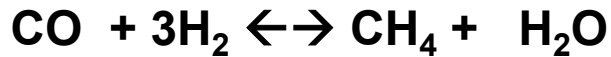
- Fresh- Feed: 25 t/h POEL
- Recycle H_2 : 80.000 Nm³/h
- δT / Bett max. 25 °C
- Gesamt δT 4B: max. 25 °C
- LHSV ~ halbiert oder Katmenge verdoppelt ??!



Computer- Simulation Methanisierung von CO & CO2

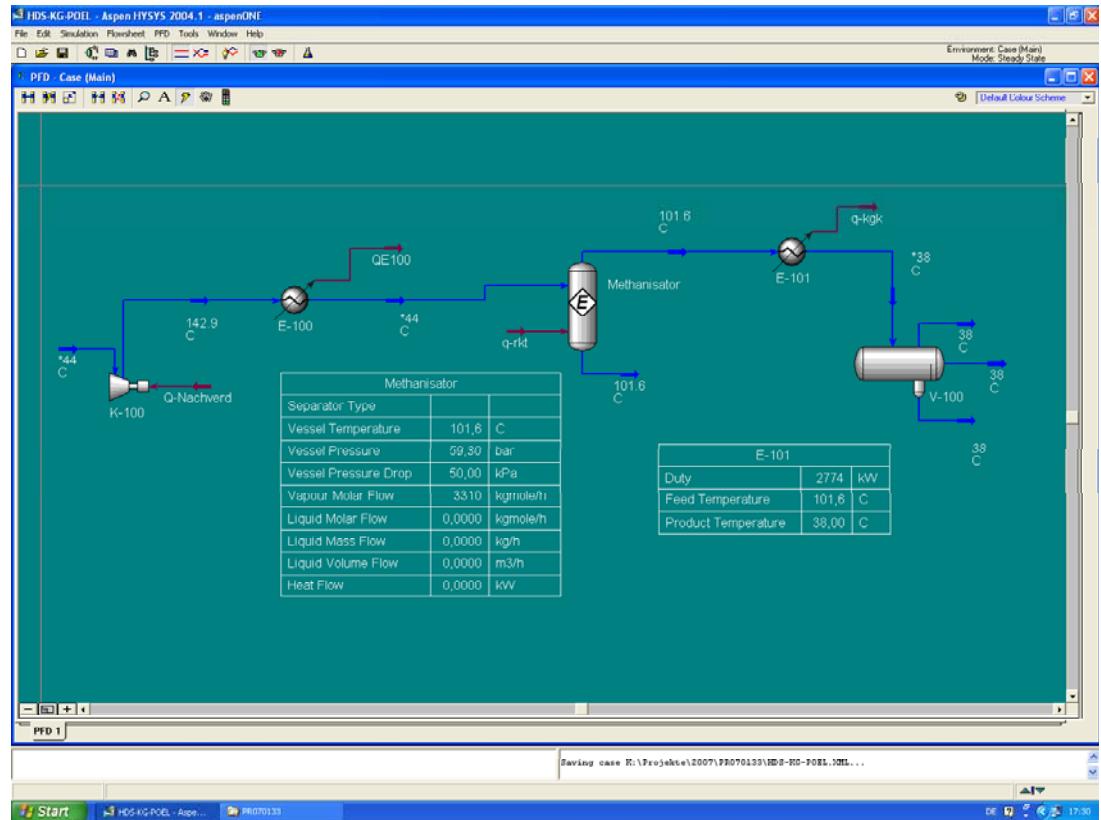
Einfügen einer Methanisierungsstufe in den HDS Kreislaufgasweg zur Umwandlung der Katalysatorgifte (Kohlenoxide) in Methan → HYSYS® Simulation

Reaktionen:



Simulationsergebnisse:

Fall	1: ~ ?? % Copro- zessing	2: ~ ?? % Copro- zessing
CO / ppm	5000	2500
CO ₂ / ppm	6000	1500
KG (Nm ³ /h)	80.000	80.000
H ₂ - Bedarf(Nm ³ /h)	3.08	1.02
Exothermie (°C)	57.6	22.7
WT Leistung (MW)	2,8	1,2



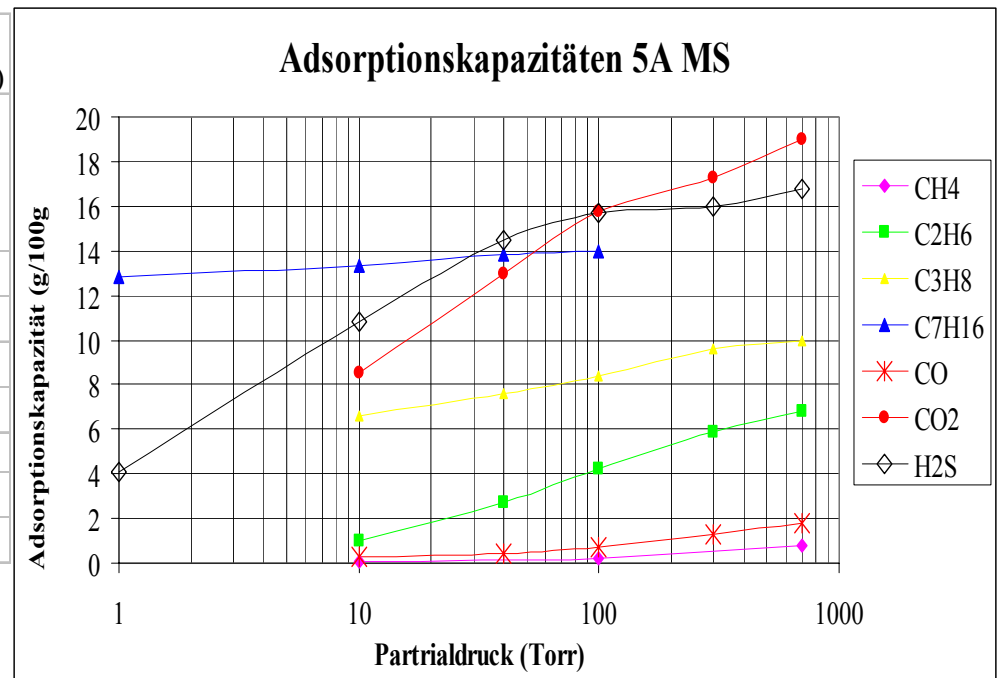
Technologieaufwand vergleichsweise gering zur DWA !

KG- Reinigung durch „KG-Druckwechseladsorption“

- Einfügen einer speziellen Druckwechseladsorptionsstufe (DWA) zur Adsorption der Katalysatorgifte (Kohlenoxide) und deren Ausschleusung
- Es findet eine Mehrkomponenten- Gemischadsorption von H₂S, CO₂, C₅- bis C₂- Paraffin, Methan und CO statt (außer H₂ und CH₄ nur teilweise)
- Vergleich der Monokomponenten- Adsorptionskapazitäten einzelner KG- Komponenten für ein übliches 5A Molekularsieb

Komponente	typ. Partialdruckanteil KG (mbar)	Mono-Adsorptionskapazität (Ma.-%) bei Partialdruck der Komponente (Torr)					
		1	10	40	100	300	700
CH ₄	> 3000		0,04		0,24		0,8
C ₂ H ₆	> 2000		1	2,7	4,2	5,9	6,8
C ₃ H ₈	1500		6,6	7,6	8,4	9,6	10
C ₇ H ₁₆	-	12,8	13,3	13,8	14		
CO	> 500		0,3	0,4	0,7	1,3	1,8
CO ₂	> 400		8,5	13	15,8	17,3	19
H ₂ S	> 2200	4,1	10,8	14,5	15,7	16	16,8

Die CO- Adsorptionskapazität und der CO-Partialdruck sind ggf. gering. Das bedeutet, dass die Adsorberauslegung davon bestimmt wird.



KG- Reinigung durch KG- Druckwechseladsorption

- Einfügen einer KG-DWA in den HDS Kreislaufgasweg zur Adsorption der Katalysatorgifte (Kohlenoxide), weiteren KG-Reinigung und Ausschleusung
- Eine KG-DWA entfernt gleichzeitig H_2S , leichte KW und hebt somit den H_2 -Partialdruck an, ist dafür aber auch eine aufwendige Reinigungstechnologie
- Ein Nachteil der DWA ist der H_2 - Verlust von $\geq 15\%$ durch Druck-Swing und Spülprozesse – Integration in Kreislaufgasweg erfordert eine intelligente Einpassung

KG-DWA Grundtechnologie (z.B.:Linde ® package- unit) :

