

(19)



SUOMI - FINLAND

(FI)

PATENTTI- JA REKISTERIHALLITUS

PATENT- OCH REGISTERSTYRELSEN

FINNISH PATENT AND REGISTRATION OFFICE

(10) FI 930752 A7

**(12) JULKISEKSI TULLUT PATENTTIHAKEMUS
PATENTANSÖKAN SOM BLIVIT OFFENTLIG
PATENT APPLICATION MADE AVAILABLE TO THE
PUBLIC**

(21) Patenttihakemus - Patentansökan - Patent application **930752**

(51) Kansainvälinen patenttiluokitus - Internationell patentklassifikation -
International patent classification
C10J 3/00

(22) Tekemispäivä - Ingivningsdag - Filing date **19.02.1993**

(23) Saapumispäivä - Ankomstdag - Reception date **19.02.1993**

(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig - Available to the public **21.08.1993**

(43) Julkaisupäivä - Publiceringsdag - Publication date **13.06.2019**

(32) (33) (31) Etu oikeus - Prioritet - Priority

20.02.1992 DE 4205128

(71) Hakija - Sökande - Applicant

1 • Ruhr Oel GmbH, 4650 Gelsenkirchen, Germany, SAKSA, (DE)

(72) Keksijä - Uppfinnare - Inventor

1 • Pamperin, Carl-Heinz, BRD, SAKSA, (DE)

2 • Schron, Gerhard, BRD, SAKSA, (DE)

3 • Smieskol, Stefan, BRD, SAKSA, (DE)

(74) Asiamies - Ombud - Agent

Kolster Oy Ab, Salmisaarenaukio 1, 00180 Helsinki

(54) Keksinnön nimitys - Uppfinningens benämning - Title of the invention

Menetelmä mineraaliöljynjalostuksen hiilipitoisten jäännösten kaasuttamiseksi

Förfarande för förgasning av kolhaltiga rester vid mineraloljeraffinering

Menetelmä mineraaliöljynjalostuksen hiilipitoisten jäännösten kaasuttamiseksi

5 Keksintö koskee menetelmää mineraaliöljynjalostuksen hiilipitoisten jäännösten kaasuttamiseksi paineissa 20 - 60 baaria ilmanhajotuslaitoksesta saatavan hapen (O_2) avulla lisäämällä korkeapainehöyryä ja jäähdyttämällä kuumat reaktiokaasut lämpötilasta noin 1 300 °C lämpötilaan 10 250 - 300 °C jätelämpökattilassa ja suorittamalla sen jälkeen H_2S -(divetyysulfidi-)pesu, muuntamalla CO (hiilimonoksidi) ja suorittamalla CO_2 -(hiilidioksidi-)pesu, jotta saataisiin raaka- H_2 :ä (vetyä) H_2S :n ja CO_2 :n lisäksi.

 Keksinnön lähtökohtana on menetelmä raakasynteesi-kaasun valmistamiseksi käyttäen hiilivetypitoisten lähtö-15 aineiden termistä lohkaisua hapella tai happirikkaalla ilmalla ja vesihöyryn läsnä ollessa autotermisesti ei-katalyyttisessä reaktiossa ja sen jälkeen suorittamalla H_2S -pesu kylmällä metanolilla, painekonvertoimalla rikiton kaasu ja sitä seuraavalla toisella pesuvaiheella kylmällä 20 metanolilla, kuten laitoksissa kemiallisten raaka-aineiden valmistamiseksi maaöljystä ja maakaasusta on laajalti tunnettua, vrt. Winnacker-Küchler, Chemische Technologie, osa 5, Organische Technologie I, 4. painos, München/Wien 1981, sivu 264.

25 Tämän keksinnön perustana on tehtävä runsaasti hiiltä sisältävien ja erityisesti rikkipitoisten mineraaliöljynjalostuksen jäännösten hyväksikäyttämiseksi energeettisesti erityisen edullisella ja ympäristöä säästävällä tavalla.

30 Alussa mainitun kaltaiselle keksinnön mukaiselle menetelmälle on tunnusomaista se, että osavirtaus H_2S -vaapaata, pääasiassa vedystä H_2 ja hiilimonoksidista CO koostuvaa raakakaasua haarautetaan esikytKentäturpiinin kautta lämmityskaasuksi korkeapainehöyryn tuottamiseksi, joka 35 tuottaa sekä käyttöenergian ilmanhajotuslaitokselle ja

jäähdytyslaitokselle H_2S - ja CO_2 -pesuihin käytettäväksi että kaasutusreaktioon tarvittavan höyrymäärän.

Raaka-aineina ei keksinnön mukaisesti enää käytetä erityisesti hiilivetypitoisia lähtöaineita, kuten raskasta
 5 polttoöljyä eikä myöskään jalostamokaasuja, maakaasua tms., vaan suhteellisen vähän vetyä sisältäviä runsashii-
 lisiä mineraaliöljynjalostuksen jäännöksiä, erityisesti petrolikoksia, viherkoksia, raskaita jäännöksiä, jäteöljy-
 10 jä, hydrausjätteitä, kuivatislaustervaa, alipainejätteitä mutta myös kasviöljyjä ja rasvoja sekä niiden jäännöksiä. Sellaiset jätteet muodostavat huomattavan jätteenhävitys-
 ongelman ja ne liittyivät vielä lisääntyvässä määrin kon-
 versiokapasiteettien luomisen johdosta esimerkiksi hydro-
 krakkauslaitteiden, visbreakerlaitteiden ja koksaimien
 15 yhteydessä jalostamojen jalostusrakenteisiin. Tällöin näi-
 den jätteiden määrä väheni, mutta siitä johtui myös koko
 ajan lisääntyvä vedyn väheneminen, kohonnut rikki-
 pitoisuus ja tuhkaa muodostavien aineosien pitoisuuden kohoaminen. Viherkoksi on kalsinoidun koksen esituote, jota käytetään
 20 elektrodikoksina. Viherkoksi syntyy koksaimessa erittäin
 viskoosien mutta vielä pumpattavissa olevien jätteiden
 lämpökäsittelyn vaikutuksesta. Suuren rikkipitoisuutensa
 vuoksi viherkoksi on jätteenkäsittelyongelma, eikä tällöin
 enää tule kyseeseen sekoittaminen muihin polttoaineisiin
 25 energian tuottamiseksi polttamalla ympäristönsuojelullis-
 ten perusteiden vuoksi. Kuitenkin joissakin tapauksissa on
 turvauduttu siihen, että sekoittamalla eli yhdistämällä
 viherkoksia oleellisesti arvokkaampaan vähemmän rikkiä
 sisältävään lämmitysöljyyn täytettiin vaatimukset poltto-
 30 tarkoituksiin tällä epätyytyttävällä tavalla.

Tämä keksintö soveltuu erityisen edullisesti lai-
 toskokoihin, jotka vastaavat tuotantokapasiteettia vähin-
 tään $50\,000\text{ Nm}^3$ raakavetyä tunnissa. Alle tämän arvon ole-
 35 ville kapasiteeteille tähän integroituun menetelmään kyt-
 ketty kaasutusosaa varten oleva ilmanhajotuslaite ei toi-

5 misi. Näissä tapauksissa olisi edullista ottaa happi tavallisesti mukana olevista ulkopuolisten tuottajien yhteiskäyttöverkoista, tai myös ottaa yleisesti käyttöön muita raaka-aineita kuin petrolikoksi tai viherkoksi ja käyttää höyryreformointimenetelmiä.

10 Keksinnön mukaisesti kustannuksiltaan erityisen edullisella ja ympäristöä säästävällä tavalla tuotetusta raakavedystä voidaan tuottaa vastaavasti edullisesti synteesikaasun hienopuhdistuksen ja valmistuksen tavallisten vaiheiden kautta ammoniakkia tai metanolia.

Voidaan kuitenkin tuottaa myös kustannuksiltaan edullista erittäin puhdasta vetyä, jota voidaan käyttää esimerkiksi jalostamoissa tavallisissa hydrokrakkausmenetelmissä tai käyttää vientiin.

15 Keksinnön mukaiseen menetelmään kuuluu myös integroitu jäähdytyslaitos. Tässä matalaan lämpötilan jäähdytetty metanoli toimii H_2S -pesussa ja konvertointivaiheen jälkeen olevassa CO_2 -pesussa H_2S :n ja CO_2 -pesemiseksi. Tällöin H_2S :sta voidaan valmistaa rikinpoistolaitoksissa tunnetulla tavalla muodostamalla alkuainerikkiä monta kertaa käyttökelpoisempaa kemiallista raaka-ainetta.

CO_2 -pesusta voidaan saada ilman muita muutosmenetelmiä suhteellisen puhdasta monille teollisuusasiakkaille käyttökelpoista hiilidioksidia CO_2 .

25 Keksinnön mukaista menetelmää selvennetään vielä yksityiskohtaisesti kulkukaavion, kuvio 1, avulla. Käytettävä tuote, esimerkiksi viherkoksi, petrolikoksi tai ras-
 30 kaat hiilivetypitoiset jäännökset valmistellaan mahdollisesti jauhatuslaitteistossa 1 kaasutuksessa 2 käyttöä varten. Muiksi käyttöaineiksi johdetaan puhdasta kaasumaista happea tai hapella runsaasti rikastettuja typpipitoisia kaasuja ja lisäksi korkeapainehöyryä. Kuumat reaktiokaasut
 35 jäähdytetään jätelämpökattilassa 3, josta saadaan korkeapainehöyryä, ja niitä jäähdytetään muissa lämmönvaihtimissa, joita ei ole esitetty virtauskaaviossa, niin kauan,

että niille voidaan suorittaa H_2S -pesu 4 jääkylmällä metanolilla. Sen jälkeen pääosalle divetysulfidia H_2S sisältämätöntä ja vedystä H_2 ja hiilimonoksidista CO noin samoina määrinä koostuvaa raakakaasua suoritetaan CO-konvertointi 5, jolloin täytyy johtaa osavirtaus korkeapainehöyryä jä-
 5 telämpökattilasta 3, jotta saataisiin aikaan CO-osuuden konversio muuttamalla hiilidioksidiksi CO_2 ja vedyksi H_2 . Konvertoinnista 5 saatavalle raakakaasulle suoritetaan jääkylmällä metanolilla CO_2 -pesu 6, jossa CO_2 pestään suu-
 10 rimmaksiksi osaksi pois tunnetulla tavalla. Muodostuu energiaa ja ympäristöä säästävällä tavalla tuotettua raaka- H_2 :ä, joka on käytettävissä jatkojalostukseen ja käyttöön.

Keksinnön mukaisen menetelmän oleellinen tunnus-
 merkki on se, että H_2S -pesun 4 jälkeen muodostuvasta dive-
 15 tysulfidia H_2S sisältämättömästä, noin yhtä suurista osista vetyä H_2 ja hiilimonoksidia CO koostuvasta raakakaasuvir-
 rasta haarautetaan esikytKentäturpiinin 7 kautta osavir-
 taus, jota käytetään lämmityskaasuna lisähöyryn tuot-
 tamiseen höyrynkehittimessä 8. Tällä toimenpiteellä, joka
 20 alan ammattilaisen laskentaperusteiden mukaan ei ole lä-
 heinen tällaiselle laitesuunnitelmalle, koska runsaasti
 vetyä sisältävää ja siten kuumennustarkoituksiin melkein
 kyseeseen tulematonta arvokasta raakakaasua erotetaan tuo-
 tekaasusta ja käytetään höyryntuotantoon höyrynkehittimes-
 25 sä 8, ratkaistaan kaksi osatehtävää tämän integroidun me-
 netelmäkaavion puitteissa, nimittäin lisäkorkeapainehöyryn
 hyväksikäyttö kaasutusreaktioon kaasutuslaitteessa 2 ja
 konversioreaktioon CO-konversiossa 5 sekä käyttöenergiana
 ilmanhajotuksessa 9 ja kylmälaitteessa 10.

30 Alussa mainitussa tekniikan tason mukaisessa kir-
 jallisuuden kohdassa ilmoitetaan siinä kuvatulle hiilive-
 dyille tarkoitettulle kaasutusmenetelmälle, että jätelämpö-
 kattilassa tuotettu höyry riittäisi suurissa laitoksissa
 kattamaan prosessin höyryntarpeen ja riittäisi esikytken-

täturpiineja käytettäessä kattamaan laitoksen koko sähköisen energian tarpeen (vrt. mainitussa viitteessä s. 264).

Jätelämpökattilassa 3 käytettäessä kuumien reaktio-
 5 kaasujen jätelämpöä kaasutuksesta muodostuva kaasumäärä ei riitä tuottamaan erityisen paljon hiiltä sisältävien ja vähän vetyä sisältävien käyttötuotteiden keksinnön mukaisessa käytössä tarvittavia höyrymääriä sekä kaasutukseen että konversioon.

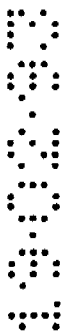
Lisäksi keksinnön mukaisessa menetelmärakenteessa
 10 tuotettu määrä korkeapainehöyryä tekee mahdolliseksi kompressorien energieteettisesti erittäin edullisen käytön ilmanhajotuslaitetta 9 ja kylmälaitetta 10 varten (kuviossa esittämättömien) höyrynpaisuntaturpiinien avulla. Tällöin vältetään häviöitä, joita ilmenisi kiertotienä arvosteltavaan menetelmään nähden, kun kompressoreja käytettäisiin
 15 sähkön avulla ja kokonaisvaikutusaste huononisi yksittäisissä enenrgianmuutosvaiheissa.

Ilmanhajottimessa 9 voidaan tuottaa energieteettisesti edullisin toiminnoin teknisiä puhdaskaasuja, kuten nestetyppeä, argonia tai kryptonaa, hyvin pienin tuotantokustannuksin.
 20

Erityisesti runsasrikkisiin ja siten huonompilaatuksiin käyttötuotteisiin kuten viherkooksiin sisältyvien rikkiyhdisteiden muutosvaiheiden tarkastelu tämän menetelmän erillisten vaiheiden avulla osoittaa, että tuotetaan alkuainerikkiä, mitä vastoin sähköntuotannossa käytetyissä fossiilisisä raaka-aineissa kuten hiilessä tai raskaassa polttoöljyssä rikkiyhdisteinä oleva rikki muutetaan SO_x -yhdisteiksi ja savukaasun rikipoistolaitoksissa oleellisesti vähempiarvoiseksi kalsiumsulfaattidihydraatiksi (kipsi).
 25
 30

Tässä menetelmässä saavutetaan verrattuna mielivaltaisten hiilivetyjen tavalliseen käyttöön kaasutuksessa suurempi hyöty käyttämällä runsaasti rikkiä sisältävää ja vähän vetyä sisältävää raaka-ainetta, jolloin tosin pitää
 35

- ottaa lukuun myös suuremmat jalostuskustannukset, esimerkiksi kaasutuksen suuremman hapentarpeen, suurempien puhdistuskustannusten ja suurempien pääomakustannusten vuoksi. Tämä seikka tulee keksinnön mukaisesti kuitenkin enemmänkin kuin kompensoiduksi siten, että kaikki käyttöenergiat hankitaan integroidussa prosessissa myös tästä vähempiarvoisesta raaka-aineesta eikä esimerkiksi primaarienergiasta tai primaarienergian kanssa läheisistä energiamuodoista.



Patenttivaatimukset:

1. Menetelmä mineraaliöljynjalostuksen hiilipitoisten jäännösten kaasuttamiseksi paineissa 20 - 60 baaria
5 ilmanhajotuslaitoksesta saatavan hapen avulla lisäämällä korkeapainehöyryä ja jäähdyttämällä kuumat reaktiokaasut lämpötilasta noin 1300 °C lämpötilaan 250 - 300 °C jätelämpökattilassa ja suorittamalla sen jälkeen H₂S-(divety-sulfidi-)pesu, muuntamalla CO (hiilimonoksidi) ja suorittamalla CO₂-(hiilidioksidi-)pesu, jotta saataisiin raaka-
10 H₂:ä (vetyä) H₂S:n ja CO₂:n lisäksi, t u n n e t t u siitä, että osavirtaus H₂S-vapaata, pääasiassa vedystä H₂ ja hiilimonoksidista CO koostuvaa raakakaasua haarautetaan esikytKentäturpiinin kautta lämmityskaasuksi korkeapainehöyryn tuottamiseksi, joka tuottaa sekä käyttöenergian
15 ilmanhajotuslaitokselle ja jäähdytyslaitokselle H₂S- ja CO₂-pesuihin käytettäväksi että kaasutusreaktioon tarvittavan höyrymäärän.

2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä,
20 t u n n e t t u siitä, että käytetään petrolikoksia, viherkoksia, raskaita mineraaliöljynjalostuksen jätteitä, jäteöljyjä, hydrausjäännöksiä, kuivatislaustervaa tai kasviöljyjä ja rasvoja.

3. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä,
25 t u n n e t t u siitä, että raakavedystä H₂ tuotetaan määrinä vähintään 50 000 Nm³/tunti.

4. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä,
t u n n e t t u siitä, että raakavedystä H₂ tuotetaan ammoniakkaa tai metanolia.

5. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä,
30 t u n n e t t u siitä, että raakavedystä H₂ tuotetaan puhdasvetyä H₂.

6. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä,
35 t u n n e t t u siitä, että H₂S-pesusta valmistetaan teollisuusriikkiä.

7. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, tunnettu siitä, että CO₂-pesusta saadaan puhdasta hiilidioksidia CO₂ teollisuuskaasuksi.

5 8. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, tunnettu siitä, että ilmanhajotuslaitoksesta saadaan typpeä, argonia tai kryptonin teknisinä puhdaskaasui-

na.

2
3
4
5
6
7
8
9
10
11
12
13
14
15
16
17
18
19
20
21
22
23
24
25
26
27
28
29
30
31
32
33
34
35
36
37
38
39
40
41
42
43
44
45
46
47
48
49
50
51
52
53
54
55
56
57
58
59
60
61
62
63
64
65
66
67
68
69
70
71
72
73
74
75
76
77
78
79
80
81
82
83
84
85
86
87
88
89
90
91
92
93
94
95
96
97
98
99
100

101
102
103
104
105
106
107
108
109
110
111
112
113
114
115
116
117
118
119
120
121
122
123
124
125
126
127
128
129
130
131
132
133
134
135
136
137
138
139
140
141
142
143
144
145
146
147
148
149
150
151
152
153
154
155
156
157
158
159
160
161
162
163
164
165
166
167
168
169
170
171
172
173
174
175
176
177
178
179
180
181
182
183
184
185
186
187
188
189
190
191
192
193
194
195
196
197
198
199
200

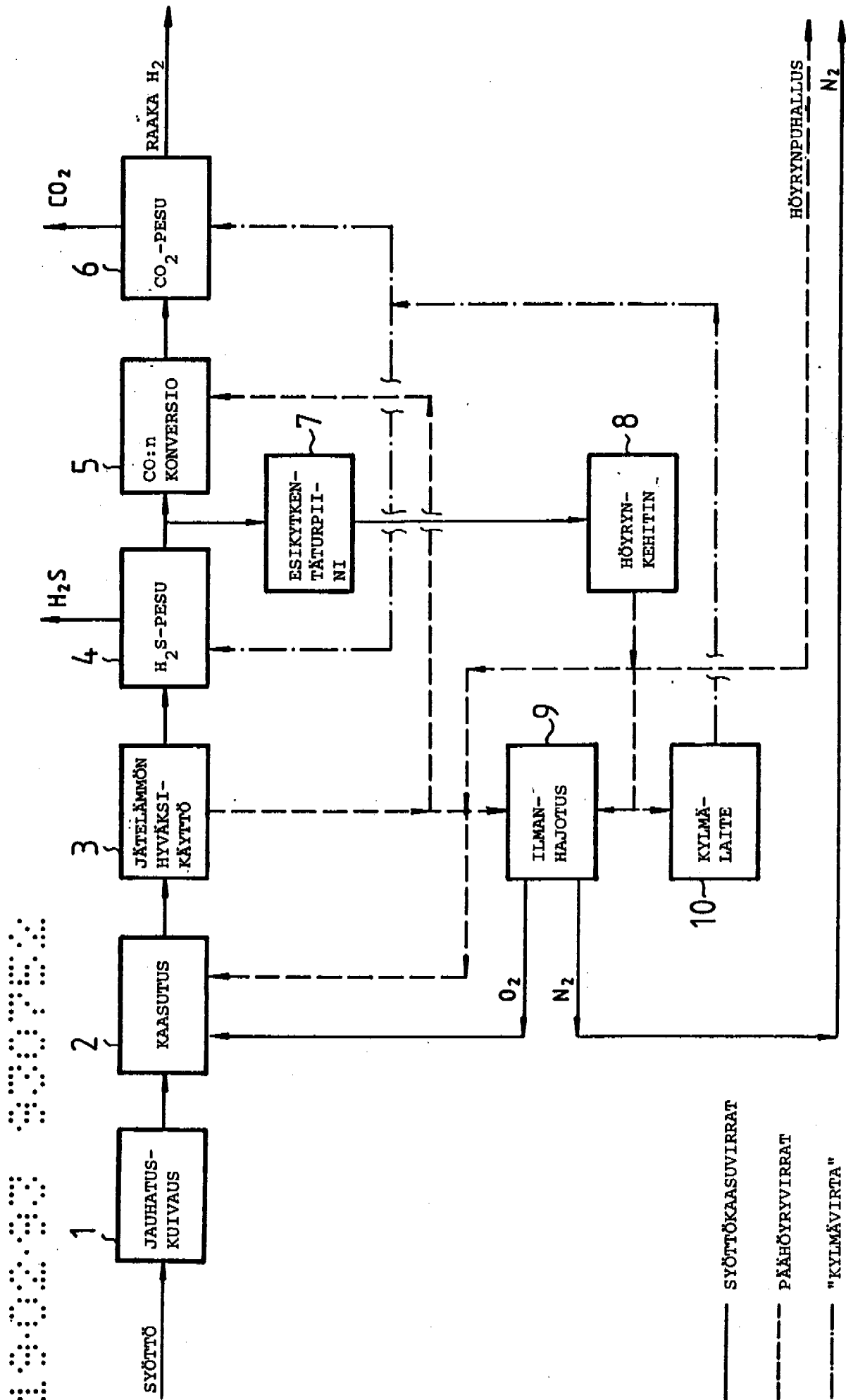


Fig. 1

PATENTTI- JA REKISTERIHALLITUS

Patentti- ja innovaatiolinja

TUTKIMUSRAPORTTI

HAKEMUSNUMERO	LUOKITUS
930752	
	☐ jatkuu kääntöpuolella

TUTKITTU AINEISTO	
Patenttivirastojen julkaisut FI, SE, NO, DK, DE, CH, EP, WO, GB, US:	
☐ jatkuu kääntöpuolella	
Muu aineisto	
☐ jatkuu kääntöpuolella	

VIITEJULKAISUT		
Kategoria*)	Julkaisun tunnistetiedot	Koskee vaatimuksia
A	US 4936 869 (C10J3/00)	
	DE 3 414 140 (F27D 17/00)	
☐ jatkuu kääntöpuolella		
*) X Patentoitavuuden kannalta merkittävä julkaisu yksinään tarkasteltuna Y Patentoitavuuden kannalta merkittävä julkaisu, kun otetaan huomioon tämä ja yksi tai useampi samaan kategoriaan kuuluva julkaisu A Yleistä tekniikan tasoa edustava julkaisu, ei kuitenkaan patentoitavuuden este		
Päiväys	Tutkija	