

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
27. Februar 2003 (27.02.2003)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
**WO 03/016437 A2**

(51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: **C10K 1/00**

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP02/08978

(22) Internationales Anmeldedatum:  
10. August 2002 (10.08.2002)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:  
101 39 172.2 15. August 2001 (15.08.2001) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von  
US): **DEUTSCHE MONTAN TECHNOLOGIE GMBH**  
[DE/DE]; Am Technologiepark 1, 45307 Essen (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **ROSSA, Frank**  
[DE/DE]; Alte Laerfeldstrasse 68, 44803 Bochum

(DE). **SCHRÖDER, Horst** [DE/DE]; Westricherstrasse  
18, 44388 Dortmund (DE). **GIERTZ, Hans-Josef**  
[DE/DE]; Alter Kirchweg 37, 40880 Ratingen (DE).  
**CYRIS, Friedrich, Wilhelm** [DE/DE]; Papendelle 20,  
47051 Duisburg (DE). **LIESEWITZ, Franz** [DE/DE];  
Paul-Esser-Strasse 1, 45468 Mülheim a. d. Ruhr (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (national): AU, BR, CA, CN, CZ,  
IN, JP, KR, PL, RU, SK, UA, US, ZA.

(84) Bestimmungsstaaten (regional): europäisches Patent (AT,  
BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR,  
IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SK, TR).

**Veröffentlicht:**

— ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu  
veröffentlichen nach Erhalt des Berichts

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen  
Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on  
Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe  
der PCT-Gazette verwiesen.



**WO 03/016437 A2**

(54) Title: METHOD FOR SCAVENGING PRECOOLERS OF A COKING PLANT

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR SPÜLUNG VON VORKÜHLERN EINER KOKEREI

(57) Abstract: The invention relates to a method for scavenging the precoolers of a coking plant. The inventive method is characterized by scavenging the precoolers with the liquid phase produced from the collecting main and using a liquid phase from at least one collecting main that is not impinged upon by the condensation products of the precoolers.

(57) Zusammenfassung: Verfahren zur Spülung von Vorkühlern einer Kokerei, bei dem die Vorkühler mit der aus der Vorlage gewonnenen Flüssigphase gespült werden, wobei eine Flüssigphase aus mindestens einer Vorlage verwendet wird, die nicht mit Vorkühlerkondensaten beaufschlagt wird.

### **Verfahren zur Spülung von Vorkühlern einer Kokerei**

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Spülung von Vorkühlern einer Kokerei gemäß dem Oberbegriff des Anspruchs 1.

Das bei der Verkokung von Steinkohle entstehende braungelbe Gemisch aus Gasen und Dämpfen, das sogenannte Koksofenrohgas, beinhaltet einen nicht unerheblichen Feststoff- und Naphthalinanteil. Das Koksofenrohgas wird zunächst in einer direkten Rohgaskühlung mit dem sogenannten Vorlagenberieselungswasser in einer Vorlage gekühlt. Dabei wird das Koksofenrohgas auf eine Temperatur von ca. 80°C gekühlt und gleichzeitig ein Teil des mitgeführten Feststoffanteils aus dem Koksofenrohgas ausgewaschen und in der flüssigen Phase mitsamt dem Teer und Kondensat abgeschieden.

Der restliche Feststoffanteil, der in Form von Aerosolen an feinste Teer- und Wassertropfen gebunden ist, gelangt mit dem Koksofenrohgas in die sogenannten Vorkühler. Dort wird das Koksofenrohgas in einer indirekten Kühlung von ca. 80°C auf ca. 20°C gekühlt. Bei dieser Abkühlung sublimiert ein Großteil des in dem Koksofenrohgas enthaltenen Naphthalins. Gleichzeitig werden teerige, feststoffhaltige Inhaltsstoffe des Koksofenrohgas auf den Außenwänden der Kühlrohre der Vorkühler abgeschieden. In Verbindung mit dem sublimierten Naphthalin besteht die Gefahr, dass es nach relativ kurzer Betriebszeit zu Verstopfungen des Vorkühlers kommt. Durch eine permanente

Berieselung mit der aus der Vorlage gewonnenen Flüssigphase (Teer-Wasseremulsion - ca. 30 % Teer und ca. 70% Wasser) im oberen und mittleren Teil der Vorkühler sollen die Feststoff- und Naphthalinablagerungen auf den Kühlrohren gelöst werden. Da diese Teer-Wasseremulsion bereits nahezu mit Naphthalin gesättigt ist und außerdem Feststoffe beinhaltet, führt diese permanente Vorkühlerberieselung zu keiner wesentlichen Verfügbarkeitserhöhung bei der Koksofenrohgaskühlung. Aus diesem Grunde ist es üblich, dass die Vorkühler im ständigen Rhythmus, teilweise täglich, mittels Dampf gereinigt werden müssen. Da diese Vorkühler während des Reinigungsvorganges nicht zur Verfügung stehen, müssen zusätzliche Vorkühlerkapazitäten ständig betriebsbereit sein.

Das in den Vorkühlern abgeschiedene Kondensat sowie der naphthalinhaltige Spülteer kann mit einer Temperatur von ca. 20°C nicht direkt zur Teerscheidung gefördert werden, da es dort sonst zur Emulsionsbildung kommt und die Teerscheidung nicht mehr funktionieren würde. Daher werden die Vorkühlerkondensate mit dem naphthalinhaltigen Spülteer üblicherweise zu den einzelnen Rohgasvorlagen der Koksofenbatterien zurückgepumpt und dort mit der heißen, aus dem Koksofen kommenden auskondensierten Flüssigphase vermischt. Dabei wird allerdings nicht nur die Temperatur des zurückgeführten Vorkühlerkondensates einschließlich des Spülteers auf ca. 80°C angehoben, sondern es findet gleichzeitig eine Vermischung mit dem aus dem Koksofen kommenden Teer statt, so dass letztlich nur ein mit Naphthalin angereicherter Teer zur Teerscheidung gelangt und zur Spülung der Vorkühler zur Verfügung steht.

Um die geforderten Grenzwerte für den Schwefelwasserstoff- und den Ammoniakgehalt im gereinigten Koksofengas nach der Gaswäsche zu erreichen, ist die konstante Einhaltung von niedrigen Vorkühleraustrittstemperaturen erforderlich. Es muss eine zuverlässige Vorkühlung des Koksofenrohgases kontinuierlich gewährleistet sein und eine Verstopfung der Vorkühler verhindert werden.

Die nicht vorveröffentlichte DE 100 51 349 A1 offenbart ein Verfahren zur Gewinnung von Naphthalin aus Koksofenrohgas, bei dem das Koksofenrohgas gekühlt und das in dem Koksofenrohgas enthaltene Naphthalin direkt gewonnen wird.

Die nicht vorveröffentlichte DE 100 07 503 A1 offenbart ein Verfahren zur Behandlung von Koksofenrohgas, bei dem das Koksofenrohgas nach Kühlung in der Vorlage durch einen Elektrofilter und anschließend in die Vorkühler geführt wird, wobei der Ablauf des Elektrofilters zum Spülen in den Vorkühlern verwendet wird.

Aus der DE 34 23 798 C2 ist es bekannt, dass das Koksofenrohgas nach Kühlung in der Vorlage zunächst durch einen Elektrofilter und anschließend in die Vorkühler geführt wird. Durch das Elektrofilter werden zwar ein Großteil der Feststoffe in dem Koksofenrohgas abgeschieden, die Gefahr von Naphthalinablagerungen auf den Kühlrohren der Vorkühler wird jedoch nicht beseitigt. Auch bei dieser Verfahrensweise muss eine Berieselung mit einem Teer-Wasser-Gemisch zur Ablösung der Ablagerungen vorgenommen werden.

In der DE 26 52 499 A1 wird ein Verfahren zur Kühlung des Koksofenrohgasen offenbart, bei dem der Vorkühler in zwei Stufen unterteilt ist, wobei in der ersten Stufe keine Vorkühlerspülung vorgenommen wird und in der zweiten Stufe eine Berieselung des Gases mit dem im Kreislauf geführten Ablauf des Vorkühlerkondensates vorgenommen wird.

Die DE 36 14 851 A1 offenbart ein Verfahren zur Spülung von Vorkühlern einer Kokelei, bei dem die Vorkühler mit der aus der Vorlage gewonnenen Flüssigphase gespült werden. Zusätzlich wird vorgeschlagen, in das Koksofenrohgas die leichteren Komponenten (BTX-Aromaten) dem Koksofenrohgas zuzuführen, damit in dem Vorkühler eine ausreichende Lösungsmittelmenge für das sublimierte Naphthalin im Vorkühler vorhanden ist.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Verfügung zu stellen, bei dem eine Verstopfung der Vorkühler durch Naphthalinablagerungen zuverlässig vermieden wird und somit eine hohe Verfügbarkeit der Vorkühler gewährleistet ist und bei dem sich außerdem zusätzliche Reinigungsverfahren erübrigen.

Diese Aufgabe wird durch die Merkmale des Patentanspruchs 1 gelöst.

Weiterbildungen erfolgen gemäß den Merkmalen der Unteransprüche.

Das erfindungsgemäße Verfahren beruht auf dem Grundgedanken, die bei der direkten Rohgaskühlung in der Rohgasvorlage anfallende Flüssigphase, die einen relativ naphthalinarmen Teer enthält, zur Spülung der Vorkühler zu verwenden.

Durch Versuche wurde herausgefunden, dass der in der Vorlage durch direkte Kühlung auf eine Temperatur von ca. 80°C abgeschiedene Teer nur einen geringen Anteil (ca. 2 %) an Naphthalin enthält. Dieses Ergebnis war überraschend, da bisher davon ausgegangen wurde, dass aufgrund der guten Löslichkeit des Naphthalins im Teer ein großer Anteil des im Koksofenrohgas enthaltenen Naphthalins mit dem Teer abgeschieden würde. Tatsächlich erfolgt die Anreicherung des Teers in der Vorlage mit Naphthalin durch die oben beschriebene Rückführung der Vorkühlerkondensate.

Demzufolge wird erfindungsgemäß die Flüssigphase mindestens einer Rohgasvorlage nicht mit den Vorkühlerkondensaten, die den bereits mit Naphthalin angereicherten Spülteer enthalten, vermischt und in einem separaten Teerscheider gesammelt. Diese separat gesammelte Flüssigphase enthält den besonders naphthalinarmen Teer. Als separater Teerscheider kann der vorhandene Teerscheider verwendet werden. Das hat den Vorteil, dass kein zusätzlicher Teerscheider und damit zusätzliche Investitionen erforderlich sind. Erfindungsgemäß wird diese naphthalinarme Flüssigphase zur Spülung der Kühlerrohre in den Vorkühlern verwendet.

Der Wasseranteil der gesondert gesammelten Flüssigphase kann gemäß einer Weiterbildung in dem separaten Teerscheider abgeschieden werden. Der naphthalinarme Teer kann für die Verwendung als Spülteer auch mit Wasser gemischt sein.

Gemäß einer weiteren Ausgestaltung kann der Teer oder die Flüssigphase in einer Teerzentrifuge von den Feststoffen befreit werden. Bei dieser Verfahrensweise ist sichergestellt, dass keine Feststoffe durch den Teer bzw. die Flüssigphase in die Vorkühler gelangen.

Wie bereits dargestellt, sublimiert das Naphthalin des Koksofenrohrgases bei der Abkühlung von ca. 80°C auf ca. 20°C und lagert sich auf den Kühlrohren der Vorkühler ab. Es gelingt nun, ein Verstopfen der Vorkühler dadurch zu verhindern, dass diese kontinuierlich mit dem zuvor aus mindestens einer Rohgasvorlage, die nicht mit Vorkühlerkondensaten beaufschlagt wird, gewonnenen Flüssigphase mit dem naphthalinarmen Teer gespült werden.

Das Spülen mit dem naphthalinarmen Teer kann grundsätzlich mit allen dafür geeigneten Düsen, vorzugsweise im oberen Bereich des Vorkühlers, durchgeführt werden. Da der Teer naphthalinarm ist, ist die Aufgabe des Teers in den Vorkühler an nur einer Stelle für den Spülerfolg ausreichend.

Gemäß einer weiteren Ausgestaltung der Erfindung sollte das Spülen in drei Ebenen, oben, in der Mitte und unten erfolgen. Dadurch ist auf jeden Fall sichergestellt, dass Ablagerungen an den Kühlerrohren nicht entstehen.

Bevorzugt ist das Spülen in den Vorkühlern mit einer an sich bekannten Prallringdüse (DE-PS 197 48 693). Die Prallringdüsen sorgen für eine optimale Verteilung des naphthalinarmen Teeres auf den Rohren und den Innenwandungen der Vorkühler. Die am Fuß der Vorkühler ablaufenden teerigen und wässrigen Kondensate werden wie üblich wieder zu den noch verbleibenden Rohgasvorlagen gefördert, wo sie gemeinsam mit der bei der direkten Rohgaskühlung anfallenden flüssigen Phase verarbeitet werden.

Durch das erfindungsgemäße Verfahren kann ein kontinuierlicher Vorkühlerbetrieb aufrechterhalten werden, da Ablagerungen an den Kühlerrohren nicht entstehen und die zusätzlichen Reinigungsvorgänge nicht mehr erforderlich sind. Es werden außerdem die bei den zusätzlichen Reinigungsprozessen (Reinigung mit Dampf) auftretenden Emissi-

onen vermieden. Durch die Spülung mit dem naphthalinarmen Teer wird die Verfügbarkeit der Vorkühlung deutlich erhöht. Die Investitionskosten reduzieren sich, da weniger Vorkühler vorgesehen werden müssen. Da die Reinigungsvorgänge wegfallen können, reduzieren sich ebenfalls die Personal- und Materialkosten.

Durch den kontinuierlichen Vorkühlerbetrieb ist die Einhaltung von konstanten niedrigen Koksofenrohgasemperaturen am Vorkühleraustritt gewährleistet. Es verbessert sich die Koksofengasqualität, da die Schwefelwasserstoff-, Ammoniak- und Benzol- auswaschung bei konstant niedriger Temperatur effektiver vorgenommen werden kann. Bei der Benzolgewinnung treten keine Korrosionen auf, da die schwefelwasserstoff- und ammoniakhaltigen Kondensate vermieden werden.

Die vorgenannten, sowie die beanspruchten und im Ausführungsbeispiel beschriebenen, erfindungsgemäß zu verwendenden Verfahrensschritte unterliegen hinsichtlich ihrer Verfahrensbedingungen keinen besonderen Ausnahmebedingungen, so dass die in dem jeweiligen Anwendungsgebiet bekannten Auswahlkriterien im Rahmen der Ansprüche uneingeschränkt Anwendung finden können.

Weitere Einzelheiten, Merkmale und Vorteile des Gegenstandes der Erfindung ergeben sich aus der nachfolgenden Beschreibung der zugehörigen Zeichnung, in der beispielhaft eine bevorzugte Ausführungsform eines Verfahrens zur Kühlung von Koksofenrohgas dargestellt ist. In der Zeichnung zeigt

Figur 1 ein Verfahrensschema des Verfahrens zur Spülung der Vorkühler mit dem naphthalinarmen Teer.

In der Figur 1 ist die Behandlung des Koksofenrohgas schematisch dargestellt. Das aus den Koksöfen 1 kommende Koksofenrohgas wird in Vorlagen 2 und 2a mit Hilfe von Berieselungswasser 14 direkt auf ca. 80°C gekühlt und in die Vorkühler 3 geleitet. Von den Vorkühlern 3 wird das Koksofenrohgas in eine Koksofengasreinigung 4 gefördert, bevor es zu einem Verbraucher 5 gelangt.

Die aus den Vorkühlern 3 ablaufenden Kondensate mit dem naphthalinreichen Spülteer werden über eine Leitung 13 zur Vorlage 2 gefördert, wo eine Erwärmung und Vermischung mit dem bei der direkten Rohgaskühlung anfallenden Teer stattfindet. Diese Flüssigphase aus der Vorlage 2 wird über eine Leitung 9 in einen Teerscheider 6 zur Trennung des Teers von dem Kohlewasser geführt. Über eine Leitung 7 wird das Kohlewasser zur weiteren Aufarbeitung gefördert. Der abgeschiedene naphthalinreiche Teer wird über eine Leitung 8 zur Verladung transportiert. Die Flüssigphase aus der Vorlage 2a wird über eine Leitung 10 in einen separaten Teerscheider 11 geleitet und in Kohlewasser und naphthalinarmen Teer getrennt. Der naphthalinarme Teer wird über eine Leitung 12 zu den Vorkühlern 3 gefördert und dort zum Spülen der Kühlrohre verwendet.

Bezugszeichenliste

- 1 Koksofen
- 2 Vorlage
- 2a Vorlage
- 3 Vorkühler
- 4 Koksofengasreinigung
- 5 Verbraucher
- 6 Teerscheider
- 7 Leitung (Kohlewasser)
- 8 Leitung (Teer)
- 9 Leitung (Flüssigphase mit naphthalinreichem Teer)
- 10 Leitung (Flüssigphase mit naphthalinarmem Teer)
- 11 separater Teerscheider
- 12 Leitung (naphthalinärmer Spülteer)
- 13 Leitung (Vorkühlerkondensate mit naphthalinreichem Teer)
- 14 Berieselungswasser

### Patentansprüche

1. Verfahren zur Spülung von Vorkühlern einer Kokerei, bei dem die Vorkühler mit der aus der Vorlage gewonnenen Flüssigphase gespült werden, **dadurch gekennzeichnet**, dass eine Flüssigphase aus mindestens einer Vorlage verwendet wird, die nicht mit Vorkühlerkondensaten beaufschlagt wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Flüssigphase aus mindestens einer Vorlage, die nicht mit Vorkühlerkondensaten beaufschlagt wird, in einem separaten Teerscheider geleitet und der in dem Teerscheider gewonnene naphthalinarme Teer zum Spülen in den Vorkühlern verwendet wird.
3. Verfahren nach Anspruch 1 und 2, **dadurch gekennzeichnet**, dass der in dem separaten Teerscheider gewonnene naphthalinarme Teer oder die Flüssigphase zum Abscheiden der Feststoffe in eine Teerzentrifuge geleitet wird und danach zum Spülen in den Vorkühlern verwendet wird.
4. Verfahren nach Anspruch 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet**, dass das Spülen in den Vorkühlern mittels Prallringdüsen erfolgt.
5. Verfahren nach Anspruch 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet**, dass das Spülen in den Vorkühlern an einer einzigen Aufgabestelle erfolgt.
6. Verfahren nach Anspruch 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet**, dass das Spülen in den Vorkühlern oben, mittig und unten vorgenommen wird.

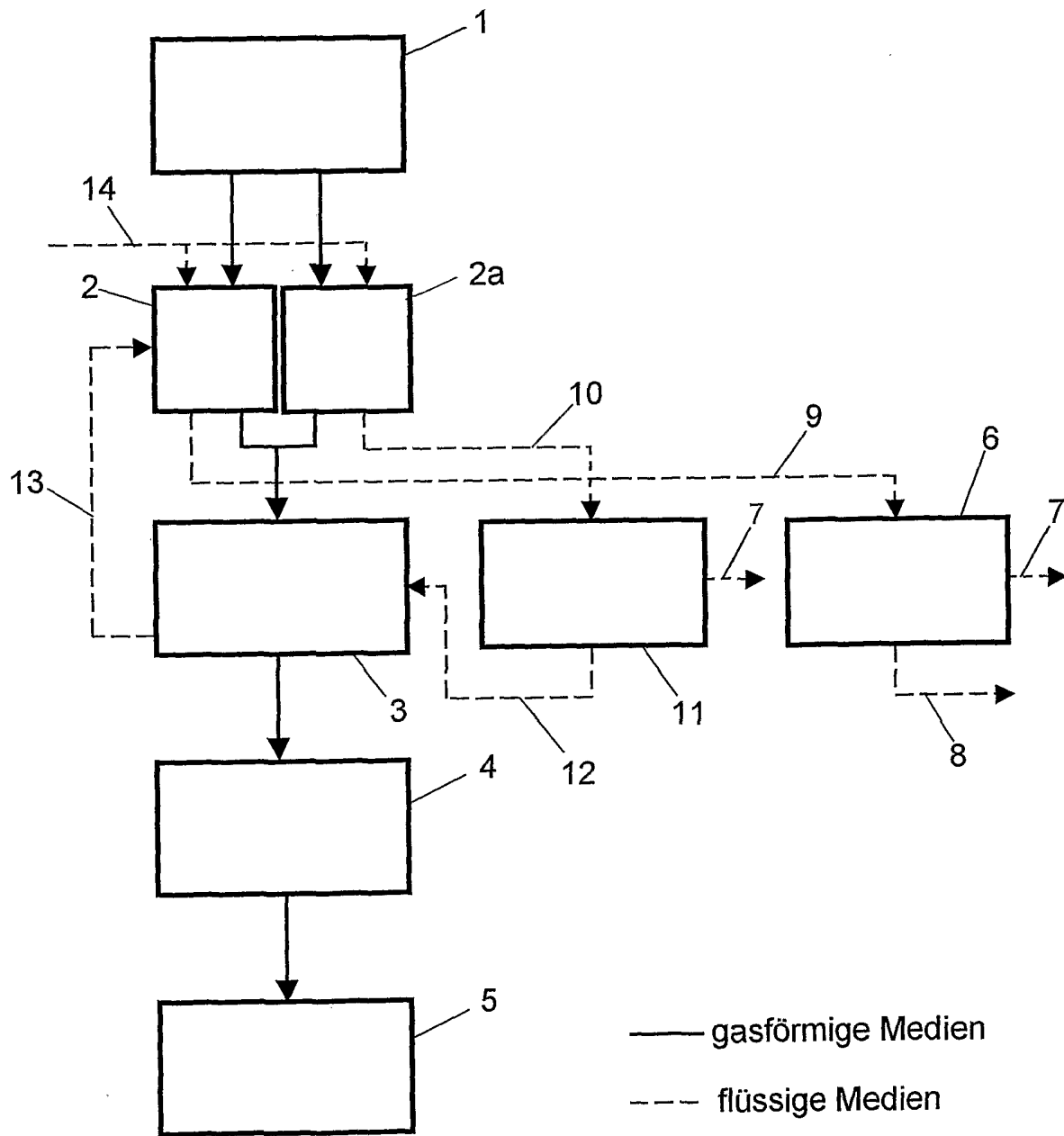


Fig. 1