



(11) **EP 4 310 160 A1**

(12) **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

(43) Veröffentlichungstag:
24.01.2024 Patentblatt 2024/04

(51) Internationale Patentklassifikation (IPC):
C10G 9/20 (2006.01) F23L 7/00 (2006.01)
F28D 1/04 (2006.01) F28D 21/00 (2006.01)

(21) Anmeldenummer: **22020353.3**

(52) Gemeinsame Patentklassifikation (CPC):
C10G 9/20; F23C 9/06; F23D 14/02; F23D 14/32;
F23D 91/02; F23L 7/007; F23C 2202/10;
F28D 21/001

(22) Anmeldetag: **22.07.2022**

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AL AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB
GR HR HU IE IS IT LI LT LU LV MC MK MT NL NO
PL PT RO RS SE SI SK SM TR
Benannte Erstreckungsstaaten:
BA ME
Benannte Validierungsstaaten:
KH MA MD TN

- **Sinn, Tobias**
82049 Pullach (DE)
- **Höfel, Torben**
82049 Pullach (DE)
- **Helfenbein, Sebastian**
82049 Pullach (DE)

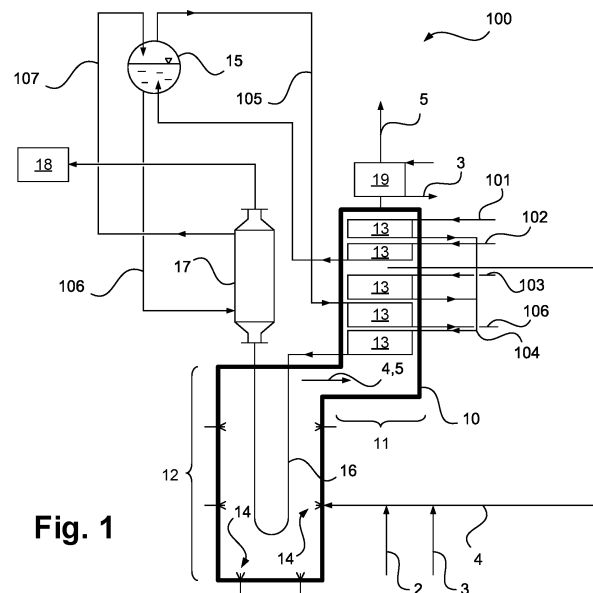
(71) Anmelder: **Linde GmbH**
82049 Pullach (DE)

(74) Vertreter: **Reuß, Stephanie**
Linde GmbH
Intellectual Property EMEA
Dr.-Carl-von-Linde-Straße 6-14
82049 Pullach (DE)

(72) Erfinder:
• **Stegemann, Robert**
82049 Pullach (DE)

(54) **VERFAHREN UND ANLAGE ZUM DAMPFSPALTEN**

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Dampfspalten unter Verwendung eines Spaltofens (10), der Spaltrohre (16) aufweist, die unter Verwendung eines Verbrennungsprozesses erwärmt werden, wobei der Verbrennungsprozess unter Verwendung eines Brenngases (2), eines Oxidatorgases (3) und eines Rückführanteils (4) eines in dem Verbrennungsprozess gebildeten Rauchgases (4, 5) durchgeführt wird, wobei das Oxidatorgas (3) einen überatmosphärischen Sauerstoffgehalt und einen unteratmosphärischen Stickstoffgehalt aufweist, und wobei der Rückführanteil (4) des Rauchgases (4, 5) zumindest zum Teil auf einem Temperaturniveau von 160 bis 800 °C und/oder mit einer Temperaturdifferenz von 120 bis 800 K oberhalb einer Umgebungstemperatur des Spaltofens (10) für den Verbrennungsprozess bereitgestellt wird. Eine entsprechende Anlage (100) ist ebenfalls Gegenstand der vorliegenden Erfindung.



EP 4 310 160 A1

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft ein Verfahren und eine Anlage zum Dampfspalten.

Hintergrund

[0002] Verfahren und Anlagen zum Dampfspalten von Kohlenwasserstoffen sind beispielsweise im Artikel "Ethylene" in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Onlineausgabe, 15. April 2009, DOI: 10.1002/14356007.a10_045.pub2, beschrieben. Das Dampfspalten (engl. Steam Cracking, im Deutschen auch als Steamcracken bezeichnet) wird vorwiegend zur Gewinnung von kurzkettigen Olefinen wie Ethylen und Propylen, Diolefinen wie Butadien oder von Aromaten eingesetzt, ist jedoch nicht auf die Gewinnung solcher Verbindungen beschränkt.

[0003] Das konventionelle Design von Dampfspaltanlagen gerät mit steigenden Anforderungen zur Reduktion von Treibhausgasemissionen zusehends in Bedrängnis. Technische Maßnahmen, sowohl für Bestands- als auch für Neuanlagen, sind also notwendig, um stringenteren Effizienz und Emissionsanforderungen gerecht zu werden. Die vorliegende Erfindung stellt sich die Aufgabe, insbesondere in diesem Sinne Verbesserungen zu schaffen.

Offenbarung der Erfindung

[0004] Diese Aufgabe wird durch ein Verfahren und eine Anlage zum Dampfspalten mit den Merkmalen der jeweiligen unabhängigen Patentansprüche gelöst. Vorteilhafte Ausgestaltungen und Weiterbildungen sind jeweils Gegenstand der abhängigen Patentansprüche sowie der nachfolgenden Beschreibung.

[0005] Die vorliegende Erfindung schlägt ein Verfahren zum Dampfspalten unter Verwendung eines Spaltofens, der Spaltrohre aufweist, die unter Verwendung eines Verbrennungsprozesses erwärmt werden, vor. Der Verbrennungsprozess wird unter Verwendung eines Brenngases, eines Oxidatorgases und eines Rückführanteils eines mittels des Verbrennungsprozesses gebildeten Rauchgases durchgeführt. Der Begriff "Gas" soll dabei jeweils auch explizit ein Gemisch von mehreren Gasen bzw. Gaskomponenten einschließen. Das Brenngas, das Oxidatorgas und der Rückführanteil des Rauchgases können dabei in jeder geeigneten Weise bereitgestellt und dem Verbrennungsprozess zugeführt werden. Beispielsweise kann eine Mischung zweier dieser Gase oder aller drei Gase stromauf, direkt an, oder stromab geeigneter Brenner erfolgen, die in dem Verbrennungsprozess eingesetzt werden. Insbesondere der Rückführanteil des Rauchgases kann dem Verbrennungsprozess auch stromab der Brenner zugeführt werden, indem dieser in eine Brennkammer geleitet wird. Auch eine entsprechende Verwendung von Teilen der genannten Gase in unterschiedlicher Weise (Zuführung

stromauf der Brenner, stromab der Brenner oder in die Brenner) oder der Betrieb unterschiedlicher Brenner in unterschiedlicher Weise ist möglich.

[0006] Das Oxidatorgas weist einen überatmosphärischen Sauerstoffgehalt und einen unteratmosphärischen Stickstoffgehalt auf. Insbesondere kann es sich um (im Wesentlichen) reinen Sauerstoff handeln, in anderen Ausgestaltungen der Erfindung ist dies jedoch, wie unten erläutert, nicht der Fall.

[0007] Der Rückführanteil des Rauchgases wird im Rahmen der vorliegenden Erfindung zumindest zum Teil auf einem Temperaturniveau von 160 bis 800 °C und/oder mit einer Temperaturdifferenz von 120 bis 800 K oberhalb einer Umgebungstemperatur des Spaltofens für den Verbrennungsprozess bereitgestellt, also beispielsweise mit dem Brenngas oder Oxidatorgas (oder Teilen hiervon oder Mischungen entsprechender Teile) zusammengeführt oder in der soeben erläuterten Weise verwendet.

[0008] Ein Aspekt der vorliegenden Erfindung besteht darin, Merkmale an sich bekannter sogenannter Oxyfuel-Verfahren beim Dampfspalten zu nutzen. Dies wird durch die Verwendung eines entsprechenden sauerstoffreichen Oxidatorgases erreicht. Bei Oxyfuel-Verfahren handelt es sich um Verbrennungsverfahren, mittels welchem sehr hohe Flammentemperaturen erreicht werden können. Diese sind sowohl für gasförmige, als auch für flüssige und feste Brennstoffe anwendbar. Im Gegensatz zur konventionellen Verbrennung mit Luft wird der Brennstoff typischerweise mit nahezu reinem Sauerstoff (also ohne oder nur mit geringem Anteil von Stickstoff und Argon) verbrannt. Es handelt sich um einen technisch sehr vorteilhaften Ansatz, weil durch diesen sowohl die Kohlendioxidherzeugung (durch Effizienzsteigerung des Ofens) verringert, als auch eine anschließende Kohlendioxidabscheidung (durch die geringere Menge an Kohlendioxid und dessen höhere Konzentration) erheblich erleichtert werden kann. Die beiden Vorteile verstärken hierbei einander. Je stärker die Kohlendioxidherzeugung verringert wird, desto einfacher wird auch die anschließende Kohlendioxidabscheidung. Eine vorteilhafte Zielsetzung ist, die Kohlendioxidherzeugung im Zuge eines Oxyfuel-Verfahrens auf ein Minimum zu reduzieren.

[0009] Beim Dampfspalten bestehen hinsichtlich des Einsatzes eines Oxyfuel-Verfahrens Herausforderungen, die gemäß Ausgestaltungen der vorliegenden Erfindung in besonders vorteilhafter Weise adressiert werden können.

[0010] Beim gegenwärtigen Stand der Technik wird die zum Ausführen der endothermen Spaltreaktionen beim Dampfspalten erforderliche thermische Energie durch die Verbrennung von Heizgas in einem Prozessofen (Spaltofen, engl. Furnace) bereitgestellt. Das Prozessgas (ein Gemisch mit einem Kohlenwasserstoffanteil und einem Dampfanteil) strömt durch sogenannte Spaltrohre (engl. Cracking Coils oder kurz Coils), die sich im Inneren eines Feuerraumes des Prozessofens befinden, welcher auch Strahlungszone genannt wird. In diesen Spaltroh-

ren wird das Prozessgas kontinuierlich aufgeheizt, wodurch die gewünschten Spaltreaktionen in den Spaltrohren ablaufen können. Typische Eintrittstemperaturen für das umzusetzende Prozessgas in die Spaltrohre liegen zwischen 550 und 750 °C, die Austrittstemperaturen liegen typischerweise im Bereich zwischen 800 und 900 °C. Ein Spaltofen weist also, wie auch im Rahmen der vorliegenden Erfindung der Fall, Spaltrohre auf, die unter Verwendung von Brennern erwärmt werden

[0011] Zusätzlich zur Strahlungszone weisen die Prozessöfen eine Konvektionszone auf. Die Konvektionszone ist in der Regel versetzt oberhalb der Strahlungszone angeordnet und umfasst mehrere Rohrbündel, die den Rauchgaskanal durchqueren. Sie hat die Funktion, aus dem heißen Rauchgas, das die Strahlungszone verlässt, möglichst viel Energie zurückzugewinnen. Tatsächlich werden in der Strahlungszone nur 35 bis 50% der gesamten Feuerungsleistung üblicherweise auf das Prozessgas übertragen, das durch die Spaltrohre strömt. Die Konvektionszone spielt daher eine zentrale Rolle im Energiemanagement, da sie für die Nutzung von ca. 40 bis 60% des Wärmeeintrags in einen Spaltofen (d.h. der Feuerungsleistung) verantwortlich ist.

[0012] Tatsächlich nutzen moderne Dampfspaltanlagen, bezogen auf Strahlungs- und Konvektionszone, 90 bis 95% der gesamten Feuerungsleistung (bezogen auf den unteren Heizwert des Brennstoffs). Folglich wird das Rauchgas auf Temperaturniveaus zwischen 90 und 220 °C abgekühlt, bevor es die Konvektionszone verlässt und über den Kamin an die Atmosphäre abgegeben wird.

[0013] Die in der Konvektionszone zurückgewonnene Rauchgaswärme wird typischerweise für mehrere Prozessaufgaben genutzt. Diese umfassen insbesondere ein Vorwärmen von Kesselspeisewasser und/oder eines Kohlenwasserstoffeinsatzes, eine Verdampfung eines flüssigen Kohlenwasserstoffeinsatzes (mit oder ohne Prozessdampfendüsung) sowie eine Überhitzung von Prozessdampf, eines Gemischs aus Prozessdampf und Kohlenwasserstoffeinsatz, und von Hochdruckdampf.

[0014] Zur Wirkungsgraderhöhung und Senkung des Heizgasverbrauchs von Prozessöfen kann ein Teil der aus dem Rauchgas gewonnenen Energie in der Konvektionszone auch zur Vorwärmung der Verbrennungsluft vor Eintritt in den Brennraum genutzt werden. Diese Vorwärmung erfolgt typischerweise über Wärmetausch mittels eines Wärmetauschers. Der durch die Verbrennungsluftvorwärmung resultierende Anstieg der adiabaten Flammentemperatur verbessert den Strahlungszonenwirkungsgrad und gleichzeitig ersetzt die sensible Wärme der Verbrennungsluft einen Teil der Verbrennungswärme. Durch diese Effekte lassen sich Feuerungsleistung und damit auch die Erzeugung von Treibhausgasen eines Prozessofens signifikant reduzieren.

[0015] Um schließlich die Emission der erzeugten Treibhausgase auf ein Minimum zu reduzieren, kommen verschiedene Technologien zur Kohlenstoffabscheidung (Carbon Capture) zum Einsatz. Die erwähnten und in Aspekten der vorliegenden Erfindung eingesetzten Oxy-

fuel-Verfahren, in denen dem Verbrennungsprozess bevorzugt ein beispielsweise gegenüber atmosphärischer Luft (stark) an Sauerstoff angereichertes bzw. stark an Stickstoff abgereichertes Oxidationsmittel zugeführt wird, führen dazu, dass der Rausgasstrom stark an Kohlendioxid angereichert bzw. stark an Stickstoff abgereichert ist, was eine erheblich vereinfachte Kohlenstoffabscheidung stromab des Prozessofens ermöglicht. Zudem kommt es, ähnlich wie bei der Luftvorwärmung mittels indirekten Wärmetausches, bei steigender Sauerstoffkonzentration zu einer Erhöhung der adiabaten Flammentemperatur, welche den Strahlungszonenwirkungsgrad verbessert und damit die Erzeugung von Treibhausgasen eines Prozessofens signifikant reduzieren kann.

[0016] Die Oxyfuel-Verfahren verfolgen damit einen funktionsintegrierten Ansatz, der sowohl die Erzeugung von Kohlendioxid verringert als auch dessen nachträgliche Abscheidung erheblich vereinfacht.

[0017] Bei alleiniger Nutzung von 100% Sauerstoff als Oxidationsmittel bzw. Oxidatorgas zusätzlich zum Brenngas wäre die adiabate Flammentemperatur allerdings zu hoch, was zu derzeit unüberwindbaren technischen Schwierigkeiten führen würde. Daher kann eine teilweise Rezirkulation des abgekühlten Rauchgases zur Reduzierung der adiabaten Flammentemperatur erfolgen. Auch dies ist im Rahmen der vorliegenden Erfindung der Fall, allerdings bei höheren Temperaturen als im Stand der Technik. Mit einer derartigen Rauchgaszirkulation ist ein technisch besonders vorteilhaftes Betriebskonzept realisierbar, welches die erläuterten beiden Vorteile von Oxyfuel-Verfahren (Verringerung der Erzeugung und Erleichterung der Abscheidung von Kohlendioxid) miteinander vereint.

[0018] Der Einsatz von Oxyfuel-Verfahren in Prozessöfen zum Dampfspalten ist grundsätzlich bereits bekannt und beispielsweise in der WO 2010/115561 A2 sowie der EP 3 415 587 A1 und bei Amghizar et al., React. Chem. Eng., 2020, 5, 239 beschrieben. Die vorliegende Erfindung schafft gegenüber bekannten Verfahren weitere Vorteile.

[0019] Ausgestaltungen der vorliegenden Erfindung werden im Folgenden jeweils nicht erfindungsgemäßen Alternativen gegenübergestellt. Hierbei handelt es sich um eine als "erste Alternative" bezeichnete nicht erfindungsgemäße Alternative in Form eines konventionellen Ofendesigns (ohne Oxyfuel-Betrieb, ohne Rauchgasrückführung und ohne Verbrennungsluftvorwärmung), eine als "zweite Alternative" bezeichnete nicht erfindungsgemäße Alternative (ohne Oxyfuel-Betrieb, ohne Rauchgasrückführung, aber mit Verbrennungsluftvorwärmung), und eine als "dritte Alternative" bezeichnete nicht erfindungsgemäße Alternative (mit Oxyfuel-Betrieb, mit Rauchgasrückführung, und ohne Verbrennungsluft- bzw. Sauerstoffvorwärmung). In der dritten Alternative erfolgt dabei eine Rauchgasrückführung auf einer deutlich geringeren Temperatur, als dies im Rahmen der vorliegenden Erfindung der Fall ist.

[0020] Im Falle der vorliegenden Erfindung und aller nicht erfindungsgemäßen Alternativen sei die benötigte Wärme in der Strahlungszone identisch (beispielsweise ca. 41.7 MW). Dabei werden in allen Varianten, d.h. der vorliegenden Erfindung und aller nicht erfindungsgemäßen Alternativen, identische oder im Wesentlichen identische bzw. hinreichend ähnliche "Bridge Wall"-Temperaturen (also Temperaturen im Übergangsbereich von Strahlungs- zu Konvektionszone) von ca. 1000 bis 1400 °C, insbesondere 1100 bis 1150 °C, erreicht. Dies liegt insbesondere darin begründet, dass auch die jeweils "effizienteren" Varianten mit einer höheren adiabaten Verbrennungstemperatur spezifisch mehr Wärme in der Strahlungszone abgeben.

[0021] In der ersten, nicht erfindungsgemäßen Alternative, d.h. einem konventionell betriebenen Spaltofen, werde beispielsweise eine Gesamtwärme von 97 MW benötigt. Diese Gesamtwärme muss durch unterfeuerte Leistung bereitgestellt werden. Es geht dabei relativ viel Wärme in Form von heißem Rauchgas (beispielsweise bei 140 °C) an die Atmosphäre (beispielsweise 5 MW) verloren.

[0022] In der zweiten nicht erfindungsgemäßen Alternative, d.h. einem Szenario mit Verbrennungsluftvorwärmung kann ein deutlich höherer Strahlungszonenwirkungsgrad erzielt werden. Demensprechend entsteht weniger Rauchgas bzw. muss weniger Wärme in der Konvektionszone übertragen werden und die übertragene Gesamtwärme ist deutlich geringer (beispielsweise 78 MW). Zudem muss nicht die Gesamtwärme durch unterfeuerte Leistung bereitgestellt werden, sondern wird teilweise durch sensible Wärme mittels indirekter Luftvorwärmung bereitgestellt. Die unterfeuerte Leistung ist erheblich reduziert (beispielsweise 66 MW). Es geht außerdem in diesem Fall weniger Wärme in Form von heißem Rauchgas (beispielsweise 90 °C) an die Atmosphäre (beispielsweise 2 MW) verloren. Vergleichsweise geringe Rauchgastemperaturen können unter anderem deshalb erzielt werden, weil ein kaltes Medium (die Verbrennungsluft) zum Wärmetausch verfügbar ist.

[0023] In der dritten nicht erfindungsgemäßen Alternative, d.h. einem Szenario, bei dem ein Oxyfuel-Verfahren nach dem Stand der Technik eingesetzt wird, wird ein ähnlicher Strahlungszonenwirkungsgrad vergleichbar zu der zweiten nicht erfindungsgemäßen Alternative angestrebt. Der hier erhöhte Wirkungsgrad ist, ohne an entsprechende Erläuterungen gebunden zu sein, die Konsequenz aus drei Ursachen:

(1) Eine höhere Sauerstoffkonzentration führt, wie eingangs erwähnt, zu höheren adiabaten Flammentemperaturen sowie Strahlungszonenwirkungsgraden. Wie ebenfalls eingangs erwähnt muss hier aber mit einem Rauchgasrecycle gegengesteuert werden. Technisch bekannte Oxyfuel-Verfahren streben eine möglichst niedrige Temperatur des Rauchgases an. Hierzu sei beispielsweise auf die EP 3 415 587 A1 verwiesen. Es wird daher stets das Rauch-

gas nach dem finalen Abkühlungsschritt rezykliert. Die Rauchgastemperatur kann in einem entsprechenden Verfahren beispielsweise 140 °C betragen.

(2) Da die Rauchgastemperatur nicht atmosphärisch ist (nachfolgend werden unter dem Begriff "atmosphärisch" insbesondere die Druck- und Temperaturbedingungen im Luftraum am Standort einer entsprechenden Anlage verstanden) erfolgt ein mäßiges direktes Anwärmen des Oxidationsmittels durch das Rauchgas. Dies hat einen geringfügig steigern den Effekt auf die adiabate Flammentemperatur sowie den Strahlungszonenwirkungsgrad (obwohl mit dem Recycle ja das Gegenteil bezweckt wird), und führt außerdem zu einer geringfügigen Reduktion der zu übertragenden Gesamtwärme sowie unterfeuert Leistung, wie unten auch im Zusammenhang mit Figur 2 eingehender erläutert.

(3) Die Abwesenheit von Stickstoff sowie die hohe Konzentration von Kohlendioxid haben einen positiven Effekt auf die Strahlungseigenschaften und führen zu einem verbesserten Strahlungszonenwirkungsgrad.

[0024] Eine Ausführung des hier beschriebenen Konzeptes kann beispielsweise die externe Verdünnung des Oxidationsmittels bzw. Oxidatorgase mit dem rückgeführten Anteil des Rauchgases sein (bevor diese Mischung dann am Brenner mit dem Brenngas in Kontakt gerät). Beliebige andere Ausgestaltungen sind jedoch ebenfalls möglich, wie erwähnt, sofern sich hierdurch entsprechende Vorteile erzielen lassen. Die resultierende Sauerstoffkonzentration im mit Rauchgasrecycle verdünnten Oxidationsmittel kann beispielsweise bei 31,5 mol% liegen (benötigter leicht überstöchiometrischer Sauerstoffgehalt für die Verbrennung). Sofern man annimmt, dass ein ähnlicher Wirkungsgrad wie in der zweiten nicht erfindungsgemäßen Alternative erzielt wird, wird ebenfalls eine Gesamtwärme von beispielsweise 78 MW benötigt. In diesem Fall muss aber die Gesamtwärme aufgrund der fehlenden Verbrennungsluft hauptsächlich durch unterfeuerte Leistung bereitgestellt werden (beispielsweise 76 MW), lediglich reduziert um den geringen Effekt der direkten Vorwärmung mittels kaltem Rauchgasrecycle (beispielsweise 2 MW). Zuletzt ist der Verlust zur Atmosphäre minimiert (beispielsweise 1 MW) aufgrund der sehr geringen Rauchgasmenge zur Atmosphäre, obwohl im gezeigten Beispiel die Rauchgastemperatur noch höher als in der zweiten nicht erfindungsgemäßen Alternative ist (beispielsweise 140 °C).

[0025] In einem Verfahren gemäß einer Ausgestaltung der Erfindung, d.h. einem Szenario, in dem ein Oxyfuel-Verfahren eingesetzt wird, wird ebenfalls ein ähnlicher Strahlungszonenwirkungsgrad vergleichbar zu den zweiten und dritten nicht erfindungsgemäßen Alternativen angestrebt. In diesem Fall wird jedoch eine geringere Sauerstoffkonzentration (im Vergleich zu Szenario 3) im

mit Rauchgasrecycle verdünnten Oxidationsmittel angestrebt, beispielsweise 27 mol%. Stattdessen erfolgt der Rauchgasrecycle mit einer erheblich höheren Temperatur (beispielsweise 500 °C), entgegen der intuitiven Strategie nach dem Stand der Technik, in welcher der Rauchgasrecycle möglichst kalt ist.

[0026] Anders als nach dem Stand der Technik ist im Rahmen von Ausgestaltungen der vorliegenden Erfindung also vorgesehen, dass das rezyklierte Rauchgas ein Temperaturniveau aufweist, welches nicht nur geringfügig über atmosphärischem Niveau liegt (z.B. 80 bis 200 °C absolut, entsprechend z.B. 40 bis 200 °C über atmosphärischer Temperatur), sondern deutlich über atmosphärischem Niveau liegt, wie zuvor erwähnt. Wie in den zweiten und dritten nicht erfindungsgemäßen Alternativen wird ebenfalls eine Gesamtwärme von beispielsweise 78 MW benötigt.

[0027] In Ausgestaltungen des erfindungsgemäßen Verfahrens kann ein sehr hoher Strahlungszonenwirkungsgrad erzielt werden, insbesondere in Kombination mit weiteren Ausgestaltungen wie der durch die Kombination der genannten und weiterer, unten erläuterten Aspekte wie der Vorwärmung des Oxidatorgases. In Ausgestaltungen der Erfindung wird dabei der Aspekt des heißen Rauchgasrecycles bewusst angewandt, obwohl dies aus dem bisherigen Stand der Technik kontraintuitiv erscheint. Durch die Kombination mehrerer Aspekte (einschließlich der positiven Strahlungseigenschaften) können gleich hohe oder sogar höhere Strahlungszonenwirkungsgrade als mit äquivalenten Luftvorwärmungsverfahren erzielt werden (wobei unter dem Begriff "äquivalent" hier ähnliche, in einem bestimmten Temperaturbereich liegende oder (im Wesentlichen) adiabate Flammentemperaturen verstanden werden sollen).

[0028] Anders als bei Oxyfuel Verfahren nach dem Stand der Technik wird in Ausgestaltungen des erfindungsgemäßen Verfahrens zusätzlich von einer Einsparung der unterfeuerten Leistung durch die sensible Wärme aus dem heißen Rauchgasrecycle profitiert und es können ähnlich geringe oder sogar niedrigere unterfeuerte Leistungen erzielt werden wie mit vergleichbaren Luftvorwärmungsverfahren (siehe Figur 3). Die geringere unterfeuerte Leistung verglichen mit der dritten nicht erfindungsgemäßen Alternative führt zu einem geringeren Rauchgasstrom zur Atmosphäre, so dass die Gesamtmasse an Rauchgasrecycle gegebenenfalls sogar niedriger ist als in der dritten nicht erfindungsgemäßen Alternative, obwohl das Verhältnis des rezyklierten Rauchgasmassenstroms (also des rückgeführten Anteils) im Verhältnis zum gesamten Rauchgasmassenstrom in der Konvektionszone (also der Summe aus rückgeführtem und nicht rückgeführtem Anteil), höher ist.

[0029] Vorteilhaft ist außerdem, dass die zu übertragende Wärme in der Konvektionszone verglichen mit allen anderen Alternativen minimiert wird, erkennbar in Figur 2. Diese Minimierung erfolgt insbesondere auf einem niedrigen Temperaturniveau, was weiterhin zu einer Maximierung der thermodynamischen Effizienz des Ge-

samtsystems ausgenutzt werden kann. Die geringe Wärmemenge von beispielsweise 5 MW im Temperaturbereich unterhalb der Temperatur der Rauchgasrückführung, also unterhalb von beispielsweise 500 °C, kennzeichnet die Wärmemenge im nicht rezyklierten Abgasstrom. Die geringfügige Restwärme kann beispielsweise für die Vorwärmung des Oxidationsmittels mittels indirektem Wärmetausch genutzt werden.

[0030] Aufgrund dieser einfachen Wärmeintegration sowie des sehr geringen Rauchgasmassenstroms geht somit sehr wenig Wärme an die Atmosphäre verloren. Insgesamt können mit dem erfindungsgemäßen Verfahren und Ausgestaltungen hiervon gleichzeitig niedrigste unterfeuerte Leistungen, die kompaktesten Konvektionszonendesigns (im Sinne von Wärmetauscherfläche), sowie die höchstmögliche thermodynamische Gesamteffizienz erzielt werden.

[0031] In einer Ausgestaltung der Erfindung ist vorgesehen, dass ein nicht zur Bildung des Rückführanteils verwendeter Rest des Rauchgases zumindest zu einem Teil einem Wärmetausch unterworfen wird, wie bereits zuvor angesprochen. Grundsätzlich können hierbei sämtliche Medien erwärmt werden, die auch in der Konvektionszone eines herkömmlichen Dampfspaltverfahrens mittels der dortigen Wärmetauscher erwärmt werden. In einer bevorzugten Ausgestaltung der Erfindung umfasst der Wärmetausch einen Wärmetausch mit zumindest einem Teil des Oxidatorgases, um dieses vorzuwärmen.

[0032] In entsprechenden Ausgestaltungen der Erfindung, ungeachtet des konkreten Mediums, mit dem der Wärmetauscher erfolgt, erfolgt also noch mindestens ein Wärmeaustausch des nicht rezyklierten Rauchgases, nach der Aufteilung des Rauchgases in rezyklierten und nicht rezyklierten Anteil, mit dem Ziel einer Wärmerückgewinnung, bevor das Rauchgas schließlich an die Atmosphäre oder an eine Abscheidungsanlage für Kohlendioxid abgegeben wird. Wie erwähnt, kann dieser Wärmetausch eine Vorwärmung des Oxidatorgases (Sauerstoff) umfassen.

[0033] Der Wärmetausch erfolgt insbesondere auch zur Wärmerückgewinnung, bevor das Rauchgas an die Atmosphäre oder eine Abscheidungsanlage für Kohlendioxid abgegeben wird. Der Wärmetausch des nicht rezyklierten Rauchgases kann entweder in die Konvektionszone des Ofens integriert werden oder in separat aufgestellten Wärmetauschern erfolgen. Letzteres kann unter Umständen eine besonders vorteilhafte Lösung darstellen, da das Oxyfuel-Verfahren unter Umständen ohnehin das Ziel verfolgt, den Rauchgasstrom weiter in einer Kohlendioxidabscheidungsanlage zu behandeln. Aus diesem Grund müssen sowieso entsprechende Leitungen zur Führung des Rauchgases vorgesehen werden. Mit anderen Worten können Ausgestaltungen der Erfindung umfassen, den genannten Wärmetausch unter Verwendung eines oder mehrerer, innerhalb oder außerhalb einer Konvektionszone des Spaltofens angeordneter Wärmetauscher durchzuführen.

[0034] Wie bereits erwähnt, kann mit dem nicht rezyklierten Rauchgas beispielsweise eine Vorwärmung des Oxidatorgases erfolgen. Der indirekte Wärmetausch kann aber auch mit einem oder mehreren beliebigen anderen Medien durchgeführt werden, beispielsweise zur Einsatzvorwärmung oder Kesselspeisewasservorwärmung. Durch den hohen Partialdruck des Wassers im kohlendioxidreichen und stickstofffreien oder stickstoffarmen bzw. -ärmeren Rauchgas lassen sich bei vergleichsweise hohen Kondensationstemperaturen bereits ein Großteil des Wassers auskondensieren. In einer Ausgestaltung der vorliegenden Erfindung wird daher durch den Wärmetausch ein Auskondensieren von Wasser aus zumindest einem Teil des Rauchgases verursacht, wobei das Wasser bei einer Abscheidetemperatur von 50 bis 70 °C abgeschieden wird. Wird die Kondensationswärme auf diesem Temperaturniveau genutzt (beispielsweise in Wärmepumpen) kann annähernd der volle Brennwert des Heizgases thermisch genutzt werden ("Brennwertkessel") und damit die Gesamteffizienz der Anlage weiter gesteigert werden.

[0035] Darüber hinaus kann der Wärmetausch außerdem zunächst in einem Direktkontaktkühler gegen eine Wasserphase erfolgen, d.h. der Wärmetausch kann ein Direktkontaktkühlen zumindest eines Teils des Rauchgases umfassen. Hierbei kann dann auch die oben beschriebene Wasserkondensation erfolgen. Ein verwendeter Direktkontaktkühler kann pH-reguliert sein, d.h. bei einem vorgegebenen pH-Wert oder einem vorgegebenen pH-Wertebereich betrieben werden und gleichzeitig beispielsweise Schwefeldioxid und ggf. andere Verunreinigungen aus dem Rauchgas entfernen sowie den Hauptteil des Wassers aus dem Rauchgas kondensieren. Die Charakteristik der "Wärmerückgewinnung" wird hier auch als erfüllt erachtet, sofern die entfernte Wärme mittels Direktkontaktkühlung dann in einem zweiten Schritt, beispielsweise durch Kühlung des Kreislaufwassers mittels Wärmetausch, zumindest teilweise wieder einem Prozess zugeführt wird (also nicht ausschließlich über beispielsweise Kühlwasser Kühlung oder Luftkühlung zur Atmosphäre gegeben wird).

[0036] Die Wärmerückgewinnung aus dem nicht rezyklierten Rauchgas kann darüber hinaus auch erst dann erfolgen, nachdem heißes Rauchgas aus mehreren Quellen, beispielsweise mehreren Oxyfuel-Prozessöfen, zusammengeführt wurde.

[0037] Durch Ausnutzung der beschriebenen Aspekte - insbesondere die Rückführung des heißen Rauchgases - entstehen insgesamt mehr Freiheitsgrade im Design und Betrieb. Beispielsweise kann das Design der Wärmerückgewinnung in der Konvektionszone sehr flexibel an die Verfügbarkeit der anzuwärmenden Medien angepasst werden, indem die ungefähre Temperatur des Rauchgasrecycles flexibel angepasst wird. Im Betrieb kann dann beispielsweise die adiabate Flammtemperatur der Verbrennung mittels Regelung der Rauchgasrecyclemenge angepasst werden.

[0038] In Ausgestaltungen der Erfindung kann zumin-

dest ein Teil des Rauchgases einer Kohlendioxidabscheidung unterworfen werden. Wie bereits zuvor erwähnt, ist die Minimierung der Erzeugung von Kohlendioxid im Zuge eines Oxyfuel-Verfahrens ein weiterer Vorteil hinsichtlich der Vereinfachung der anschließenden Abscheidung von Kohlendioxid, so dass eine derartige Ausgestaltung der Erfindung besonders vorteilhaft ist. Neben dem nach dem Stand der Technik beabsichtigtem Vorteil von Oxyfuel-Verfahren hinsichtlich der Abscheidung von Kohlendioxid - eine sehr hohe Kohlendioxidkonzentration im Rauchgas - führen Verfahren gemäß entsprechenden Ausgestaltungen der Erfindung darüber hinaus zu einer besonders geringen Gesamtmenge an Kohlendioxid.

[0039] In einer Ausgestaltung der vorliegenden Erfindung wird zumindest ein Teil des Rauchgases an die Atmosphäre abgegeben, ohne zuvor durch eine Entstickungseinrichtung geführt zu werden. Erfindungsgemäße Ausgestaltungen ermöglichen einen derartigen Betrieb.

[0040] Bei der vorstehend beschriebenen nicht erfindungsgemäßen zweiten Alternative mit konventioneller Luftvorwärmung werden durch die Erhöhung der adiabaten Flammtemperatur im Vergleich zur konventionellen Referenz gemäß der nicht erfindungsgemäßen ersten Alternative einerseits der Strahlungszonenwirkungsgrad verbessert und die Emissionen reduziert. Allerdings geht dies bei konventioneller Verbrennungsluft mit einer deutlichen Zunahme der Stickoxidkonzentration im Rauchgas einher, welche zusätzliche Maßnahmen wie die Integration einer Entstickungseinrichtung, beispielsweise in die Konvektionszone, erforderlich macht. Durch Abwesenheit bzw. minimaler Restkonzentration der Stickstoffkomponente im zugeführten Oxidationsmittel bzw. im rezirkulierten Rauchgas entfällt bei der Verbrennungsreaktion die Bildung von Stickoxiden bzw. wird auf geringfügige Mengen reduziert. Somit ist in Verbindung mit dem vorgestellten Oxyfuel-Verfahren ein Betrieb ohne Entstickungseinrichtung bei gleichzeitig hoher Ofeneffizienz möglich.

[0041] In Ausgestaltungen der vorliegenden Erfindung kann das Oxidatorgas einen Sauerstoffgehalt von mehr als 90 Volumenprozent aufweisen, wobei insbesondere neben dem Brenngas, dem Oxidatorgas und dem Rückführanteil des Rauchgases keine weiteren Gaskomponenten dem Verbrennungsprozess zugeführt werden. Der Sauerstoffgehalt des Oxidatorgases kann insbesondere auch bei mehr als 95 Volumenprozent oder 99 Volumenprozent liegen, oder es kann sich um (im Wesentlichen) reinen Sauerstoff oder Sauerstoff einer bestimmten Spezifikation (wie beispielsweise "technischen" Sauerstoff) handeln.

[0042] Das erfindungsgemäße Verfahren spielt sein gesamtes Potential aus, wenn dem Verbrennungsprozess ausschließlich ein stark an Sauerstoff angereichertes bzw. stark an Stickstoff abgereichertes Oxidatorgas im soeben angegebenen Sinne zugeführt wird, da unter diesen Umständen eine Minimierung der Erzeugung so-

wie eine maximale Vereinfachung der Abscheidung von Kohlendioxid erfolgen kann.

[0043] Unter Umständen kann das Verfahren aber auch zum Einsatz kommen, wenn das Oxidatorgas beispielsweise eine Mischung aus Verbrennungsluft und einem stark an Sauerstoff angereichertem bzw. stark an Stickstoff abgereicherten Gas ist. Mit anderen Worten kann das Oxidatorgas einen Sauerstoffgehalt von mehr 30 und weniger als 90 Volumenprozent aufweisen und beispielsweise eine Mischung aus Luft und einem entsprechenden weiteren Gas sein. Auch hierbei werden insbesondere neben dem Brenngas, dem Oxidatorgas und dem Rückführanteil des Rauchgases keine weiteren Gaskomponenten dem Verbrennungsprozess zugeführt.

[0044] In Ausgestaltungen der vorliegenden Erfindung kann dem Spaltofen ein Gasgemisch entnommen werden, aus dem eine zumindest überwiegend, d.h. insbesondere zu mehr als 50%, 60, 70, 80 oder 90% auf Masse-, Volumen- oder Molbasis, Wasserstoff und Methan aufweisende Fraktion gebildet wird, wobei die zumindest überwiegend Wasserstoff und Methan aufweisende Fraktion zu einem ersten Anteil zur Bildung des Brenngases oder als das Brenngas verwendet wird, und wobei ein zweiter Teil der zumindest überwiegend Wasserstoff und Methan aufweisenden Fraktion aus dem Verfahren ausgeschleust wird.

[0045] In einer weiteren Ausgestaltung der Erfindung kann die soeben erwähnte, Wasserstoff und Methan aufweisende Fraktion oder ein Anteil hiervon unter Erhalt des ersten und zweiten Teils als erste und zweite Folgefraktion derart weiter aufgetrennt werden, dass die erste Folgefraktion einen höheren Methananteil als die zweite Folgefraktion und die zweite Folgefraktion einen höheren Wasserstoffanteil als die erste Folgefraktion aufweist. Hierdurch kann bevorzugt Methan verfeuert und Wasserstoff bevorzugt für andere Zwecke bereitgestellt werden.

[0046] Durch die ggf. extrem hohe Effizienz des Oxyfuel Verfahrens wird ggf. gar nicht das gesamte sogenannte Tailgas des Spaltofens (d.h. die genannte, zumindest überwiegend Wasserstoff und Methan aufweisende Fraktion), welches sich typischerweise überwiegend aus Methan und Wasserstoff zusammensetzt, für die Unterfeuerung der Öfen benötigt. Es erfolgt daher ggf. ein teilweiser Export des Tailgases. Hier wäre es ebenfalls denkbar, dass das Oxyfuel Verfahren mit Maßnahmen im Trennteil kombiniert wird, welche eine gesonderte wasserstoffreiche Phase und eine methanreiche Phase liefern. Ein Teil der wasserstoffreichen Phase kann in diesem Sinne als zusätzliches wertschöpfendes Produkt angesehen werden. Je nach Bedarf hinsichtlich des Abgabedruckes der wasserstoffreichen Phase kann dieser modifizierte Trennteil unterschiedlich ausgestaltet sein. Die Ausgestaltung kann beispielsweise Membranverfahren, Druckwechselabsorptionen oder kalte Trennverfahren umfassen.

[0047] Der konventionelle oder modifizierte Trennteil

kann ebenfalls von einer ggf. geänderten Druckanforderung an das Verbrennungsmedium profitieren. Typischerweise liegen die Drücke des Brenngases bei konventionellen Ofendesigns bei z.B. 4 bis 7 bar (abs.). Da die Führung des Oxidationsmittels im Oxyfuel-Verfahren nicht einem natürlichen Zug unterliegt (siehe unten, Luft- und Rauchgasführung), reicht ggf. ein deutlich geringerer Druck des Brenngases aus. Mit anderen Worten kann in Ausgestaltungen der vorliegenden Erfindung vorgesehen sein, dass das Brenngas auf einem Druckniveau von 1,02 bis 3 bar Absolutdruck dem Verbrennungsprozess zugeführt wird. Diese möglicherweise verringerte Druckanforderung kann im Trennteil zu Nutze gemacht werden, weil dieser auf geringeren Drücken betrieben werden kann.

[0048] Die Ausgestaltung der Luft und Rauchgasführung mittels Gebläse oder Kompressor kann vielfältig ausgestaltet sein. Das Oxidatorgas kann mit einem Gebläse geführt werden (vor oder nach der Vorwärmung, falls vorhanden). Das Oxidationsmittel kann allerdings bereits auch schon bei erhöhtem Druck geliefert werden (aus einem Luftzerleger). Für den Rauchgasrecycle kann ein separates Gebläse direkt im Recycle installiert werden. Zusätzlich kann ein Gebläse im nicht rezyklierten Rauchgas installiert werden, vor und/oder nach der Abkühlung. Gebläse für rezykliertes und nicht rezykliertes Rauchgas können kombiniert werden (im Rauchgasstrom vor der Abzweigung des Recycles). Im nicht rezyklierten Rauchgas kann außerdem nach Abkühlung über indirekten und/oder direkten Wärmetausch eine Kompression erfolgen, mit dem Ziel, einen Kohlendioxidstrom auf einen Abgabedruck verdichten, einen Kohlendioxidstrom zu verflüssigen und/oder einen Kohlendioxidstrom zu einer Druckwechselabsorption zu führen, in welcher beispielsweise Inertgase wie Sauerstoff und Stickstoff entfernt werden können.

[0049] Eine erfindungsgemäße Anlage zum Dampfspalten, zu deren Merkmalen auf den entsprechenden unabhängigen Patentanspruch verwiesen wird, ist insbesondere zur Durchführung eines Verfahrens wie vorstehend beschrieben eingerichtet. Sie profitiert von den entsprechenden Merkmalen in gleicher Weise, so dass auf die obigen Erläuterungen ausdrücklich verwiesen wird.

[0050] Die Erfindung wird im Folgenden unter Bezugnahme auf die beiliegenden Figuren näher erläutert, die Ausgestaltungen der Erfindung zeigen. Dabei gelten Bezüge auf Anlagenkomponenten sinngemäß entsprechend auch für in der jeweiligen Komponente durchgeführte Verfahrensschritte und umgekehrt.

Kurze Beschreibung der Figuren

[0051]

Figur 1 zeigt eine Dampfspaltanlage.

Figur 2 zeigt ein Temperatur-Wärmediagramm

Figur 3 zeigt Wärmeanteile in einem Diagramm

Detaillierte Beschreibung

[0052] In Figur 1 ist eine gemäß einer Ausführungsform der Erfindung ausgestaltete Dampfspaltanlage schematisch veranschaulicht und insgesamt mit 100 bezeichnet.

[0053] Die in Figur 1 veranschaulichte Dampfspaltanlage 100 umfasst einen oder mehrere, hier mit einer verstärkten Linie veranschaulichte Prozessöfen bzw. Spaltöfen 10. Nachfolgend ist lediglich der besseren Verständlichkeit halber von "einem" Spaltofen die Rede. Typische Dampfspaltanlagen 100 umfassen eine Reihe von entsprechenden Spaltöfen 10, die bei gleichen oder unterschiedlichen Bedingungen betrieben werden können. Ferner können entsprechende Spaltöfen 10 die nachfolgend erläuterten Komponenten in Ein- oder Mehrzahl aufweisen. Die vorliegende Erfindung ist nicht auf den Einsatz im Zusammenhang mit einer Dampfspaltanlage 100 beschränkt, wie sie in Figur 1 veranschaulicht ist, sondern kann grundsätzlich in allen Dampfspaltanlagen eingesetzt werden, in der Brenner zur Beheizung bereitgestellt sind.

[0054] Der Spaltofen 10 umfasst eine hier insgesamt mit 11 angegebene Konvektionszone sowie eine hier insgesamt mit 12 angegebene Strahlungszone. In Ausgestaltungen kann beispielsweise auch vorgesehen sein, einer Konvektionszone 11 mehrere Strahlungszonen 12 zuzuordnen.

[0055] In der Konvektionszone 11 sind im dargestellten Beispiel mehrere Wärmetauscher 13 angeordnet, die jeweils ebenfalls in abweichender Anordnung bzw. Reihenfolge in der Konvektionszone 11 bereitgestellt sein können. Diese Wärmetauscher 13 sind dabei typischerweise in Form von durch die Konvektionstone 11 geführten Rohrbündeln ausgebildet und werden von Rauchgas aus der Strahlungszone 12 umströmt.

[0056] Die Strahlungszone 12 wird im dargestellten Beispiel mittels mehrerer, hier nur teilweise gesondert bezeichneter, boden- und wandseitig angeordneter Brenner 14 beheizt. Auch eine rein bodenseitige Beheizung ist möglich. Lediglich anhand eines Brenners 14 ist veranschaulicht, wie diesem ein Gasgemisch zugeführt wird, das unter Verwendung eines Brenngases 2 und eines Oxidatorgases 3 sowie unter Verwendung von Rauchgas 4, das im dargestellten Beispiel nach dem dritten der fünf dargestellten Wärmetauscher 13 aus dem Spaltofen 10 ausgeführt wird, gebildet wird. Abhängig von den jeweiligen Randbedingungen einer Anlage kann die Anzahl der Wärmetauscher 13 sowie die Medien, die in den Wärmetauschern erwärmt werden, stark variieren. Dementsprechend kann auch der genaue Ort des Abzweigs des Rauchgasrecycles 4 variieren.

[0057] Ein nicht entsprechend rezyklierter Anteil des Rauchgases, der ebenfalls jeweils geeigneten (weiteren) Wärmetauschen unterworfen werden kann, ist mit 5 bezeichnet. Dieses Rauchgas 5 kann beispielsweise unter

anderem durch einen Wärmetauscher 19 geführt werden, unter Verwendung dessen beispielsweise auch zumindest ein Teil des Oxidatorgases 3 erwärmt werden kann.

[0058] Die Zusammenführung von Brenngas 2, Oxidatorgas 3 und Rauchgas 4 kann in beliebiger Weise erfolgen und ist nicht auf die hier gezeigte Ausgestaltung beschränkt. Beispielsweise können Oxidatorgas und Rauchgasrecycle vorher gemischt und dann vor oder am Brenner 14 mit dem Brenngas in Kontakt gebracht werden. Für die detaillierte Ausgestaltung hierzu sei auf den Stand der Technik zu entsprechenden Brennern verwiesen. Es ist darüber hinaus auch denkbar, dass der Rauchgasrecycle 4 nach dem Brenner 14 direkt in die Brennkammer geleitet wird, wodurch dem Brenner 14 selbst lediglich Brenngas 2 und Oxidatorgas 3 direkt zugeführt wird, was ggf. eine Anpassung der Brenner aufgrund der lokalen hohen Sauerstoffkonzentration erfordert.

[0059] Im dargestellten Beispiel wird der Dampfspaltanlage 100 gasförmiger oder flüssiger Einsatzstrom 101 zugeführt. Auch die Verwendung mehrerer Einsatzströme 101 ist möglich. Der Einsatzstrom 101 wird dabei zunächst in einem der Wärmetauscher 13 vorgewärmt. Ferner wird ein Kesselspeisewasserstrom 102 durch die Konvektionszone 11 bzw. einen der Wärmetauscher 13 geführt und vorgewärmt. Der Kesselspeisewasserstrom 102 wird sodann in eine Dampftrommel 15 eingespeist. In einem weiteren der Wärmetauscher 13 in der Konvektionszone 11 wird ein Prozessdampfstrom 103 weiter erwärmt und mit dem Einsatzstrom 101 vereinigt.

[0060] Ein auf diese Weise gebildeter Sammelstrom 104 aus Einsatz und Dampf wird durch einen weiteren der Wärmetauscher 13 in der Konvektionszone 11 geführt und sodann in typischerweise mehreren Spaltrohren 16 durch die Strahlungszone 12 geführt. Die Darstellung in Figur 1 ist dabei stark vereinfacht. Typischerweise wird ein entsprechender Sammelstrom 104 auf eine Vielzahl von Spaltrohren 16 aufgeteilt und nach dem Durchlaufen der Strahlungszone 12 als Spaltgasstrom wieder in einer gemeinsamen Leitung zusammengefasst (nicht veranschaulicht).

[0061] Wie in Figur 1 ferner veranschaulicht, kann aus der Dampftrommel 15 ein Dampfstrom 105 entnommen und in einem weiteren der Wärmetauscher 13 in der Konvektionszone 11 erhitzt werden, wodurch ein Hochdruckdampfstrom 106 erzeugt werden kann. Dieser kann in der Dampfspaltanlage 100 an geeigneter Stelle verwendet werden.

[0062] Aus der Strahlungszone 12 bzw. den Spaltrohren 16 ausgeführtes Spaltgas wird über eine oder mehrere Transferleitungen (nicht gesondert bezeichnet) einem Quenchwärmetauscher 17 zugeführt und dort abgekühlt. Der Quenchwärmetauscher 17 stellt im dargestellten Beispiel einen primären Quenchwärmetauscher dar. Neben einem primären Quenchwärmetauscher 17 können auch sekundäre Quenchwärmetauscher vorhanden sein. Abgekühltes Spaltgas kann weiteren Prozess-

einheiten zugeführt werden, die hier stark schematisiert mit 18 angegeben sind. Bei diesen weiteren Prozesseinheiten 18 kann es sich insbesondere um Prozesseinheiten zur Wäsche, Verdichtung und Fraktionierung des Spaltgases handeln, wie sie grundsätzlich auf dem Gebiet bekannt sind. Der Quenchwärmetauscher 17 wird im dargestellten Beispiel mit einem Wasserstrom 106 aus der Dampftrommel 15 beschickt. Ein in dem Quenchwärmetauscher 15 auf diese Weise gebildeter Dampfstrom 107 wird in die Dampftrommel 13 zurückgeführt.

[0063] Die Figuren 2 und 3 veranschaulichen in Form von Diagrammen die bereits zuvor eingehend erläuterten ersten bis dritten nicht erfindungsgemäßen Alternativen gegenüber einer Ausgestaltung der Erfindung, wobei in Figur 2 eine Wärmemenge in MW auf der Horizontalachse gegenüber einer Temperatur in °C auf der Vertikalachse dargestellt ist. In Figur 2 sind die Werte der ersten nicht erfindungsgemäßen Alternative mit weißen Kreisen und gestrichelten Linien, die Werte der zweiten nicht erfindungsgemäßen Alternative mit schwarzen Kreisen und durchgezogenen Linien, die Werte der dritten nicht erfindungsgemäßen Alternative mit weißen Rauten und wiederum gestrichelten Linien und die Werte gemäß einer Ausgestaltung der Erfindung mit schwarzen Rauten und wiederum durchgezogenen Linien veranschaulicht. In Figur 3 sind die Werte der ersten bis dritten nicht erfindungsgemäßen Alternative mit 301 bis 303 und die Werte gemäß einer Ausgestaltung der Erfindung mit 304 jeweils in Form von Diagrammbalken dargestellt.

[0064] Figur 2 zeigt damit einen Vergleich von übertragener Wärme für die nicht erfindungsgemäßen Alternativen und die Ausgestaltung der Erfindung. Hierbei ist jeweils die indirekt übertragende Wärme in der Konvektionszone (mittels Wärmetauscher) sowie die zur Atmosphäre freigesetzte Wärme veranschaulicht. Die Kurven beginnen an der "Bridge Wall"-Temperatur am Eingang der Konvektionszone von ca. 1100 bis 1150 °C sowie bei einer Wärmeleistung, die bereits in der Strahlungszone übertragen wurde (beispielsweise ca. 41.7 MW).

[0065] Figur 3 zeigt jeweils die Gesamtwärme, welche in die Ofensektion eingetragen wurde, unterteilt in unterfeuerte Wärme (schwarz), sensible Wärme durch indirekte Luftvorwärmung (schraffiert) sowie direkte Vorwärmung durch heißen Rauchgasrecycle (weiß). Die Wärme der unterfeuerten Leistung plus indirekte Luftvorwärmung entspricht der übertragenden Gesamtwärme gemäß Figur 2.

[0066] Zu weiteren aus den Figuren 2 und 3 ableitbaren Merkmalen und Vorteilen der vorliegenden Erfindung sei auf die obigen Ausführungen ausdrücklich verwiesen.

Patentansprüche

1. Verfahren zum Dampfspalten unter Verwendung eines Spaltofens (10), der Spaltrohre (16) aufweist, die unter Verwendung eines Verbrennungsprozesses

erwärmt werden, wobei der Verbrennungsprozess unter Verwendung eines Brenngases (2), eines Oxidatorgases (3) und eines Rückführanteils (4) eines in dem Verbrennungsprozess gebildeten Rauchgases (4, 5) durchgeführt wird, wobei das Oxidatorgas (3) einen überatmosphärischen Sauerstoffgehalt und einen unteratmosphärischen Stickstoffgehalt aufweist, und wobei der Rückführanteil (4) des Rauchgases (4, 5) zumindest zum Teil auf einem Temperaturniveau von 160 bis 800 °C und/oder mit einer Temperaturdifferenz von 120 bis 800 K oberhalb einer Umgebungstemperatur des Spaltofens (10) für den Verbrennungsprozess bereitgestellt wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, bei dem ein nicht zur Bildung des Rückführanteils (4) verwendeter Rest des Rauchgases (5) zumindest zu einem Teil einem Wärmetausch (19) unterworfen wird.
3. Verfahren nach Anspruch 2, bei dem der Wärmetausch (19) einen Wärmetausch mit zumindest einem Teil des Oxidatorgases (3) umfasst.
4. Verfahren nach Anspruch 2 oder 3, bei dem der Wärmetausch (19) unter Verwendung eines oder mehrerer, innerhalb oder außerhalb einer Konvektionszone (12) des Spaltofens (10) angeordneter Wärmetauscher durchgeführt wird.
5. Verfahren nach Anspruch 2, 3 oder 4, bei dem der Wärmetausch (19) ein Auskondensieren von Wasser aus zumindest einem Teil des Rauchgases (4, 5) verursacht und bei dem das Wasser bei einer Abscheidetemperatur von 50 bis 70 °C abgeschieden wird.
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 2 bis 5, bei dem der Wärmetausch (19) ein Direktkontaktkühlen zumindest eines Teils des Rauchgases (4, 5) umfasst.
7. Verfahren nach Anspruch 6, bei dem das Direktkontaktkühlen unter Verwendung eines bei einem vorgegebenen pH-Wert oder in einem vorgegebenen pH-Wertebereich betriebenen Direktkontaktkühlers durchgeführt wird.
8. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, bei dem zumindest ein Teil des Rauchgases (4, 5) einer Kohlendioxidabscheidung unterworfen wird.
9. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, bei dem zumindest ein Teil des Rauchgases (4, 5) an die Atmosphäre abgegeben wird, ohne zuvor durch eine Entstickungseinrichtung geführt zu werden.

10. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, bei dem das Oxidatorgas einen Sauerstoffgehalt von mehr als 90 Volumenprozent aufweist.
11. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, bei dem das Oxidatorgas einen Sauerstoffgehalt von mehr 30 und weniger als 90 Volumenprozent aufweist. 5
12. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, bei dem dem Spaltofen (10) ein Gasgemisch (18) entnommen wird, aus dem eine zumindest überwiegend Wasserstoff und Methan aufweisende Fraktion abgetrennt wird, wobei die zumindest überwiegend Wasserstoff und Methan aufweisende Fraktion zu einem ersten Anteil zur Bildung des Brenngases oder als das Brenngas verwendet wird, und wobei ein zweiter Teil der zumindest überwiegend Wasserstoff und Methan aufweisenden Fraktion aus dem Verfahren ausgeschleust wird. 10
15
20
13. Verfahren nach Anspruch 12, bei dem die Wasserstoff und Methan aufweisende Fraktion oder ein Anteil hiervon unter Erhalt des ersten und zweiten Teils als erste und zweite Folgefraktion derart weiter aufgetrennt wird, dass die erste Folgefraktion einen höheren Methananteil als die zweite Folgefraktion und die zweite Folgefraktion einen höheren Wasserstoffanteil als die erste Folgefraktion aufweist. 25
30
14. Anlage (100) zum Dampfspalten, mit einem Spaltofen (10), der Spaltrohre (16) aufweist und zum Erwärmen der Spaltrohre (16) mittels eines Verbrennungsprozesses eingerichtet ist, wobei die Anlage (100) dafür eingerichtet ist, den Verbrennungsprozess unter Verwendung eines Brenngases (2), eines Oxidatorgases (3) und eines Rückführanteils (4) eines in dem Verbrennungsprozess gebildeten Rauchgases (4, 5) durchzuführen, wobei das Oxidatorgas (3) einen überatmosphärischen Sauerstoffgehalt und einen unteratmosphärischen Stickstoffgehalt aufweist, und wobei die Anlage (100) dafür eingerichtet ist, den Rückführanteil (4) des Rauchgases (4, 5) zumindest zum Teil auf einem Temperaturniveau von 160 bis 800 °C und/oder mit einer Temperaturdifferenz von 120 bis 800 K oberhalb einer Umgebungstemperatur des Spaltofens (10) für den Verbrennungsprozess bereitzustellen. 35
40
45
15. Anlage (100) nach Anspruch 14, die zur Durchführung eines Verfahrens nach einem der Ansprüche 1 bis 13 eingerichtet ist. 50

55

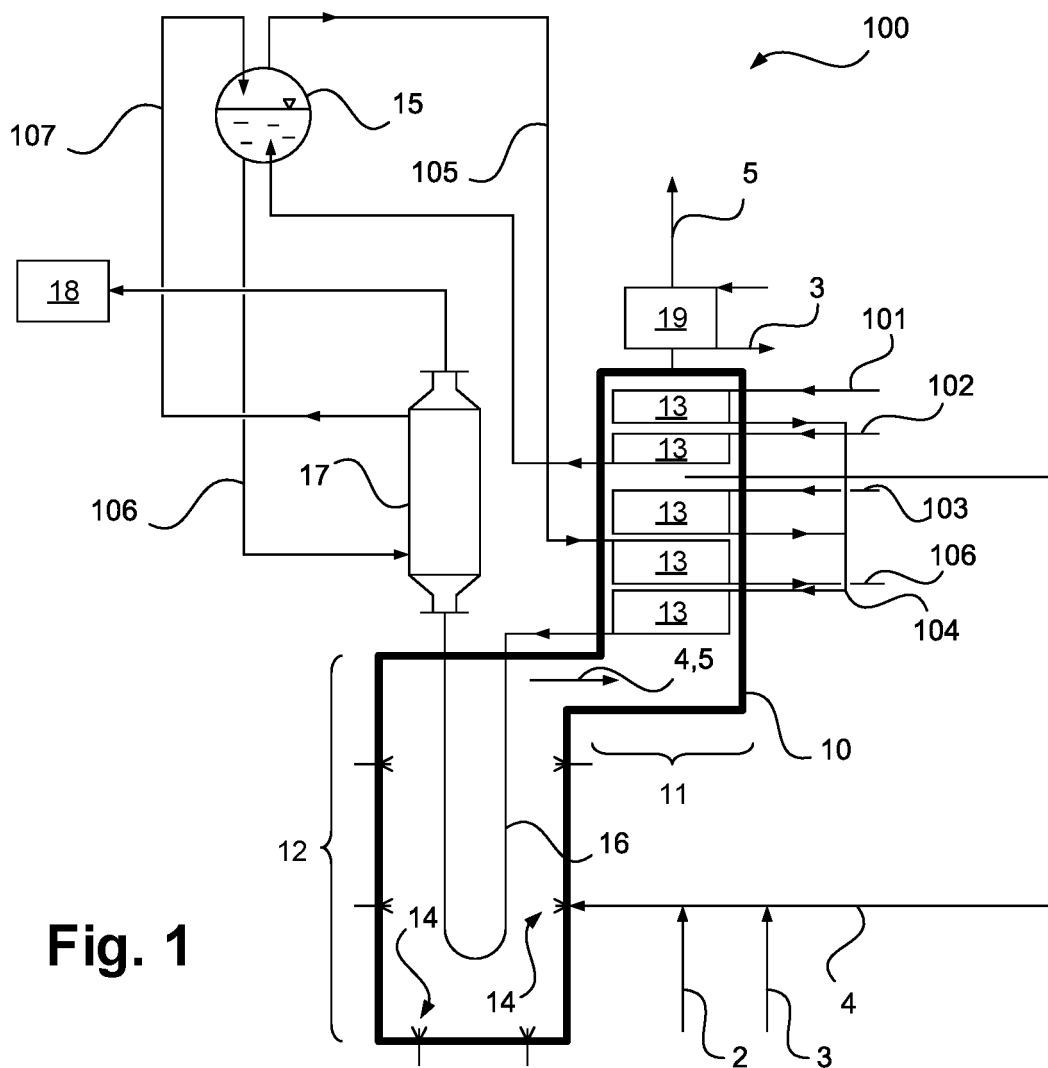
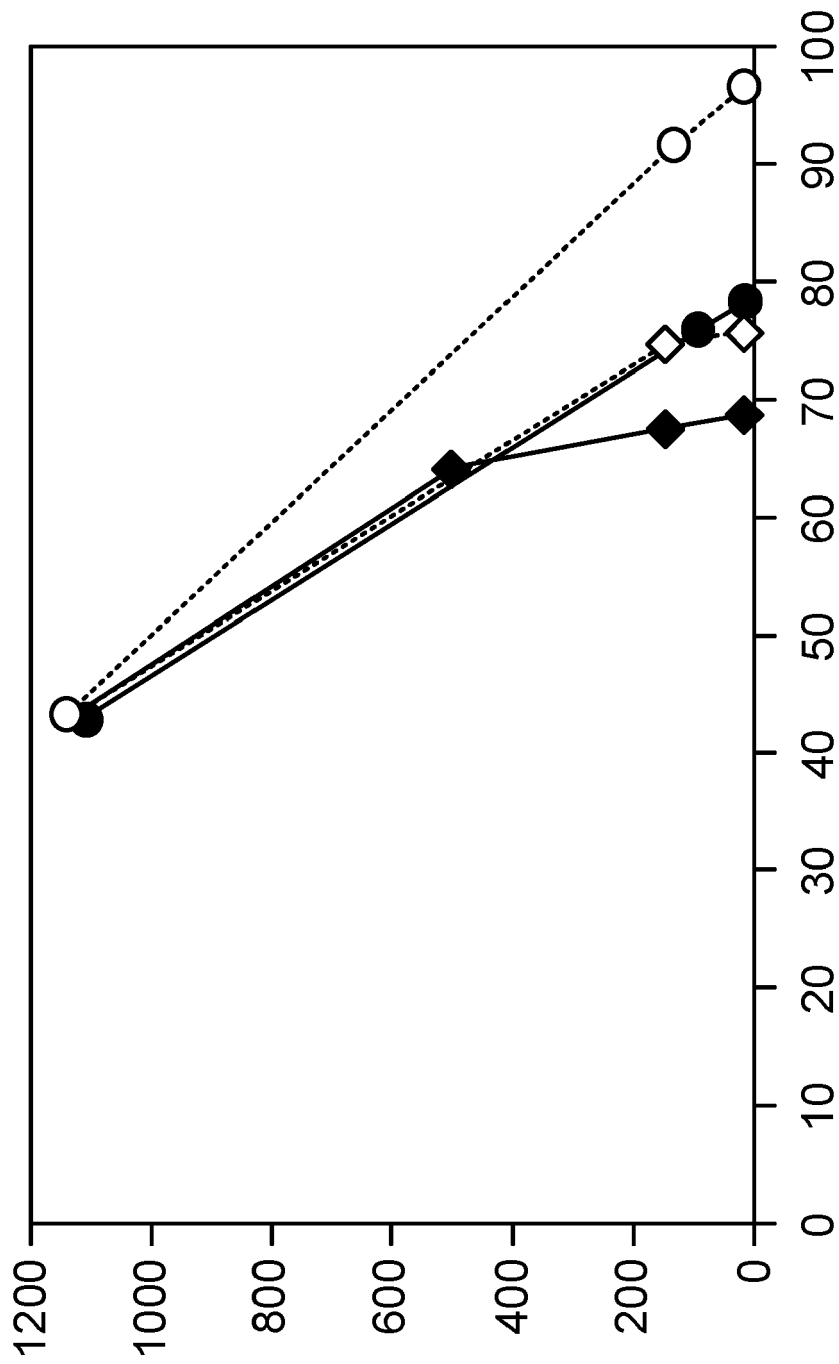


Fig. 1

**Fig. 2**

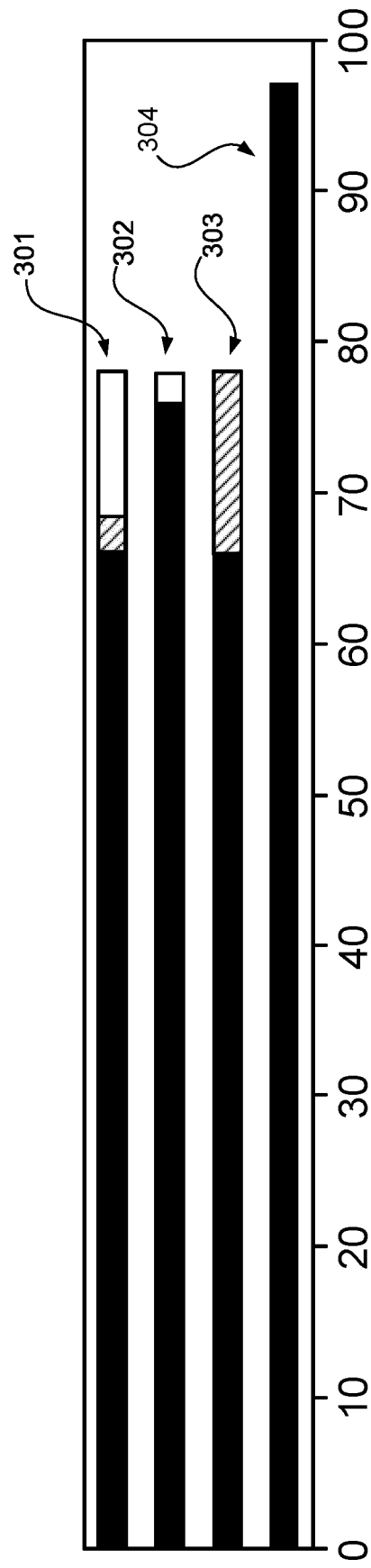


Fig. 3



EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 22 02 0353

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

2

EPO FORM 1503 03.82 (P04C03)

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (IPC)
X	DE 10 2009 016696 A1 (LINDE AG [DE]) 14. Oktober 2010 (2010-10-14)	1-4, 9-15	INV. C10G9/20
Y	* Abbildung 2 * * Ansprüche 1-10 * * Absätze [0006], [0014], [0026] * -----	5-8	F23L7/00 F28D1/04 F28D21/00
Y	WO 2021/052642 A1 (TECHNIP FRANCE [FR]) 25. März 2021 (2021-03-25) * Abbildung 3 * * Seite 22, Zeilen 1-15 * -----	1-15	
Y,D	EP 3 415 587 A1 (TECHNIP FRANCE [FR]) 19. Dezember 2018 (2018-12-19) * Abbildungen 5,8 * * Absätze [0028], [0030] * -----	1-15	
Y	US 2004/175663 A1 (MELTON M SHANNON [US] ET AL) 9. September 2004 (2004-09-09) * Abbildung 1 * * Absätze [0043], [0050] * -----	1-15	
Y	EP 2 682 569 A1 (LINDE AG [DE]) 8. Januar 2014 (2014-01-08) * Absätze [0017] - [0021], [0058] * * Abbildung 1 * -----	5-8	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (IPC) C10G F28D F28F F23L
A,D	Heinz Zimmermann ET AL: "Ethylene" In: "Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry", 15. April 2009 (2009-04-15), Wiley-VCH Verlag, Weinheim, XP055007506, ISBN: 978-3-52-730673-2 DOI: 10.1002/14356007.a10_045.pub3, * 5.3.1. Products * * Abbildungen 34-36 * * Demethanization pages 43-44 * -----	1-15	
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort Den Haag		Abschlußdatum der Recherche 8. Dezember 2022	Prüfer Zuurdeeg, Boudewijn
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument			

**ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT
ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 22 02 0353

5 In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentdokumente angegeben.
Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am
Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

08-12-2022

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 102009016696 A1	14-10-2010	KEINE	
WO 2021052642 A1	25-03-2021	BR 112022005126 A2	21-06-2022
		CN 114729269 A	08-07-2022
		EP 4031641 A1	27-07-2022
		JP 2022549420 A	25-11-2022
		KR 20220088691 A	28-06-2022
		US 2022372377 A1	24-11-2022
		WO 2021052642 A1	25-03-2021
EP 3415587 A1	19-12-2018	BR 112019026847 A2	11-08-2020
		CA 3067441 A1	20-12-2018
		EP 3415587 A1	19-12-2018
		JP 2020523466 A	06-08-2020
		KR 20200017477 A	18-02-2020
		RU 2019142030 A	16-07-2021
		SG 11201912189V A	30-01-2020
		US 2020172814 A1	04-06-2020
		WO 2018229267 A1	20-12-2018
US 2004175663 A1	09-09-2004	CA 2516069 A1	23-09-2004
		EP 1601911 A2	07-12-2005
		US 2004175663 A1	09-09-2004
		US 2006234172 A1	19-10-2006
		WO 2004081446 A2	23-09-2004
EP 2682569 A1	08-01-2014	DE 102012013414 A1	08-05-2014
		EP 2682569 A1	08-01-2014
		US 2014007576 A1	09-01-2014

EPO FORM P0461

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82

IN DER BESCHREIBUNG AUFGEFÜHRTE DOKUMENTE

Diese Liste der vom Anmelder aufgeführten Dokumente wurde ausschließlich zur Information des Lesers aufgenommen und ist nicht Bestandteil des europäischen Patentdokumentes. Sie wurde mit größter Sorgfalt zusammengestellt; das EPA übernimmt jedoch keinerlei Haftung für etwaige Fehler oder Auslassungen.

In der Beschreibung aufgeführte Patentdokumente

- WO 2010115561 A2 [0018]
- EP 3415587 A1 [0018] [0023]

In der Beschreibung aufgeführte Nicht-Patentliteratur

- **ARTIKEL.** Ethylene. *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Onlineausgabe*, 15. April 2009 [0002]
- **AMGHIZAR et al.** *React. Chem. Eng.*, 23. Mai 2020 [0018]