

RUHRCHEMIE AKTIENGESELLSCHAFT
 Pat.-Abt. P8./Msl.
 R. 595

Oberhausen-Holten, den 29. September 1941

R 111 138 IV B / 26 d v. 1.10. 41

Verfahren zur Gewinnung von reinem Gasol aus Kohlen-
 säure und Gasol enthaltenden Gemischen.

Die technisch für die Gasolgewinnung zur Verfügung stehenden Gemische enthalten häufig bedeutende Mengen an Kohlen- säure, deren Entfernung einen sehr umständlichen Arbeits- gang erfordert, wobei um so verlustreicher gearbeitet werden muss, je grösser der erstrebte Reinheitsgrad des Gasols ist. Eine der Hauptquellen des technischen Gasols sind die Synthese- endgase der Benzinsynthese, die nach Abscheidung der durch einfache Luftkühlung abtrennbaren Anteile verbleiben und sich vornehmlich aus Leichtbenzin, Gasol und Inerten zusammensetzen. Die Herausnahme der wertvollen Anteile aus diesen erfolgt ent- weder durch Ölwäsche oder mit Hilfe von Adsorptionsmitteln. Das aus den Ölen bzw. Adsorptionsmitteln durch einfache Destilla- tion bzw. Wasserdampfbehandlung erhaltene Gemisch wird zu- nächst durch Wasserkühlung von dem Überwiegenden Teil des leich- ter kondensierbaren Benzins sowie anderen leicht verflüssig- baren Anteilen befreit. Es verbleibt alsdann ein Gasgemisch, das je nach Zusammensetzung des Syntheseendgases bis zu 30% und mehr CO₂ enthält und das zur Gewinnung des Gasols einer vor- nehmlich in 2 Stufen arbeitenden Druckkondensation unterworfen wird. Das aus dieser Kondensation fortgehende Kompressorgas, das entsprechend dem Kondensationsdruck mit Gasoldämpfen gesättigt ist und beispielsweise 55% CO₂, 25% Gasol, 15% Methan und 5% andere Inerte enthält, stellt in jedem Fall eine wesentliche Verlustquelle bzw. Mehrbelastung der Anlagen zur Herausnahme der wertvollen Anteile aus den Endgasen der Benzinsynthese dar. Zur Herabsetzung der ständigen, wesentlichen Verluste aus die- ser Ursache können die an sich hierfür bekannten Massnahmen der Rückführung in die Gewinnungsanlagen benutzt werden. Hier- durch ist jedoch einerseits eine Mehrbelastung der Gasolge- winnungsanlagen gegeben und andererseits in der Mehrzahl der Fälle eine Verschlechterung des Nutzungsfaktors der Anlagen. Der gemeinsamen Aufarbeitung des Gasols mit der Kohlensäure

Geheim

1. Dieses kann ein Staatsgeheimnis nach § 83 RStGB sein.
 2. Wertstoffe nur verschlossen, bei Post-
 sendung als "Einschreiben".
 3. Auch Rückführung unter Verantwortung des
 Empfänger unter gesichertem Verschluss.

hertzt ausserdem der Nachteil an, dass wesentliche Mengen von CO_2 entsprechend den Kondensationsbedingungen in dem Fertiggasol verbleiben, wodurch die Güte des Produktes herabgesetzt wird. Die vorbeschriebene Arbeitsweise ergibt sich aus der Abb. 1.

Zur Herabsetzung der durch die Anwesenheit von CO_2 bedingten Schwierigkeiten würde bereits eine besondere Aufarbeitungswiese des Rohgasols vorgeschlagen, wobei die durch Fig. 2 erläuterte ständige Rückführung eines beträchtlichen Anteiles des bei der Kondensation des Rektifikats anfallenden Gasols in die Säule 4 erfolgt. Das von der Ölwäsche bzw. Adsorptionsanlage kommende Gemisch wird nach der Ausscheidung der leichter kondensierbaren Anteile durch Wasserkühlung zunächst im Gasometer 1 gespeichert; aus dem es zu dem 2-stufig, in der Endstufe z.B. auf 35 at verdichtenden Kompressor 2 geht. Während das anfallende Abgas durch die Leitung 5 den Reaktionsprodukten der Benzinsynthese vor ihrem Eintritt in die Ölwäsche bzw. die Adsorptionsanlage wieder zugeführt wird, gelangt das im Kühler 3 verflüssigte und im Abscheider 4 gesammelte Gasol in die Säule 6, wo es bei einem Druck von rund 16 at und 50°C einer Stabilisation unterworfen wird. Der Arbeitsgang dieser Anlage ist derart, dass das aus der Spitze der Säule austretende Gasol mit Wasserkühlung im Kühler 7 in der Vorlage 8 verflüssigt wird, während das anfallende Abgas in das Syntheseendgas durch 9 zurückgeführt wird. Das in der Vorlage kondensierte Gasol, das noch einen zu hohen CO_2 -Gehalt aufweist, wird zum weitaus grössten Teil in je nach den Stabilisationsbedingungen schwankenden Mengen zur Einregelung der Temperatur in der Säule 6 benötigt. Das Fertiggasol wird durch die Öffnung 10 fortlaufend entnommen. Es gelingt jedoch auch unter Anwendung der beschriebenen Stabilisation nicht, den Kohlensäuregehalt unter 1 - 2% herabzudrücken. Auch diese Arbeitsweise vermag somit technisch keineswegs zu befriedigen. Da eine geregelte Arbeitsweise der Apparatur durch den Wechsel der Zusammensetzung der Einsatzprodukte und der Arbeitsbedingungen empfindlich beeinflusst wird, so sind auch unter Anwendung der beschriebenen Arbeitsweise immer unangenehme Schwankungen im Reinheitsgrad

des Endproduktes sowie in der Ausbeute an genügend reinem Gasol gegeben.

Es wurde nun erkannt, dass die geschilderten wesentlichen Schwierigkeiten restlos beseitigt werden können, wenn die der Gasolgewinnung dienenden Ausgangsgemische zuvor einer chemischen Wäsche zwecks Herausnahme der in ihnen enthaltenen Kohlensäure unterworfen werden. Die Herausnahme der Kohlensäure erfolgt beispielsweise mit den hierfür bekannten Alkanolamin-Lösungen. Sie kann aber auch mit jeder anderen hierfür bekannten Lösung, beispielsweise mit Lösungen von Alkalicarbonaten, durchgeführt werden. Nach der Wäsche findet in der üblichen Weise eine Regenerierung der Lösungen zwecks Wiederverwendung derselben statt.

Sind gleichzeitig in den Ausgangsgemischen, wie dies beispielsweise bei den Reaktionsprodukten der Benzinsynthese der Fall ist, neben dem Gasol und der Kohlensäure noch leichter kondensierbare Anteile vorhanden, so erfolgt die Kohlensäurewäsche nach Vorabscheidung der leichter kondensierbaren Anteile, die beispielsweise durch einfache Wasserkühlung vorgenommen werden kann. Vor der Druckkondensation des Gasols wird alsdann die Kohlensäure durch eine chemische Wäsche herausgenommen. Als besonders zweckmässig hat es sich erwiesen, die Kondensation des Gasols in 2 Stufen vorzunehmen, beispielsweise bei 4 - 5 und bei 30 - 35 at, und die Kohlensäureherausnahme hinter der ersten Druckstufe einzuschalten. Bei Anwendung des erfindungsgemässen Verfahrens auf Reaktionsprodukte der Benzinsynthese als Gasolquelle ergeben sich besondere Vorteile bei der Stabilisierung von Gasol, bei der unter Vereinfachung des Verfahrens in der Zeiteinheit grössere Mengen an wesentlich reinerem Gasol erhalten werden.

Durch das erfindungsgemässe Verfahren werden wesentliche technische Fortschritte erreicht. Das erhaltene Gasol ist praktisch kohlenstofffrei und zeigt somit einen erheblich verbesserten Nutzwert. Das nach der Druckkondensation des Gases verbleibende Restgas ist in seiner Menge so wesentlich herabgesetzt, dass in der Regel die in ihm verbleibende Gasolmenge unbeachtet bleiben und das Abgas der üblichen Verwertung zugeführt werden kann. Aufgrund der Tatsache, dass, wenn Über-

haupt; wesentlich verminderte Mengen von Abgas in die Adsorption oder Absorption zurückgeführt werden, wird der Nutzungsfaktor dieser Anlagen ganz wesentlich ^{stärker} unter gleichzeitiger Erzielung eines an wertvollen Bestandteilen/angereicherteren Produktes erhöht.

Vergleichsversuchs.

Der nachstehend wiedergegebene Vergleich der Ergebnisse der nach der durch Figur 2 erläuterten Arbeitsweise und der Gasolgewinnung nach dem erfindungsgemässen Verfahren zeigt den durch Anwendung des letzten bedingten wesentlichen Fortschritt.

20 000 m³ Erdgas von der Benzinsynthese mit rund 20 t Gasol aus dem Gasometer 1 der Abb. 2, das in 24 Stunden anfällt, wird im Kompressor 2 auf rund 35 at gebracht, wobei in der gehähten Zeit rund 6000 m³ Restgas, bestehend aus 55% CO₂, 25% Gasol, 15% Methan und 5% anderen Inerten, erhalten wird. Das hierin enthaltene Gasol, das in einer Menge von annähernd 3 t vorliegt, lässt sich durch Rückführung in das Syntheseendgas vor der Adsorptionsanlage bzw. durch Nachbeladung der bereits mit Gasol aus Syntheseendgas beladenen A-Kohle höchstens bis zu 50% wiedergewinnen, so dass an dieser Stelle ein Verlust von mindestens 1.5 t Gasol, also von mindestens rund 7.5% der Gesamtmenge, gegeben ist. Das durch Kompression und anschliessende Kühlung verflüssigte Gasol wird zwecks Befreiung von der Hauptmenge der in ihm gelösten Kohlensäure in die Stabilisationssäule 6 geschickt. Zur möglichst weitgehenden Befreiung des Gasols von der in ihm gelösten Kohlensäure, die sich jedoch nicht unter 1 - 2 % herabdrücken lässt, muss in der Säule 6 bei einem Druck von etwa 16 at eine Kopftemperatur von rund 50° gehalten werden, was durch Rückleitung des bei der Stabilisation abgetriebenen und anschliessend in der Vorlage 8 kondensierten Gasols geschieht. Als Reinprodukt wird im oberen Teile der Säule durch die Öffnung 10 flüssiges Gasol entnommen, das immer noch einen Kohlensäuregehalt von 1 - 2% aufweist. Das in einer Menge von rund 3000 m³ in 24 Stunden bei der Stabilisation anfallende Restgas von 16 at wird gemeinsam mit gasolhaltigem Syntheseendgas dem Kompressor 2 zugeführt.

Wird dagegen nach dem erfindungsgemässen Verfahren das Benzinsynthese-Endgas nach Entnahme aus dem Gasometer 1 nach der ersten Stufe des Kompressors 2, in der es auf einen Druck von beispielsweise 4 at gebracht wird, einer chemischen Wäsche, z.B. mit Alkanolamin-Lösungen, unterzogen, so werden nach der zweiten Stufe des Kompressors 2 aus 20 000 m³ gaslhaltigem Gas in 24 Stunden 1600 m³ Abgas mit rund 50% CH₄, 25% Gasol und 25% anderen Inerten erhalten, während flüssiges Gasol praktisch kohlenstofffrei entnommen wird.

Es werden somit folgende Ergebnisse erhalten:

Bei Nicht-Rückführung des aus der Leitung 3 austretenden Kompressorabgases werden nach der durch Abb. 2 erläuterten Arbeitsweise als Endprodukt 17 t, d.h. 85%, des in der Ausgangsmischung enthaltenen Gasols mit einem CO₂-Gehalt von rund 2% gewonnen, wogegen die Menge des unter Anwendung des erfindungsgemässen Verfahrens erhaltenen Gasols 19.2 t = 96% praktisch CO₂-freies Gasol beträgt.

Führt man das aus 3 austretende Kompressorabgas in die Aktivkohle-Anlage zurück, so beträgt die Ausbeute im 1. Falle 18.5 t = 92.5 % eines Gasols mit rund 2% CO₂ und im 2. Falle 19.6 t = 98% eines praktisch CO₂-freien Gasols. Hierbei ist noch zu beachten, dass bei der Rückführung des Kompressorabgases im 1. Fall durch die wesentlich grössere Menge an Inerten im zugeführten Abgas verschlechterte Bedingungen für die Gewinnung von Reingasol gegenüber dem erfindungsgemässen Verfahren gegeben sind.

Patentansprüche

1) Verfahren zur Erhöhung der Ausbeute an Reingasol aus CO₂ und Gasolbestandteile enthaltenden Gasgemischen, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t, dass die Gemische vor der Herausnahme des Gasols einer Behandlung mit einem kohlenstoffbindenden, regenerierbaren Waschmittel, z.B. Lösungen von Alkanolaminen oder Alkalicarbonaten, unterzogen werden, worauf die an sich bekannten Massnahmen der Gewinnung von Reingasol aus Gasgemischen angeschlossen werden.

2) Verfahren nach Anspruch 1, d a d u r c h
g e k e n n z e i c h n e t, dass die Kohlensäureherausnahme
bei 2-stufiger Druckkondensation des Gasöls nach der 1. Druck-
stufe erfolgt.

3) Verfahren nach Anspruch 1 und 2, d a d u r c h
g e k e n n z e i c h n e t, dass als Gasolquellen Gasgemische
aus der Benzinsynthese durch Kohlenoxydhydrierung dienen,
aus denen die durch Luftkühlung bzw. Luft- und Wasserkühlung
kondensierbaren Bestandteile herausgenommen sind.

Abb. I

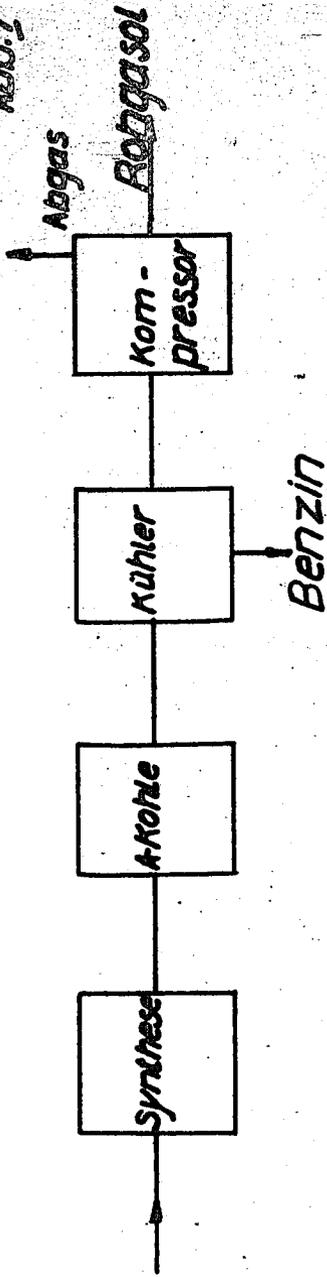
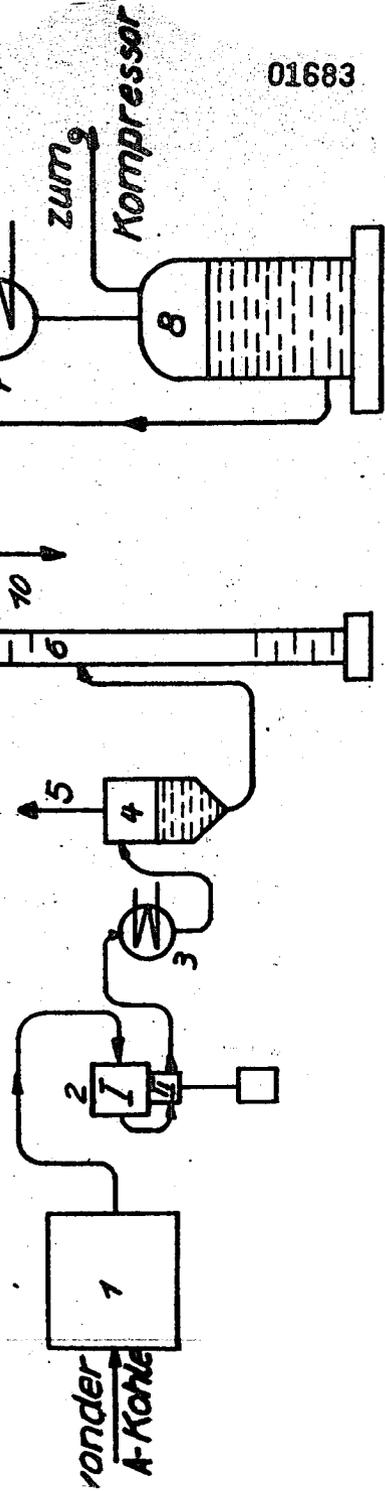


Abb. II



01683