

Erteilt auf Grund der Verordnung vom 12. Mai 1943

(RGBl II S. 150)

DEUTSCHES REICH

AUSGEGEBEN AM  
18. OKTOBER 1943



REICHSPATENTAMT  
PATENTSCHRIFT

№ 740347

KLASSE 25 d GRUPPE 10 01

M 138365 IVb/26d

1620



Dr.-Ing. Wilhelm Herbert in Frankfurt, Main,



ist als Erfinder genannt worden

Metallgesellschaft AG. in Frankfurt, Main

Verfahren zur getrennten Gewinnung von Kohlenwasserstoffgemischen  
aus solche enthaltenden Gasen

Patentiert im Deutschen Reich vom 17. Juni 1937 an

Patenterteilung bekanntgemacht am 26. August 1943

Gemäß § 2 Abs. 2 der Verordnung vom 28. April 1938 ist die Erklärung abgegeben worden,  
daß sich der Schutz auf das Land Österreich erstrecken soll

Bei den bekannten Verfahren zur Gewinnung von dampfförmigen Kohlenwasserstoffen aus solche enthaltenden Gasen mittels einer Ölwäsche wurde bisher so vorgegangen, daß  
5 entweder das Dämpfegemisch insgesamt beispielsweise auch bei Temperaturen unter 0°C und unter Anwendung von Druck ausgewaschen und alsdann getrennt wurde, oder es wurden die verschiedenen, hochsiedenden  
10 Kohlenwasserstoffe in mehreren Stufen in der Reihenfolge vom höchst-siedenden zum niedrigst-siedenden, gegebenenfalls unter Zuhilfenahme verschieden großer Waschölmengen, aus den Gasen abgeschieden. Es ist ferner  
15 bereits vorgeschlagen worden, ohne daß dieser Vorschlag zum Stand der Technik gehört, zum Abtrennen von Kohlenwasserstoffgemischen aus solche enthaltenden Gasen durch Verdichten, Kühlen und Auswaschen der Gase so

vorzugehen, daß man das verdichtete Gas in 20 einen Waschturm leitet und dessen übereinandergeordnete Teile mit verflüssigten Kohlenwasserstoffen in der Weise beschickt, daß im untersten Teil der zweitleichtest siedende der in Lösung zu bringenden Kohlenwasserstoffe, 25 im nächsten Teil der nächsthöhere Kohlenwasserstoff usw. und im obersten Teil der schwerst-siedende dieser Kohlenwasserstoffe als Waschmittel zugeführt wird. Bei diesem Verfahren wird also ein Gemisch von leichter 30 und schwerer siedenden Waschmitteln im Niederrieseln der verschiedenen Waschmittel gewonnen, ein Gemisch, welches dann erst durch Verdampfen unerwünschter Gase, wie Methan, und durch anschließende Rektifikation 35 zerlegt werden muß. Demgegenüber wird nach der Erfindung in jeder Stufe mit dem nächsthöher-siedenden Kohlenwasserstoff

Lager in Frankfurt

als Absorptionsmittel gewaschen, der in der folgenden Stufe selbst aus dem Gas abgetrennt werden soll, und das in jeder Stufe angewandte Trennungsmittel wird für sich regeneriert.

Es ist ferner bereits bekannt, Benzol und Naphthalin nacheinander aus Destillationsgasen auszuwaschen, wobei zur Auswaschung des Naphthalins ein an Naphthalin armes, aber an Benzol gesättigtes Waschöl zur Anwendung kommt. Nach einem anderen bekannten Verfahren wird das Benzol durch Tiefkühlung der Gase abgeschieden und durch Zusatz eines geeigneten Lösungsmittels gleichzeitig verhindert, daß sich das Benzol in fester Form abscheidet. Aus dem gleichen Grunde hat man auch eine Nachwäsche der tiefgekühlten Gase mit Äthylen oder Propylen empfohlen. Ferner ist auch die Kühlung der Gase durch Waschung mit dem gekühlten Kondensat der darin enthaltenen leichten Kohlenwasserstoffe bekannt. Schließlich ist eine Auswaschung in mehreren Stufen bekannt, bei der in jeder Stufe sowohl Druck als auch Temperatur verschieden eingestellt werden. Hierbei wird das bei Beginn der Verflüssigung erhaltene Kondensat als Waschmittel in allen Stufen verwendet.

Demgegenüber besteht das Wesen der Erfindung darin, daß die getrennte Auswaschung von beispielsweise Äthylen und Gasol bzw. Gasol und Benzin in der Reihenfolge vom niedrigst- zum höchst siedenden Bestandteil getrennt vorgenommen wird, wobei in jeder Stufe mit einem anderen Waschmittel gearbeitet wird, und zwar wird für das Auswaschen der niedrigst siedenden Bestandteile der in der nächsten Stufe zu gewinnende Kohlenwasserstoff, also zur Auswaschung des Äthylens das flüssige Gasol (Propan, Butan) unter Einhaltung entsprechender Temperatur- und Druckbedingungen, zur Auswaschung der Gasole aus den Endgasen der Äthylenwäsche Benzin benutzt, worauf die im Endgas enthaltenen Benzine in an sich bekannter Weise durch Ab- oder Adsorption entfernt werden können.

An Hand einiger Anwendungsfälle sei das Verfahren der Erfindung, insbesondere seine Vorteile, näher erläutert.

Bei Erdgasen, Krackgasen oder bei den Endgasen der katalytischen Umwandlung von Kohlenmonoxyd oder Wasserstoff enthaltenen Gasen zu Kohlenwasserstoff oder sauerstoffhaltigen organischen Verbindungen wird die erste Stufe der Auswaschung nach der Erfindung so geführt, daß die niedrigst siedenden Kohlenwasserstoffe ( $C_2$ - $C_4$ -Kohlenwasserstoffe), gegebenenfalls auch das Methan, ausgewaschen werden. Hierfür wird ein besonders niedrigviscoses Waschmittel, etwa Benzin

von etwa 0,3 Englergrad, in starken Umlauf versetzt und vorteilhaft der Druck bei der Adsorption möglichst hoch und die Temperatur möglichst niedrig gehalten. Die Abtreibung des mit den genannten Kohlenwasserstoffen angereicherten Benzins wird in bekannter Weise durch Erwärmen unter dem Beladungsdruck oder auch lediglich durch Druckerniedrigung oder durch Vereinigung beider Maßnahmen vorgenommen. Da die genannten Ausgangsgase im allgemeinen an Benzindämpfen nahezu gesättigt sind, so wird die nachgeschaltete zweite Waschstufe (wovon unter auch eine Adsorptionsanlage hier verstanden werden soll) nicht mit der Wiedergewinnung der Verluste an Waschmitteln in der ersten Stufe zusätzlich belastet.

Auf diese Weise ist der Benzingehalt in dem die erste Verfahrensstufe verlassenden Gas praktisch unverändert. Das in den Abgasen der ersten Waschstufe enthaltene Benzin bzw. allgemein die höhersiedenden Anteile werden nunmehr in einer zweiten Waschstufe oder auch Adsorptionsanlage, z. B. Aktivkohleanlage gewonnen. Der technische Fortschritt dieser Arbeitsweise ergibt sich aus folgendem.

Bisher konnte bei der gleichzeitigen Benzin-Gasol-Gewinnung mit einer Beladung der Aktivkohle von nur 5% gerechnet werden. Der Dampfverbrauch zur Regenerierung beträgt hierbei etwa 4 kg je kg gewonnenes Benzin einschließlich Gasol. Beim Arbeiten nach dem Verfahren der Erfindung wird das Benzin in der ersten Waschstufe bis zu 5% mit Gasol angereichert, so daß sich die nachgeschaltete, nur noch mit Benzin belastete zweite Verfahrensstufe mit 15 bis 20% Benzin bei kleinerer Aktivkohleanlage beladen kann. Der Gesamtdampfverbrauch geht dadurch auf 2,5 kg je kg Benzin einschließlich Gasol zurück. Die gleichen Vorteile gelten auch für den Fall, daß an Stelle der Aktivkohleanlage der zweiten Verfahrensstufe eine übliche Waschölanlage tritt, weil diese ebenfalls kleiner bemessen und höher beladen werden kann.

Wird eine noch weitergehende Trennung des in den Ausgangsgasen enthaltenen Dampfgemischs gewünscht, dem beispielsweise das Äthylen und ähnlich siedende Kohlenwasserstoffe für sich abgeschieden werden sollen, so kann man wie folgt verfahren.

In der ersten Stufe wird das Gasgemisch z. B. mit flüssigem Propan oder Butan gewaschen. Die Waschflüssigkeit nimmt neben etwa vorhandenem Benzin hauptsächlich Äthylen auf und in das Austrittsgas dieser ersten Waschstufe gehen Propan bzw. Butan über. In der zweiten Waschstufe wird nunmehr dieses Gas mit Benzin gewaschen, wodurch

Propan und Butan abgeschieden werden, dagegen das Benzin sich bis zur Sättigung des Austrittsgases in diesem anreichert. Das Benzin wird nunmehr in einer Nachwäsche 5 oder auch durch eine Aktivkohleanlage gewonnen.

An die Stelle von Benzin können gegebenenfalls auch andere Waschflüssigkeiten treten, sofern nur die Bedingung eingehalten wird, 10 daß die Dämpfe dieser Waschflüssigkeiten im Sättigungsfalle unter den Druck- und Temperaturbedingungen der Auswaschung annähernd die gleiche Dampfdichte besitzen wie die Stoffe, die mit Bezug auf das Ausgangsgas gesättigt darin enthalten sind. So 15 kann z. B. das Benzin durch Alkohol oder ein Gemisch von Alkoholen oder verwandten Stoffen von ähnlicher Dampfdichte wie das Benzin ersetzt werden. In diesem Falle werden 20 in der nachgeschalteten Anlage nur die Alkoholdämpfe zurückgewonnen, während die Benzindämpfe in der vorhergehenden Verfahrensstufe anfallen.

Da die niedrigviskosen Waschmittel sich 25 höher beladen können als die bisher benutzten Adsorptionsflüssigkeiten bzw. -verfahren, braucht weniger Waschmittel aufgefrischt zu werden. Eine weitere Ersparnis an Dampf bzw. Wärme wird dadurch erzielt, daß die 30 Waschmittel nicht so hoch erhitzt zu werden brauchen, so daß auf die Verwendung von unmittelbarem Dampf verzichtet werden kann, weil in der nachgeschalteten Ab- oder Adsorptionsanlage nicht mehr auf die in den 35 Gasen ursprünglich vorhanden gewesenen niedrigsiedenden Stoffe Rücksicht genommen zu werden braucht.

Besonders günstig erweist sich das den Gegenstand der Erfindung bildende Verfahren 40 bei der Behandlung Harzbildner enthaltender Gase. Hierbei werden in der Vorwäsche, besonders bei Verwendung von harzbildnerfreien oder -armen Waschmitteln, die die verschiedensten Störungen hervor- 45 rufenden Harzbildner, wie sie z. B. in Krackgasen, Brennstoffdestillations-, Syntheseend- und ähnlichen Gasen enthalten sind, ganz oder zum Teil entfernt. Infolgedessen werden die Ab- und/oder Adsorptionsmittel der nachgeschalteten Anlage geschont und behalten ihre 50 Wirksamkeit längere Zeit praktisch unver-

mindert bei, was auch für die Regelung des Betriebes der Gesamtanlage von Bedeutung ist. Auch ein fremdes Öl oder ein fremdes 55 Schwerbenzin bzw. ein sonstiges geeignetes Waschmittel kann zum Abscheiden von Stoffen, die bei der Nachbehandlung mit Ad- oder Absorptionsmitteln o. dgl. unerwünscht sind, verwendet werden.

Enthalten die zu behandelnden Gase organische Schwefelverbindungen, wird die Vorwäsche mit Schwerbenzin oder mit einer Benzolfraktion neben Teilen des Benzols, Toluols, Xylole usw. durchgeführt, so werden, wie bekannt, die organischen Schwefelverbindungen 60 hierdurch entfernt. 65

#### PATENTANSPRÜCHE:

1. Verfahren zur getrennten Gewinnung von Kohlenwasserstoffgemischen aus 70 solche enthaltenden Gasen durch Ab- bzw. Adsorption in mehreren Stufen und anschließendes Abtreiben, dadurch gekennzeichnet, daß in jeder Stufe mit dem nächsthöher siedenden Kohlenwasserstoff 75 als Adsorptionsmittel gewaschen wird, der in der folgenden Stufe selbst aus dem Gas abgetrennt werden soll, sei es durch Ab- oder Adsorption, und daß das in jeder Stufe angewendete Trennungsmittel für 80 sich regeneriert wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Gase mit solchen Waschflüssigkeiten gewaschen werden, deren Dämpfe im Sättigungsfalle unter 85 den Druck- und Temperaturbedingungen der Auswaschung annähernd die gleiche Dampfdichte besitzen wie die im Ausgangsgas enthaltenen Stoffe.

3. Verfahren nach Anspruch 1 und 2 in 90 Anwendung auf die Trennung von Äthylen- und Gasöldampfgemischen, dadurch gekennzeichnet, daß zunächst das Äthylen mit flüssigem Gasol (Propan, Butan) unter Einhaltung entsprechender Druck- und 95 Temperaturbedingungen ausgewaschen wird, worauf das an Gasol angereicherte Endgas dieser ersten Wäsche mit Benzin gewaschen wird zwecks Abtrennung der Gasole und das Endgas dieser zweiten 100 Wäsche in an sich bekannter Weise von seinen Benzindämpfen befreit wird.