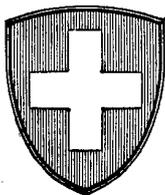


SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT

EIDGEN. AMT FÜR



GEISTIGES EIGENTUM

PATENTCHRIFT

Veröffentlicht am 1. März 1937



Gesuch eingereicht: 4. September 1935, 18½ Uhr. — Patent eingetragen: 15. Dezember 1936.
(Prioritäten: Deutschland, 5. September und 22. Oktober 1934.)

HAUPTPATENT

RUHRCHEMIE AKTIENGESELLSCHAFT, Oberhausen-Holten
(Deutschland).

Verfahren zur Gewinnung der in technischen Gasen enthaltenen
gasolartigen Kohlenwasserstoffe.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur Gewinnung der in technischen Gasen, wie Crackgasen oder Kohledestillationsgasen, enthaltenen gasolartigen Kohlenwasserstoffe unter gleichzeitiger Gewinnung des in ihnen enthaltenen Äthylens in einer technisch direkt verwendbaren Form. Es ist dadurch gekennzeichnet, daß die gasolartigen Bestandteile und Äthylen zunächst gemeinsam adsorbiert werden und darauf das abgetriebene äthylenhaltige Adsorbat zwecks Abtrennung der gasolartigen Bestandteile einer mindestens teilweisen Verflüssigung unterworfen wird. Unter gasolartigen Bestandteilen werden die bei gewöhnlicher Temperatur gasförmigen, gesättigten und ungesättigten Kohlenwasserstoffe mit mindestens drei Kohlenstoffatomen, wie Propylen, Propan, Butylen, Butan, Butadien usw., verstanden. Diese Kohlenwasserstoffe können jedoch, je nach der Schärfe der vorgenom-

menen Trennung, noch geringe Mengen von Äthylen und Äthan enthalten.

Die Abtrennung der leichter flüchtigen Bestandteile aus dem zunächst nach der Erfindung erhaltenen gemeinsamen Adsorbat kann entweder in der Weise erfolgen, daß nur eine teilweise Verflüssigung des Adsorbates vorgenommen wird, wobei lediglich die schwerer flüchtigen, gasolartigen Kohlenwasserstoffe kondensiert werden, oder aber in der Weise, daß eine weitgehende Kondensation des Adsorbates erfolgt, worauf das Kondensat teilweise entspannt wird, um die leicht flüchtigen Bestandteile hieraus in dem gewünschten Maße zu entfernen.

Die gemeinsame Adsorption von gasolartigen Bestandteilen und Äthylen kann bei beliebigem Druck ausgeführt werden, wobei sich besonders hinsichtlich ihrer Wirtschaftlichkeit und leichten technischen Handhabung Drucke von etwa 3 bis 10 Atm., wie

sie auch für Ferngaszwecke angewandt werden, auszeichnen. Als Adsorptionsmittel kann man zum Beispiel Aktivkohle verwenden. Man kann dann das gereinigte Gas direkt ohne Entspannung in das Fernnetz geben. An Stelle der Aktivkohle können aber auch andere geeignete Adsorptionsmittel angewendet werden.

Die im weiteren Verfahrensgange vom Adsorbat abgetrennten, leicht flüssigen Bestandteile sind naturgemäß an Äthylen sehr angereichert, so daß diese von den gasartigen Bestandteilen abgetrennten Gasgemische sich besonders als Ausgangsstoff für organische Reaktionen mit Äthylen eignen, zumal durch die Vorentfernung der höher siedenden Kohlenwasserstoffe diese an Äthylen angereicherten Gase auch von den schädlichen Begleitstoffen befreit sind.

Die auf die vorbeschriebenen Weisen abgetrennten leichtflüchtigen Gase führen stets gewisse Mengen an schwerer siedenden Bestandteilen des Ausgangsgases mit. Es hat sich nun gezeigt, daß es möglich ist, diese schwer flüchtigen Bestandteile bei dem Hindurchleiten durch A-Kohle oder sonstige Adsorptionsmittel praktisch restlos wieder zu gewinnen. Es ist überraschend, daß hierbei eine ausreichende Trennung eintritt, da die Bestandteile ja vorher auch gemeinsam an A-Kohle oder dergleichen adsorbiert waren.

Bei der Gewinnung von hochwertigen Motortreibstoffen aus Koksofengasen ergeben sich beispielsweise folgende Verhältnisse:

Leitet man Koksgas bei einem Druck von beispielsweise 3 Atm. durch A-Kohle und treibt diese mit Dampf ab, so erhält man ein Gas, das bei der Kompression und teilweisen Verflüssigung einen Druck von über 100 Atm. ergibt. Entspannt man dieses Gas, so entweicht ein Gemisch, das neben Methan, Wasserstoff, Kohlensäure, Äthan und Äthylen noch 10 bis 20% Propylen, Propan und höhere Homologen enthält. Beim Hindurchleiten dieses entspannten Gases durch A-Kohle gelingt es, das Propylen sowie die höheren Kohlenwasserstoffe praktisch quantitativ zurückzuhalten, während der größte

Teil der niedriger molekularen Begleitgase die Aktivkohle unadsorbiert verläßt. Man unterbricht die Entspannung, sobald wesentliche Mengen Propylen im Endgas nach der zur Zurückhaltung der mitgerissenen, höher siedenden Bestandteile benutzten A-Kohle nachzuweisen sind. Treibt man jetzt diese A-Kohle ab, so erhält man ein überwiegend Propylen, sowie die höheren Kohlenwasserstoffe enthaltendes Gas, das leicht verflüssigbar ist und der durch die Entspannung von den leicht flüchtigen Bestandteilen so weit wie gewünscht befreiten Hauptmenge zugeführt werden kann. Als besonderen Vorteil des Verfahrens hat es sich herausgestellt, daß es in vielen Fällen möglich ist, diese an schwer flüchtigen Gasen reichen Entspannungsgase mit vollem Erfolg mit einer A-Kohle zu behandeln, die schon in der ersten Verfahrensstufe bis zur Sättigung an diesen Körpern mit den Ausgangsgasen beladen worden ist. So kann man beispielsweise bei dem vorher erwähnten Beispiel der Gewinnung schwerflüchtiger Gase aus Koksgas die entspannten Gase durch eine Aktivkohle leiten, die vorher bis zum Propylendurchbruch bei einem Druck von 3 Atm. mit Koksofengas behandelt war. Selbst an eine so angereicherte Aktivkohle geben die entspannten Gase noch praktisch ihr gesamtes Propylen und Propan, sowie die höheren Kohlenwasserstoffe ab. Das Durchleiten der entspannten Gase kann auch bei höherem als Normaldruck erfolgen. Man kann dann, nachdem auch beim Beladen des schon verwendeten Adsorptionsmittels mit den entspannten Gasen der Durchbruch deutlich wird, das Adsorptionsmittel abtreiben und hat so den Vorteil einer Rückgewinnung der bei der Abtrennung der leicht flüchtigen Gasbestandteile durch Entspannung fortgehenden, schwer flüchtigen Bestandteile, ohne einen Mehraufwand an Dampf, Apparatur oder sonstigen Kosten im Vergleich zu derartigen Gastrennungen in hohen Rektifikations Säulen oder ähnlichen Apparaten.

Die am Äthylen in den vorbeschriebenen Weisen angereicherten Gase eignen sich vor-

teilhaft für Kondensationsreaktionen des Äthylens. Durch Anlagerung von Wasser kann es in Äthanol übergeführt werden. Die Wasseranlagerung kann entweder unter Anwendung von konzentrierten Säuren bei gewöhnlichem Druck, aber auch bei erhöhtem Druck erfolgen, wobei mit Vorteil wässrige Lösungen der Sulfate der Schwermetalle der ersten Gruppe des periodischen Systemes, sowie des Zinks als Katalysatoren verwendet werden. Als besonders zweckmäßig erwies es sich, das Äthylen mit aromatischen Kohlenwasserstoffen zu kondensieren. So wird beispielsweise unter Verwendung von Aluminiumchlorid als Kondensationsmittel aus Benzol und den an Äthylen angereicherten Gasen das ebenfalls als Motortreibstoff verwendbare Äthylbenzol erhalten. An Stelle von Benzol können auch andere aromatische Kohlenwasserstoffe, wie beispielsweise Toluol und Xylol verwendet werden, so daß bei Verwendung von Rohbenzol, wie es in den Kokereien anfällt, ein Gemisch äthylierter aromatischer Kohlenwasserstoffe anfällt, welches sich, wie die reinen Äthylbenzole, ebenfalls als Motortreibstoff eignet. Die in der vorbeschriebenen Weise erzeugten Motortreibstoffe zeichnen sich durch eine hervorragende Klopfestigkeit aus, so daß sie einen ganz besonders hochwertigen Treibstoff darstellen. Die durch Äthylenkondensation mit aromatischen Kohlenwasserstoffen hergestellten Motortreibstoffe weisen eine höhere Octanzahl als Benzol auf. Infolge des niedrigen Schmelzpunktes des Äthylbenzols, welcher bei minus 90° liegt, ist ein Einfrieren des Treibstoffes völlig unmöglich, im Gegensatz zum Benzol, welches schon bei plus 4° C erstarrt. Diese Aufarbeitung des angereicherten Äthylens hat den besonderen Vorteil, daß die in den verarbeiteten technischen Gasen enthaltenen Kohlenwasserstoffe im weitestgehenden Maße auf wertvolle, klopfeste Treibstoffe, das heißt auf unter Druck verflüssigte Gasolgemische und auf Äthyl-derivate aromatischer Kohlenwasserstoffe aufgearbeitet werden können.

PATENTANSPRUCH:

Verfahren zur Gewinnung der in technischen Gasen enthaltenen gasolartigen Kohlenwasserstoffe unter gleichzeitiger Gewinnung von Äthylen in technisch unmittelbar verwendbarer Form, dadurch gekennzeichnet, daß gasolartige Kohlenwasserstoffe und Äthylen zunächst gemeinsam adsorbiert werden und darauf das abgetriebene äthylenhaltige Adsorbat zwecks Abtrennung der gasolartigen Kohlenwasserstoffe einer mindestens teilweisen Verflüssigung unterworfen wird.

UNTERANSPRUCHE:

1. Verfahren nach Patentanspruch, dadurch gekennzeichnet, daß die aus dem abgetriebenen gemeinsamen Adsorbat durch teilweise Verflüssigung abgetrennten, leicht flüchtigen, äthylenhaltigen Gase zur Entfernung der mitgerissenen, höher siedenden Bestandteile nochmals mit Adsorptionsmitteln behandelt werden.
2. Verfahren nach Patentanspruch und Unteranspruch 1, gekennzeichnet durch die Anwendung eines bereits in der ersten Verfahrensstufe benutzten Adsorptionsmittels.
3. Verfahren nach Patentanspruch, dadurch gekennzeichnet, daß eine Abtrennung der leichter flüchtigen, äthylenhaltigen Bestandteile des Adsorbates durch teilweise Verflüchtigung aus dem bereits kondensierten Adsorbat vorgenommen wird.
4. Verfahren nach Patentanspruch und Unteranspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß die abgetrennten, leicht flüchtigen Gase zur Entfernung der mitgerissenen, höher siedenden Bestandteile nochmals mit Adsorptionsmitteln behandelt werden.
5. Verfahren nach Patentanspruch und den Unteransprüchen 3 und 4, gekennzeichnet durch die Anwendung eines bereits in der ersten Verfahrensstufe benutzten Adsorptionsmittels.

RUHRCHEMIE

AKTIENGESELLSCHAFT

Vertreter: NAEGELI & Co., Bern.