

# Gewinnung von Flüssiggasen aus Kokerei-, Synthese- und sonstigen Gasen

Von Dr. Walter Grimme, Homburg/Niederrh.

Als Flüssiggase oder Gasol werden diejenigen gasförmigen Kohlenwasserstoffe bezeichnet, die sich unter niedrigem Druck verflüssigen lassen. Zu ihnen zählen hauptsächlich Propan, Propylen, Butan und Butylen. Diese Gase haben in Deutschland in den letzten Jahren großes Interesse gewonnen, seit ihre technische und wirtschaftliche Eignung als Kraftstoff für Ottomotoren erkannt und entwickelt worden ist. Im folgenden werden Erfahrungen über die Gewinnung der Gasole mitgeteilt.

## Gasolvorkommen

Die Gasol-Kohlenwasserstoffe sind in den gleichen Gasvorkommen enthalten, die als Quelle der leichten Benzin-Kohlenwasserstoffe dienen. Zu den Gasolvorkommen zählen daher die nassen Erdgase und die Raffinationsabgase der Erdölindustrie. In unserem erdgasarmen Lande spielen jedoch jene Vorkommen die größere Rolle, die auf Kohle als Rohstoff zurückgehen. Gasole und flüssige Kohlenwasserstoffe werden heute auf Kohlebasis bei folgenden Prozessen erzeugt: Hydrierung, Synthese nach Fischer-Tropsch, Schwelung und Verkokung. Während bei der Hydrierung die gesamten Kohlenwasserstoffe infolge des hohen Drucks, unter dem die Reaktionsprodukte abgezogen werden, flüssig gelöst anfallen, sind bei den übrigen Verfahren die leichten Kohlenwasserstoffe hauptsächlich in den bei den Prozessen auftretenden Gasgemischen enthalten. Die Konzentrationen der leichtesten Kohlenwasserstoffe in diesen Gasen sind, wie der folgende Überblick zeigt, gering.

Im Reaktionsgas der Fischer-Tropsch-Synthese ist unter günstigen Bedingungen, wenn die Synthese in zwei hintereinander geschalteten Kontaktstufen bei Normaldruck ausgeführt wird, der Gehalt an höheren Kohlenwasserstoffen folgender:

	$C_2H_4$	$C_2H_6$	$C_3H_8$	$C_3H_6$	$C_4H_{10}$	höhere Kohlenwasserstoffe
Vol.-%	0,1	0,7	0,45	1,3	0,55	0,8
	Gasol = 70 g/m <sup>3</sup>					Benzin = 200 g/m <sup>3</sup>

Da in den meisten Fällen ein Teil der primären Syntheseprodukte einer Krackanlage zugeführt wird, wird dieses Syntheseendgas durch größere Mengen Spaltgas ergänzt, die je nach Art des Krackverfahrens und der Aufarbeitung die Gasolmengen noch etwas steigern.

In Schwelgasen der Steinkohlenschwelung sind unter Berücksichtigung der Unterschiede, die je nach Art der eingesetzten Kohle und der verschiedenen Schwelverfahren auftreten können, die Gasolkonzentrationen im besten Fall ähnlich wie bei Syntheseendgasen, wie folgende Analyse eines bei Heizflächenschwelung einer Gaskohle erhaltenen Schwelgases zeigt:

	$C_2H_4$	$C_2H_6$	$C_3H_8$	$C_3H_6$	$C_4H_{10}$	höhere Kohlenwasserstoffe
Vol.-%	1,7	2,5	0,9	1,8	0,5	1,6
	Gasol = 105 g/m <sup>3</sup>					Schwelbenzin = 100 g/m <sup>3</sup>

Die Gase aus der Hochtemperaturverkokung sind besonders arm an höheren Kohlenwasserstoffen; folgende Durchschnittswerte sind für Kokereigas auf Grund mehrerer Analysen aus Anlagen des Ruhrgebietes aufgestellt:

	$C_2H_4$	$C_2H_6$	$C_3H_8$	$C_3H_6$	$C_4H_{10}$	höhere Kohlenwasserstoffe
Vol.-%	1,7	0,5	0,25	0,1	0,1	0,02
	Gasol = 10 g/m <sup>3</sup>					Benzin = 30 g/m <sup>3</sup>

Ein allen vorstehenden Gasolvorkommen gemeinsames Kennzeichen ist der Kohlensäuregehalt dieser Gase,

der im Verhältnis zur Gasolkonzentration sehr hoch ist und der für die Reingewinnung der Kohlenwasserstoffe eine zusätzliche Schwierigkeit bedeuten kann. Erschwerend für die Gewinnung ist ferner der Umstand, daß alle diese Gase ohne höheren Druck für die Weiterverarbeitung zur Verfügung stehen. Neben der vollständigen Abscheidung der Dämpfe der flüssigen Kohlenwasserstoffe ist aber eine Erfassung der Gasolbestandteile im Interesse der Steigerung der Nutzausbeute und der Wirtschaftlichkeit besonders bei den Syntheseverfahren erwünscht, zumal alle diese Gasole sich vor den sonstigen Flüssiggasvorkommen in Hydrier- und Erdgasen durch den hohen Olefingehalt auszeichnen, der sie zur chemischen Weiterverarbeitung besonders geeignet macht.

Wenn man heute bei der Benzinabscheidung aus Gasen rechnet, daß rd. 100 g Benzin/m<sup>3</sup> die äußerste Grenze ist, bei der die Abscheidung mittels Verdichtung wirtschaftlich ist und bei Anwendung einer Ölwäsche der Gehalt nicht unter 20 g Benzin sinken darf<sup>1)</sup>, so ist es verständlich, daß für die wesentlich schwerer abscheidbaren Gasolanteile bei ähnlich kleinen Konzentrationen diese Abscheidungsverfahren nicht mehr wirtschaftlich anwendbar sind. Dabei sollen die Fälle unberücksichtigt bleiben, bei denen die leichten Kohlenwasserstoffe nur als Nebenzerzeugnisse anfallen und die Wirtschaftlichkeit ihrer Abscheidung durch andere Aufarbeitungsziele günstig beeinflusst wird, wie beispielsweise bei der Gewinnung von Ammoniak-Synthesegas aus Kokereigas unter gleichzeitiger Abtrennung einer Äthylen- und Propylenfraktion.

## Abscheidung der Gasole durch Adsorption

Für die Abscheidung von Kohlenwasserstoff-Gemischen aus starken Verdünnungen als selbständige Aufgabe kommt heute nur die in Deutschland in den letzten Jahren weit entwickelte Adsorptionstechnik unter Verwendung von aktiver Kohle mit vollem Erfolg zur Anwendung. Dabei bedeutet es keine große Einschränkung für die Verwendbarkeit dieser Aktivkohleverfahren, daß ihre Anwendung die Reinheit der zu behandelnden Gase von Schwefelwasserstoff voraussetzt, da entweder wie im Fall der Fischer-Synthese von vornherein die absolute Schwefelfreiheit der Gase gewährleistet ist oder wie beim Kokereigas für Fernversorgungs Zwecke eine Entschwefelung aus anderen Gründen durchgeführt wird.

Es ist schon lange bekannt, daß aktive Kohle nicht nur die Benzinkohlenwasserstoffe oder Benzol zu adsorbieren vermag, sondern auch niedrigsiedende, schwer verflüssigbare Gasbestandteile bis zu gewissem Grade aufnehmen kann. Das Aufnahmevermögen der Kohle für Gase, wie Propan oder Butan, ist unter vergleichbaren Verhältnissen naturgemäß geringer als für die höheren Kohlenwasserstoffe, doch ist eine geeignete Aktivkohle unter günstigen Bedingungen in stande, mehrere Gewichtsprozent Propan zu adsorbieren. Sie belädt sich also mit Propan so stark, wie es beim Waschöl erst mit Benzindämpfen ähnlicher Konzentration erreicht wird. Die Aufnahmefähigkeit von Waschöl nimmt linear mit der Verdünnung ab, die

<sup>1)</sup> Vgl. A. W. Nash u. D. A. Hovee, Principles of Motor Fuels, London, S. 101.

Beladungshöhe von Aktivkohle dagegen in annähernd logarithmischer Funktion. Haben wir beispielsweise ein Gas mit einem Propangehalt von  $100 \text{ g/m}^3$ , so wird bei quantitativer Auswaschung mit Waschöl in einer Gegenstromwäsche die Beladung nur etwa 0,1 Gew.-% betragen. Bei ruhender Aktivkohle kann unter den gleichen Bedingungen die Propanbeladung im Durchschnitt der ganzen Masse 2 Gew.-% erreichen, bevor Verluste eintreten. Bei zehnfach kleinerem Teildruck des Propan — also  $10 \text{ g/m}^3$  — erreicht bei der Ölwäsche die Beladung nur noch 0,01 Gew.-%, bei der Aktivkohle dagegen rd. 1 Gew.-%. So verschiebt sich mit weiterschreitender Verdünnung der Unterschied in der Aufnahmefähigkeit immer weiter zu Gunsten der Aktivkohle<sup>3)</sup>.

#### Beladung der Aktivkohle

Entscheidend für die besondere Eignung der Aktivkohle bei Verarbeitung der zur Rede stehenden Armgase ist die Tatsache, daß ihre Beladung selektiv unter Bevorzugung der Kohlenwasserstoffe geführt werden kann. Anfänglich nimmt frische Kohle beim Durchleiten eines Gasgemisches, das praktisch immer von unten nach oben vorgenommen wird, außer den Benzindämpfen auch alles Gasol und überdies einen Teil des Methans, der Kohlenäure und der übrigen Gasbestandteile auf, so daß oben nur ein Gasgemisch der leichtesten Bestandteile die Aktivkohle verläßt. Die untersten Schichten der Kohle beladen sich am höchsten und werden am frühesten mit Benzin abgesättigt. Nach oben schieben sich darüber die schwerer adsorbierbaren Bestandteile in der Reihenfolge ihrer Adsorbierbarkeit bzw. annähernd in der Reihenfolge ihrer Molekulargewichte. Bei weiterem Durchgang des Gases werden durch die neu hinzukommenden gut adsorbierbaren Bestandteile die unteren Schichten immer weiter aufgerollt und nach oben hin verdrängt. So kommt es, daß mit Fortsetzung des Gasdurchganges durch die Kohle ein Gasbestandteil nach dem anderen in umgekehrter Reihenfolge ihrer Adsorbierbarkeit im Gasgemisch hinter der Kohle durchbricht. Soll also die Gasolabscheidung neben der Benzinabscheidung möglichst quantitativ gestaltet werden, so ist der Gasdurchgang zu dem Zeitpunkt abzubrechen, bei dem die Propanbeladung bis in die obersten Schichten der Kohle vorgedrungen ist. Bei Verarbeitung der Endgase der Fischer-Synthese beträgt zu diesem Zeitpunkt die Benzinbeladung etwa 5 Gew.-% der gesamten Kohlefüllung, die sich in der Praxis aber auf das unterste Viertel der Kohle konzentrieren, während die Gasolbeladung dreiviertel der Kohlemasse beansprucht und rd. 2 Gew.-% der Kohlefüllung erreicht. Daneben enthält die Kohle in den oberen Zonen nur noch verhältnismäßig kleine Mengen der inerten Begleitgase.

#### Ausdämpfen der Aktivkohle

Die Trennung der Kohlenwasserstoffe von den verdünnenden Inertgasbestandteilen kann beim Abtrieb der Kohle, der bekanntlich durch Einblasen von Dampf in der Richtung von oben nach unten ausgeführt wird, noch weiter gesteigert werden. Infolge der geschichteten Beladung der Kohle tritt bei mäßiger Dampfgeschwindigkeit während des Ausdämpfens eine Zerlegung oder Fraktionierung in die einzelnen Gasbestandteile ein, da zunächst die leichtesten Gasbestandteile in der Reihenfolge Wasserstoff, Kohlenoxyd, Methan, Kohlenäure ausgetrieben werden; erst nachdem die Hauptmenge der Kohlenäure, die aus kohlenäureführenden Gasen in beträchtlicher Menge von der Kohle aufgenommen wird, ausgeschieden ist, beginnen die Gasolkohlenwasserstoffe durchzubringen, denen die Benzindämpfe zusammen mit dem eingeblassenen Wasserdampf folgen. Beim Durchgang durch einen nachgeschalteten Kühler werden die Benzin- und Wasserdämpfe kondensiert und das Benzinkondensat in einem Abscheider vom Wasser getrennt und flüssig abgezogen,

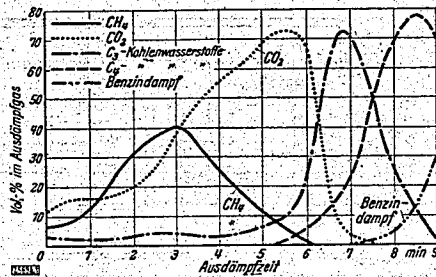


Bild 1. Verlauf der Gasentwicklung beim Ausdämpfen von Aktivkohle nach Beladung mit Endgasen der Benzinsynthese nach Fischer-Tropsch

während die Gasolbestandteile gasförmig bleiben und in einem Gasbehälter aufgefangen werden. In Bild 1 ist das Austreten von Methan, Kohlenäure, Propan, Butan und Benzindampf während des Ausdämpfens einer mit Synthesendgas beladenen Aktivkohle dargestellt.

Man erkennt, wie alle Gasbestandteile während des Austretens aus der Kohle deutlich ausgeprägte Konzentrationsspitzen erreichen, die zeitlich stark verschoben liegen. Mittels geeigneter Umschaltvorrichtungen in der Leitung für die austretenden Gase, die man betätigt sobald der Höchstwert des Kohlenäureausstritts überschritten ist, kann man so durch fraktionierte Ausdampfung die Gasolkohlenwasserstoffe in solchen Konzentrationen gewinnen, daß sie im Durchschnitt weniger als 20 % inerte Fremdgase enthalten. So wird in einem Schritt eine Anreicherung erzielt, wie sie bei anderen Verfahren auf gleich einfache Weise nicht zu erreichen ist, zumal diese Anreicherung unabhängig von der Gasolkonzentration im Ursprungsgas ist und selbst bei Gasolgehalten unter 1 Vol.-% gelingt.

#### Trocknen und Kühlen der Aktivkohle

An die Beladung und das Ausdämpfen schließen sich beim Betrieb der Aktivkohleanlagen die weiteren Arbeitsgänge des Trocknens und des Kühlens der Kohle an, bevor die Kohle von neuem zur Beladung bereit ist. Trocknen und Kühlen können mit gesonderten Gaskreisläufen vorgenommen werden, in denen neben Umwälzgebläsen ein dampfbeheizter Gaserhitzer bzw. ein Gaskühler eingeschaltet ist. Eine andere Schaltweise, die sich für die zur Rede stehenden Gase namentlich dann eingeführt hat, wenn ein größerer Druckabfall des Gases in Kauf genommen werden kann, ist die der Reihenschaltung. Dabei wird das Gas nach Herausnahme der Kohlenwasserstoffe im erstgeschalteten Kohlebehälter (Adsorber) in direktem Durchgang zunächst in einem Gaskühler gekühlt, darauf durch jene Kohle geführt, die nach dem Trocknen zum Kühlen bestimmt ist und anschließend nach Aufheizung in einem Gaserhitzer zum Trocknen derjenigen Kohle verwendet, die von der vorausgegangenen Dampfpfüllung durchfeuchtet ist.

Diese Arbeitsweise bringt den Vorteil mit sich, daß Kohlenwasserstoff-Durchbrüche während der Beladung mit besonderer Sicherheit vermieden werden können, da der zwecks Kühlung in den gleichen Gasstrom nachgeschaltete Adsorber ebenfalls Benzin und Gasol aufzunehmen vermag. Bei höheren Benzin- oder Gasolkonzentrationen im Ursprungsgas und entsprechend kürzeren Beladungsdauern können bei dieser Reihenschaltung die zum Trocknen und Kühlen erforderlichen Gas Mengen nicht mehr zur Verfügung stehen. Abhilfe wird in solchen Fällen dadurch erreicht, daß ein Teil des Endgases in großem Kreislauf mit einem Gebläse in den Gasstrom hinter die in Beladung stehende Kohle zurückgeführt wird.

<sup>3)</sup> Vgl. Baitleu, Herbert u. Reismann, Aktive Kohle, Stuttgart 1937 S. 81.

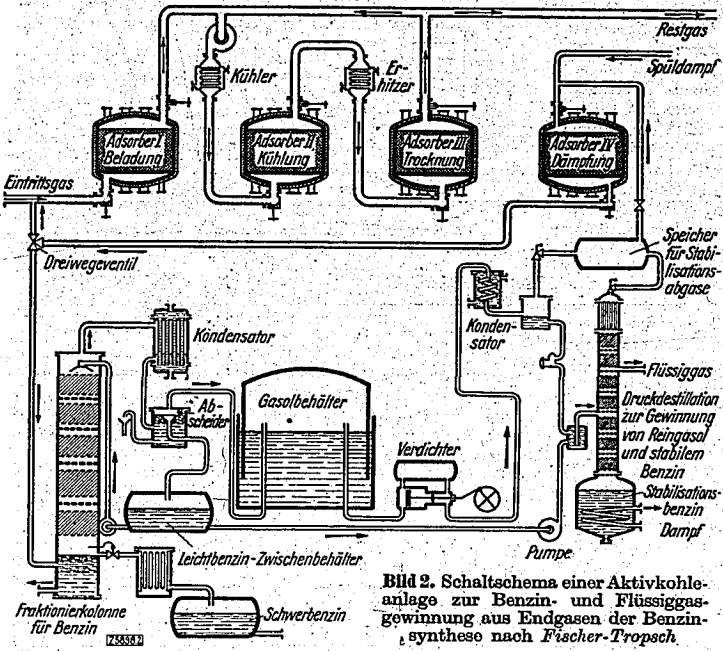


Bild 2. Schaltschema einer Aktivkohleanlage zur Benzin- und Flüssiggasgewinnung aus Endgasen der Benzinsynthese nach Fischer-Tropsch.

Während des dargestellten Zeitpunktes sind Adsorber I, II und III hintereinander in den Gasweg eingeschaltet. Adsorber I wird mit Benzin und Gasol aus dem Eintrittsgas beladen, das benzinfreie Gas durchläuft ein Gebläse und einen Gaskühler und dient darauf zum Kühlen des Adsorbers II, und nach Erwärmung in einem dampfheizten Gaserhitzer zum Trocknen des Adsorbers III. Das Restgas kehrt zum Teil zum Gebläse zurück, um den Kühl- und Trockengasstrom zu vergrößern. Der Adsorber IV wird ausgedämpt. Nach Rückführung der dabei anfänglich freiverdenden Armgase zum Eintrittsgas wird mit Beginn des Gasolaustritts das Dreiwegventil umgeschaltet auf den Kondensationsteil der Anlage, hinter dem die Gasolmenge im Gasbehälter aufgefangen werden. Die austretenden Benzindämpfe werden unter Zwischenschaltung der Fraktionierkolonne kondensiert. Die höher siedenden Teile (Schwerbenzin) werden am Fuß der Kolonne abgezogen, die leichten Anteile (Leichtbenzin) werden in dem Kondensator hinter der Fraktionierkolonne verflüssigt und gelangen über den Abscheider für Wasserdampfkondensat zum Leichtbenzin-Zwischenbehälter, aus dem ein Teil als Rückfluß auf die Kolonne zurückgepumpt wird. Das Gasol wird vom Gasolbehälter kommend verdichtet und verflüssigt und gelangt gemeinsam mit dem Leichtbenzin in die Druckdestillationsäule, von deren Fuß das Benzin nach Auskochen in stabilem, gasfreiem Zustand abgezogen wird, während das Gasol am oberen Teil der Kolonne gasförmig austritt und durch Kühlung verflüssigt wird. Die am Kopf der Druckdestillationsäule austretenden Armgase werden unter Druck gespeichert und zwecks Wiedergewinnung der darin enthaltenen Gasolbestandteile periodisch auf einen zur Ausdämpfung kommenden, beladenen Adsorber abgelassen.

**Arbeitsverfahren der Gasolgewinnung**

In dem in Bild 2 dargestellten Gesamtschema einer Anlage zur Benzin- und Gasolgewinnung sind drei Adsorber nach der letztgenannten Reihenschaltung mit zusätzlichem Gaskreislauf angeordnet. Der vierte Adsorber steht gleichzeitig in der Ausdämpfung. Er ist während dieses Arbeitsganges zur Zerlegung des freigemachten Gases über ein Dreiwegventil zunächst mit der Eintrittsgasleitung verbunden, bis die Inertgase ausgedämpt sind, und wird dann über den Kondensationsteil der Anlage mit dem zur Gasolaufnahme bestimmten Gasbehälter verbunden.

Für die Adsorption der Gasole ist eine möglichst gute Trocknung der Kohle anzustreben. Dagegen werden an die Kühlung der Kohle keine besonders hohen Ansprüche gestellt, bei Temperaturen von 50 bis 60° in der Kohle erfolgt bereits die Adsorption der Gasole in befriedigender Weise. Wegen dieser geringen Temperaturempfindlichkeit

der Gasolaufnahme ist es bei den zur Rede stehenden armen Gasen nicht erforderlich, die Adsorptionswärme durch Innenkühlung während der Adsorption zu entfernen.

Die einzelnen Adsorber erreichen heute Durchmesser von 5 m, und enthalten bei Schütthöhen von 2 m rd. 15 t Aktivkohle. Bis zu 20 solcher Adsorber werden auf den Synthesewerken zu einer Anlage zusammengefaßt.

Bild 3 zeigt eine solche Großanlage. Die Adsorber sind nebeneinander aufgestellt, darunter erkennt man die zahlreichen Absperrventile für die Zu- und Ableitungen eines jeden Adsorbers. Neben der Anlage steht die Kühlgruppe für die Kondensation des Benzins und Wasserdampfs und der Gasbehälter für die Gasolmenge. Zwecks Raumersparnis können die Adsorber auch zu hohen Türmen übereinander aufgebaut werden, an denen die Gasleitungen außen entlang geführt werden.

Der periodische Betrieb einer Aktivkohleanlage, bei dem an jedem einzelnen Adsorber etwa acht Ventile von 400 bis 1000 mm Dmr. in den zugehörigen Gasleitungen in genauer Schaltfolge betätigt werden müssen, ist nur mit Hilfe einer Automatik zu bewältigen. Bei der Entwicklung der Automatik für diese Anlagen standen folgende Gesichtspunkte im Vordergrund:

1. Explosionssicherer Aufbau, besonders der elektrischen Einrichtungen.
2. Einfache Eingriffsmöglichkeit von Hand an jeder Stelle der Anlage, namentlich zur Veränderung der Schaltzeiten.
3. Zusammenfassung aller Bedienungs- und Kontrollrichtungen an einem Beobachtungsstand in einem besonderen Raum.
4. Sicherheitsverriegelungen der Ventile an jedem einzelnen Adsorber und der Adsorber untereinander zur Vermeidung gefahrbringender Schaltungen.

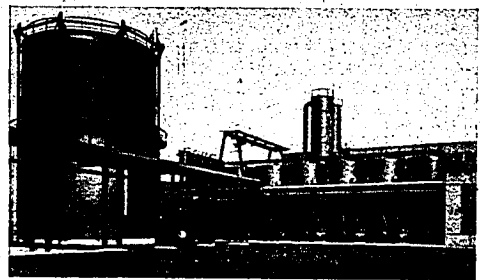


Bild 3. Ansicht einer Aktivkohleanlage zur Gewinnung von Benzin und Flüssiggas auf einem Synthesewerk

Diese Aufgaben sind heute so zuverlässig gelöst, daß ein Eingreifen durch das Bedienungspersonal praktisch fortfällt.

**Besonderheiten bei den einzelnen Ausgangsgasen Gasolgewinnung aus Kokereigas**

Aus dem Kokereigas können die Gasol-Kohlenwasserstoffe trotz ihrer geringen Konzentration weitgehend mittels Aktivkohle abgeschieden werden, besonders nach Verdichtung des Gases auf mehrere Atmosphären, wie es für Fernleitungszwecke erforderlich ist.

Auf einer Ruhrkokerei ist während der letzten Jahre eine Gasolgewinnungsanlage in Betrieb gewesen, die mit einem Tagesdurchsatz von 350 000 m<sup>3</sup> hinter einer Schwefelwasserstoffreinigung und Benzolwäsche in die Hochdruckleitung geschaltet ist. Das vom Verdichter kommende, etwa 100° heiße Gas von 3 bis 6 atü wird in zwei hintereinandergeschalteten Kühlern auf Normaltemperatur abgekühlt, wobei ein Teil des Naphthalins sich abscheidet. Durch regelmäßige Wechselschaltung der Kühler wird das abgeschiedene Naphthalin abgeschmolzen und aus den Kühlern unten abgezogen. Das Gas durchströmt dann die Adsorber und einen Nachkühler, bevor es in das Fernleitungsnetz abgegeben wird. Man belädt die Köhle so lange, bis ein bestimmter, geringer Propylendurchbruch erreicht ist. Bei der nach Entspannung eines beladenen Adsorbers einsetzenden Ausdampfung wird zunächst ein kohlenstoffreiches Gas ausgetrieben, dann ein hochprozentiges Propylengas, das einem Gasbehälter zugeführt wird und annähernd folgende Zusammensetzung hat:

CO <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	H <sub>2</sub>	CO	CH <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	N <sub>2</sub>
7%	35%	15%	10%	2%	7%	7%	13%	4%

Nach Austritt der Gasolgas folgen beim Ausdampfen die kondensierbaren Kohlenwasserstoffe, die hauptsächlich aus dem Restbenzol und Restnaphthalin des Kokereigas bestehen und die im Kondensator niedergeschlagen und abgeschieden werden. Das Gasolgas wird in einer Wasserwäsche von sauren Bestandteilen gereinigt, und in einem zweistufigen Verdichter auf etwa 30 atü verdichtet und verflüssigt. Das nach der zweiten Stufe anfallende flüssige Produkt wird über einen Lagerbehälter in Stahlflaschen abgefüllt und als Treibstoff unter dem Namen „Ruhrgasol“ abgesetzt. Die in der Anlage zusätzlich erzielte Naphthalinentfernung aus dem Gas macht die sonst für diese Aufgabe erforderliche Sonder-einrichtung überflüssig. Daneben können die zuverlässige Abscheidung aller bei der Ölwäsche durchbrechenden Restbenzolen und die intensive Säuberung des Gases von anderen Verunreinigungen, wie Stickoxyd, Harzbildnern, Ammoniak, als zusätzliche Aktivposten im Rahmen des Betriebes einer Großkokerei gewertet werden.

Bei der Gasolgewinnung aus Kokereigas ist der Kohleverbrauch bedeutend größer als bei der Gewinnung aus Synthesegasen. Neben dem mechanischen Verschleiß kommt bei diesen Gasen eine wechselnd starke Verschmutzung der Köhle durch Harzablagerungen hinzu. Ausbeuten von 100 kg Benzol und Gasol je 1 kg Kohle sind schon als sehr gut zu bezeichnen, doch bleibt auch bei diesen Kohleersatzkosten die Wirtschaftlichkeit noch gewahrt.

**Gasol- und Benzinabscheidung bei der Fischer-Tropsch-Synthese**

Das größte Anwendungsgebiet hat das Adsorptionsverfahren für die Gasol- und Benzinabscheidung aus Syntheseendgasen der Fischer-Tropsch-Synthese gefunden. Bei alleiniger Herausnahme der Benzinanteile — einschließlich des Pentans — aus den Endgasen ist eine mittlere Beladung der Köhle von etwa 20 Gew.-% erreichbar. Da für eine gute Gasolabschneide die Beladung der Köhle mit Gasol bei mittlerem Kohlealter nur rd. 2 Gew.-% erreichen darf, und weil im Synthese-Endgas 2 Gew.-%

Gasol auf 5 Gew.-Teile Benzin kommen, sinkt bei gleichzeitiger Herausnahme des Gasols die zulässige Benzinbeladung auf rd. 5 Gew.-%. Beim Ausdampfen der Köhle wird unter sorgfältiger Führung des Schnittes, der die zuerst kommenden Fremdgasbestandteile abtrennt, ein Rohgasolgas gewonnen, das ungefähr folgende Zusammensetzung aufweist:

CO <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	CO	H <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>
10%	4%	4%	1%	4%	10%	35%	12%	20%	

Nach beendeter Gasolabschneidung wird die Kondensation der anschließend austretenden Benzin- und Wasserdämpfe häufig unter Zwischenschaltung einer Fraktionierkolonne vorgenommen. Im Schema der Gesamtanlage auf Bild 2 ist die Schaltweise einer solchen Kolonne im Kondensationsteil zu erkennen, bei der unter Ausnützung der Eigenwärme der Dämpfe eine Aufarbeitung des Benzins in zwei Fraktionen erreicht wird. Die Schwerbenzinanteile werden am Fuß der Kolonne abgezogen, während als Kopfprodukt die leichten Anteile übergehen. Trotz der stoßweisen Belastung der Kolonne ist eine scharfe Trennung in zwei Fraktionen, deren Siedelage weitgehend veränderlich gesteuert werden kann, möglich. Der zusätzliche Aufwand für eine spätere Redestillation des Primärbenzins wird auf diese Weise eingespart.

Der Aktivkohlebetrieb läuft in allen Fällen darauf hinaus, daß einerseits die höheren Kohlenwasserstoffe flüssig abgeschieden werden und andererseits ein Gasgemisch abgetrennt wird, in welchem die Gasole stark konzentriert enthalten sind. Außerdem enthält dieses Gasolgemisch noch Benzindämpfe, während in den flüssigen Produkten noch Gasolbestandteile gelöst sind. Die Aufarbeitung beider Rohprodukte zu benzinfreiem Flüssiggas und zu stabilem Benzin geschieht in üblicher Weise mittels Verdichtung und Druckdestillation in einer Stabilisationsanlage<sup>3)</sup>. Um bei den gasolarmen Gasen eine möglichst weitgehende Flüssiggasausbeute zu erzielen, hat sich eine besonders enge Zusammenarbeit von Aktivkohle- und Stabilisationsanlage entwickelt, so daß beide Anlagen heute auf den Synthesewerken als eine Betriebseinheit aufzufassen sind. Die im Rohgasol noch enthaltenen Fremdgase führen als Abgas der Stabilisationsanlage einen Teil des Gasols, namentlich der C<sub>3</sub>-Kohlenwasserstoffe mit, die so der Verflüssigung entgehen.

Diese Abgase werden der Aktivkohle zur Wieder-gewinnung der Gasolbestandteile nochmals zugeführt. Das kann durch Zumischen dieser Abgase zu den frischen Gasen vor der Aktivkohle geschehen. Wirkungsvoller ist die Arbeitsweise, bei der die Abgase nach Austritt aus der Stabilisation nicht stetig entspannt, sondern unter Druck gespeichert werden, um periodisch einem Aktivkohleadsorber nach Beendigung der normalen Beladung vor der Ausdampfung für sich allein zugeführt zu werden<sup>4)</sup>. Dabei werden die Gasolanteile aus den Abgasen infolge ihrer hohen Konzentration auf der Köhle, die in den oberen Schichten nur mit Gasol von niedrigerem Teildruck aus den Frischgasen beladen und gesättigt ist, zusätzlich adsorbiert.

Im Bild 2 ist die Stabilisation nach einer der Lurgi, Gesellschaft für Wärmetechnik, geschützten Anordnung dargestellt. Bei dieser wird der Gehalt der Stabilisationsabgase an Gasol von vornherein dadurch stark vermindert, daß das Rohgasol durch Verdichtung auf besonders hohen Druck einer Vorverflüssigung unterworfen wird und dann der verflüssigte Teil auf etwa 20 at entspannt wird. Die bei der Entspannung wieder verdampfenden Bestandteile werden noch einmal im Kreislauf durch den Verdichtungs-teil der Anlage geführt. Auf diese Weise wird erreicht, daß der größte Teil der unverflüssigt bleibenden Fremdgase infolge des hohen Druckes besonders gasolarm ist und abgeblasen werden kann, und daß durch die Kreislauf-

<sup>3)</sup> W. Grimme, Angew. Chemie Bd. 51 (1938) S. 271.  
<sup>4)</sup> DRP. 677 805.

führung nennenswerte Verluste an Propan und Butan vermieden werden. Nach dieser Vorbehandlung wird das verflüssigte Rohgasol zusammen mit der instabilen Leichtbenzinfraction der Druckdestillationssäule zugeführt und rektifiziert. Das Abgas vom Kopf der Säule, dessen Anfall bei dieser Schaltweise besonders klein ist, kann wie oben beschrieben vor die Aktivkohle zurückgeführt werden.

Eine besondere Schwierigkeit bei der Reingewinnung des Flüssiggases aus dem Gasvorkommen der *Fischer-Tropsch*-Synthese liegt darin, daß infolge des Kohlenäuregehaltes in allen diesen Gasen auch im angereicherten Gasgemisch im Gegensatz zu anderen Flüssiggasvorkommen aus Hydrierung oder Spaltung mit der Anwesenheit von  $\text{CO}_2$  zu rechnen ist, die bei der Verflüssigung sich in großem Maße im Flüssiggas lösen kann.

Die Entfernung der Kohlensäure kann durch eine Druckwäsche des verflüssigten Gasols mit Wasser im Gegenstrom erreicht werden. Sehr wirkungsvoll dient der gleichen Aufgabe eine Arbeitsweise, nach der das Flüssiggas nicht vom Kopf der Stabilisationskolonne, sondern über eine an die Hauptkolonne angeschlossene Seitenkolonne abgezogen wird, während das am Kopf der Hauptkolonne abgehende  $\text{CO}_2$ -haltige Gas für sich gekühlt wird und die dabei verflüssigten Gasolanteile als Rückfluß zurückgeführt werden.

Die enge Koppelung von Aktivkohle- und Stabilisationsanlage in dem Sinne, daß die Aktivkohle infolge ihrer selektiven Aufnahmefähigkeit für Kohlenwasserstoffe von vornherein das Gasol neben Benzin in hochkonzentrierter Form zur Verfügung stellt und ferner die Abgabe der Stabilisation nochmals aufarbeitet, hat es ermöglicht, aus den besprochenen armen Gasvorkommen neben vollständiger Benzingewinnung auch die Abscheidung des Gasols unter Wahrung der Wirtschaftlichkeit bis auf 80 bis 95 % im Dauerbetrieb zu steigern, so daß in  $1 \text{ m}^3$  Gas nicht mehr als etwa 3 g Gasol bleiben.

Für solche erstaunlich gute Leistung gilt neben allen apparativen Fortschritten als weitere Voraussetzung, daß die zur Verwendung kommende Aktivkohle von besonderer Qualität ist. Die zur gleichzeitigen Benzin- und Gasolabscheidung bestimmten Kohlen müssen ein hohes Adsorptionsvermögen und große Kornfestigkeit aufweisen. Unter günstigen Umständen können mit 1 kg Aktivkohle mehr als 1000 kg Benzin und Flüssiggas aus den Synthese-Endgasen gewonnen werden. Die Beanspruchung, die die Kohle dabei erleidet, ist viel bedeutender als bei der Wiedergewinnung von Lösungsmitteln oder Benzin allein, weil wegen der niedrigeren Beladungshöhe beim Gasolbetrieb für gleiche Produktionsmengen vergleichsweise viel häufiger Ausdämpfungen erforderlich sind.

Die Gasolgewinnung aus Abgasen der Öl-Krackanlagen erfolgt auf den Benzin-Synthese-Werken grundsätzlich in gleicher Weise wie die geschilderte Aufarbeitung der aus der Aktivkohle gewonnenen primären Gasolgase. Bei gemeinsamer Verarbeitung der Crackgase mit den primären Gasolgasen der *Fischer*-Synthese wurde durch die Rückführung der Stabilisationsgase bisher keine Verschlechterung der Kohleverbrauchszahl festgestellt.

Gasol- und Benzingewinnung aus Schwelgasen

Die Benzin- und Gasolgewinnung aus Schwelgasen steht noch in der großtechnischen Entwicklung. Der Verbrauch an Kohle ist nach halbtechnischen Versuchen

günstiger als bei der Kokereigasverarbeitung. Voraussetzung für eine brauchbare Lebensdauer ist auch hier wie in allen anderen Fällen die möglichst weitgehende Reinheit von Schwefelwasserstoff.

### Zusammenfassung

Bei allen Verfahren auf Kohlebasis, die zur Gewinnung flüssiger Kohlenwasserstoffe dienen, werden auch Gasol-Kohlenwasserstoffe erzeugt. Neben der Kohlehydrierung zählen zu diesen Verfahren die Synthese nach *Fischer-Tropsch*, die Schwelung und die Verkokung. Die — zum Teil ungesättigten — Gasol-Kohlenwasserstoffe treten bei den letztgenannten Prozessen in den drucklos anfallenden Gasen in starken Verdünnungen auf, die Gehalten von 10 bis  $100 \text{ g/m}^3$  entsprechen.

Bei derart geringen Konzentrationen der leichtesten Kohlenwasserstoffe hat sich für ihre weitgehende, wirtschaftliche Abscheidung als selbständige Aufgabe die Adsorptionstechnik unter Verwendung von Aktivkohle besonders bewährt wegen der bevorzugten Aufnahmefähigkeit der Aktivkohle für Kohlenwasserstoffe und dank der Tatsache, daß beim Abtrieb der beladenen Kohle die zusätzlich aufgenommenen Fremdgase vor den Kohlenwasserstoffen in bestimmter Reihenfolge austreten und abgetrennt werden können.

Die bekannten Arbeitsschritte einer Aktivkohle-Anlage — Beladen, Dämpfen, Trocknen und Kühlen — müssen bei der geringen Beladungshöhe, die für die Adsorption der leichtesten Kohlenwasserstoffe einzuhalten ist, in rascher Reihenfolge verlaufen. Dadurch ergeben sich für die Schaltweise der Anlage besondere Ansprüche, die durch eine besonders entwickelte automatische Betätigung aller Schaltvorgänge bewältigt werden.

Derartige Anlagen zur Gasolgewinnung sind bisher für die Verarbeitung von Kokereigas und besonders im Rahmen der Synthesewerke nach *Fischer-Tropsch* gebaut worden. Bei Verarbeitung von Kokereigas erfüllt eine solche Anlage gleichzeitig die weiteren, namentlich für den Ferngasbetrieb wertvollen Aufgaben, Naphthalin, Restbenzol und harzbildende Verunreinigungen zu entfernen.

Die Anlagen auf den Synthesewerken dienen zur gleichzeitigen Abscheidung der Gasole und der leichten Benzindämpfe aus den Synthese-Endgasen. Beim Ausdämpfen läßt sich das anfallende Benzin in zwei Fraktionen trennen, so daß ein weiterer Destillationsgang erspart wird.

Das beim Ausdämpfen der Kohle gewonnene Gasolgemisch und das instabile Rohbenzin werden gemeinsam in einer Stabilisationsanlage zur Flüssiggas- und zu stabilem Benzin verarbeitet.

Die Aktivkohle wird in besonders enger Schaltweise mit der Stabilisationsanlage verbunden, um die in den Restgasen der Stabilisation unverflüssigt gebliebenen Gasolanteile gering zu halten und vollständig wiedergzugewinnen.

Unabhängig von der ursprünglichen Konzentration der Gasolvorkommen kann in den heute in Betrieb stehenden Großanlagen neben Gewinnung der Benzinkohlenwasserstoffe der Gasolgehalt bis auf einen Rest von etwa  $3 \text{ g/m}^3$  abgeschieden werden; das bedeutet eine Ausbeute an reinen Flüssiggasen von 90 % und mehr.

Voraussetzung für solche Ausbeute ist neben den geschilderten apparativen Einrichtungen die Anwendung einer geeigneten Kohle, die bezüglich Aktivität und mechanischer Kornfestigkeit hohe Ansprüche erfüllen muß.

[Bh 5898]