

19



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



11 Veröffentlichungsnummer: **0 492 269 A1**

12

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

21 Anmeldenummer: **91121188.6**

51 Int. Cl.⁵: **C10L 3/02**

22 Anmeldetag: **10.12.91**

30 Priorität: **21.12.90 DE 4041306**

71 Anmelder: **Linde Aktiengesellschaft
Abraham-Lincoln-Strasse 21
W-6200 Wiesbaden(DE)**

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:
01.07.92 Patentblatt 92/27

72 Erfinder: **Meinass, Helmut, Dipl.-Ing.
Dompfaffenweg 12i
W-8192 Geretsried(DE)**

84 Benannte Vertragsstaaten:
AT CH DE ES FR IT LI NL

74 Vertreter: **Schaefer, Gerhard, Dr.
Linde Aktiengesellschaft Zentrale
Patentabteilung
W-8023 Höllriegelskreuth(DE)**

54 **Acetylenhaltiges 4-Komponenten-Brenngasgemisch mit Eignung zur Lagerung und zum Transport in verflüssigtem Zustand.**

57 Die Erfindung zielt auf eine als Flüssiggas sicher handhabbare, acetylenhaltige Mehrkomponenten-Brenngas-mischung mit möglichst weit in Richtung Acetylen gehenden Eigenschaften ab. Erfindungsgemäß besteht diese in einer Mischung, die in der Flüssigphase zumindest bei der Abspeicherung
22 bis 32 Mol% Acetylen,
1 bis 4 Mol% eines C₃-Kohlenwasserstoffs,
10 bis 20 Mol% Ethan und im Verbleibenden Ethylen, also
ca. 67 bis 44 Mol% Ethylen enthält.

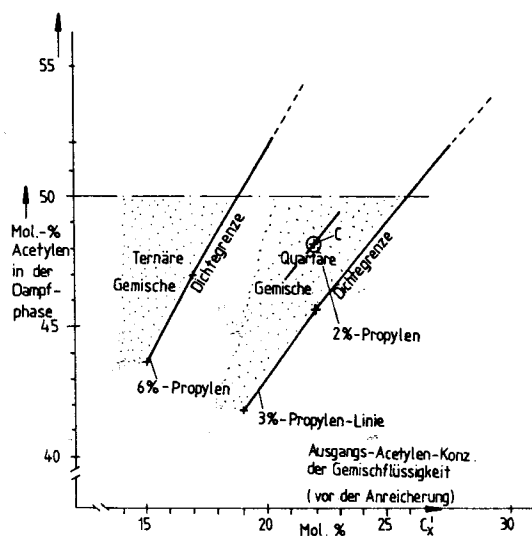


Fig. 2

EP 0 492 269 A1

Die Erfindung betrifft eine Mehrkomponenten-Brenngasmischung mit einem Hauptanteil Acetylen sowie einem Hauptanteil Ethylen, wobei die Mischung in tiefkalter, verflüssigter Form handhabbar ist.

Acetylen ist auf seine Anwendungseigenschaften bezogen ein überaus vorteilhaftes Brenngas, das anderen Brenngasen wie Methan, Propan hinsichtlich von Eigenschaften wie Flammentemperatur, Primärflammenleistung und Zündgeschwindigkeit deutlich überlegen ist. Es besitzt jedoch, basierend auf seinem molekularen Aufbau und dadurch bedingtem Energieinhalt Charakteristika, die seine Speicherung, seinen Transport und die verbraucherversorgung schlechthin mit speziellen Anforderungen beaufschlagen. Acetylen ist nämlich ein Brenngas mit positiver Bildungsenthalpie, und es kann deshalb unter bestimmten Bedingungen ohne zusätzliche Energie und ohne Sauerstoff nur durch eine Zündenergie verursacht zu einem fortlaufenden Zerfall kommen. Aus diesem Grund darf Acetylen auch nicht einfach in "normalen" Gasflaschen mit größeren Drücken gespeichert werden, da dabei sicherheitstechnisch untolerierbare Bedingungen entstehen. Das Speicherproblem bei Acetylen wird bislang dadurch überwunden, daß man dieses Brenngas in einem Lösungsmittel gelöst und unter vergleichsweise niedrigem Druck (< ca.25 bar) in Speicherbehältern aufbewahrt, wobei besagte Lösung darüber hinaus noch in einer zementartigen, den Speicherbehälter vollständig ausfüllenden, porösen Masse verteilt ist. Diese besondere Art der Gasspeicherung bringt allerdings ein vergleichsweise schlechtes Verhältnis von enthaltener Gasmenge zu transportiertem Gewicht mit sich. Deshalb sind bereits auch eine Mehrzahl von Vorschlägen bekannt, die auf diesen Umstand eingehen und versuchen, diese Situation zu verbessern.

Eine altbekannte Lösungsidee für diese Problemstellung besteht darin, Acetylen in Reinform oder unter Zumischung eines weiteren Gases gegebenenfalls unter Druck unter den Siedepunkt abzukühlen, und es als verflüssigtes Gas zur Verfügung zu stellen (siehe dazu DE-PS 71 45 52 v.1939). Da bei reinem Acetylen und bei Mischungen mit hohem Acetylenanteil hierbei trotzdem Sicherheitsprobleme auftreten - vor allem weil über derartigen Brenngasflüssigkeiten Gasvolumina mit extrem hohen Acetylenanteilen entstehen - ist diese Lösung unbefriedigend und man kommt so schließlich auf Gasmischungen, die einen Kompromiß zwischen sicherheitstechnischen und anwendungstechnischen Anforderungen bilden. Hinsichtlich der Bedürfnisse von der Anwendungsseite wird dabei im allgemeinen ein möglichst acetylenähnliches Brenngas angestrebt, also ein Brenngas

- mit möglichst hoher Flammentemperatur und Primärflammenleistung sowie guter Zündgeschwindigkeit,
- mit einer Dichte, die wie beim Acetylen unterhalb der von Luft liegt,
- mit über die Entleerungszeit der zugehörigen Speicherbehälter hinweg konstanten Eigenschaften sowie
- mit Sicherheitseigenschaften, die den Anforderungen in allen möglichen Betriebssituationen gerecht werden.

Ausgehend von diesen und ähnlichen Vorgaben wurden nun bereits als Flüssiggas handhabbare Brenngasgemische vorgeschlagen, die eine weitgehend sichere Handhabung ergeben und dabei annehmbare Brenngaseigenschaften aufweisen. Dazu gehören insbesondere Dreistoffgemische aus Acetylen, Ethylen und Propan oder Propylen (Propan oder Propylen sind sogen. C₃-Kohlenwasserstoffe). Diese bekannten Dreistoffgemische lassen sich in 2 Gruppen einteilen, wobei bei der einen Mischungsgruppe neben dem wichtigen Acetylenanteil (Anteile von 15 bis 50 Vol% sind genannt) hohe Ethylenanteile und bei der anderen hohe Propan- oder Propylenanteile als zweiter wesentlicher Mischungsanteil vorgeschlagen sind. Den dritten Mischungsanteil bildet in jeder Gruppe das jeweils noch nicht genannte Gas, also einerseits der C₃-Kohlenwasserstoff und andererseits das Ethylen (siehe dazu die EP-PS 0 060 769 sowie Chemical Abstracts, 84 (1976) 26, Zusammenfassung 18 23 65 n).

Bei diesen Gemischen besitzen diejenigen, die relativ hohe Anteile Propan oder Propylen und auch relativ hohe Anteile Acetylen aufweisen (Gemische gemäß dem Chemic.Abstract) den Nachteil, daß sie schwerer als Luft sind und sich somit für bestimmte Anwendungsfälle im Gegensatz zu reinem Acetylen nicht eignen, z.B. für den Einsätzen in Kellerräumen, bei unterirdischen Einsätzen und beim Schiffsbau. Andererseits erweisen sich die Gemische gemäß der besagten EP-PS mit hohem Ethylenanteil (ca. 70 Vol%), etwa 15 bis 25 Vol% Acetylen sowie ca.10 Vol% eines C₃-Kohlenwasserstoff, als Brenngase, die zwar wenigstens zum Teil leichter als Luft sind, deren sicherheitstechnische Verhalten jedoch in bestimmten Betriebszuständen - abhängig von der Mischungszusammensetzung - kritisch ist (wie weiter unten im einzelnen gezeigt wird) und deren Leistungsvermögen im Vergleich zum reinem Acetylen doch Wünsche offen läßt.

Aus dieser Problematik ergibt sich nun die Aufgabenstellung zu vorliegenden Erfindung, nämlich eine als Flüssiggas handhabbare Brenngasmischung zu schaffen, die möglichst gute und weitgehend in Richtung von reinem Acetylen gehende Flammen- eigenschaften liefert, die gasförmig eine geringere Dichte als Luft aufweist und die trotzdem in jeder Betriebs- situation hohen sicherheitstechnischen Anforderungen gerecht

wird.

Diese Aufgabe wird mit einem Brenngasgemisch gelöst, das in der Flüssigphase
22 bis 32 Mol% Acetylen,

1 bis 4 Mol% eines C₃-Kohlenwasserstoffs,

5 10 bis 20 Mol% Ethan und den Rest Ethylen,

also etwa 67 bis 44 Mol% Ethylen enthält, wobei zu höheren Acetylenwerten hin in der Tendenz auch höhere Anteile C₃-Kohlenwasserstoff und Ethan vorteilhafter sind.

Mit dieser spezifischen Mischung von 4 "Einzel"-Brenngasen ist ein Brenngas gegeben, das bei gutem Leistungsvermögen und geringerer Dichte als Luft gleichzeitig ein hohes Maß an Sicherheit aufweist. Ein wesentlicher Sicherheitsaspekt besteht darin, daß sich bei den erfindungsgemäßen Brenngasmischungen der Acetylenanteil auch in dem über der abgespeicherten Flüssiggasmenge vorhandenen Gasvolumen auch bei Entnahme von Brenngas aus der Gasphase nicht über kritische Werte erhöht. In der Betriebssituation der gasförmigen Entnahme, die ja nicht nur durch standardmäßige Gasentnahme entstehen kann sondern auch durch das normale Abblasen eines Flüssiggasspeichers bei Überschreiten eines oberen Grenzdrucks, ergibt sich nämlich das bei Flüssigkeitsmischungen allgemein bekannte Entmischungsproblem, d.h. daß die leichter flüchtigen Bestandteile aus der Flüssigkeit überproportional abgeführt werden während sich die weniger flüchtigen Bestandteile in der Flüssigkeit anreichern und so mit zunehmender Entleerung eine nicht unerhebliche Anteilsverschiebung entsteht.

Bei den bekannten Dreistoffgemischen aus Ethylen, Acetylen und Propylen bedeutet dies, daß im Gas über der Flüssigkeit Ethylen wegen der größten Flüchtigkeit überproportional enthalten ist. Dies gilt vor allem zu Beginn der Entleerung eines neu gefüllten Flüssiggasbehälters. Mit zunehmender Entleerung nimmt jedoch der Ethylenanteil in der Flüssigkeit und im Gas überproportional ab, und der Einfluß der zweitflüchtigsten Komponente, nämlich des Acetylens, wird stärker, d.h. seine relativen Anteile erhöhen sich (gilt alles für die Entnahme von Gasphase). Dies führt dazu, daß bei weitgehender Entleerung sehr hohe Acetylenanteile vor allem in der Gasphase oberhalb der Flüssigphase möglich sind und somit die bekannten und eingangs geschilderten Sicherheitsanforderungen wie bei Reinacetylen relevant werden. Um dies zu vermeiden müssen also hohe Acetylenanteile - also jedenfalls Acetylenanteile die deutlich über dem 50%-Wert liegen - vermieden werden. Daraus ergibt sich eine stark einschränkende Bedingung für die in Rede stehenden Mehrkomponentenbrenngase.

Mit den erfindungsgemäßen Brenngasgemischen wird jedoch auch vor diesem Hintergrund ein gutes Ergebnis erzielt, da die vorgeschlagenen 4-Komponentenmischungen tatsächlich gerade den Acetylenanteil in der Gasphase in der geschilderten kritischen Betriebssituation (gasförmige Entnahme bis zu hohem Entleerungsgrad) vergleichsweise niedrig halten. Tiefergehend ist diese Eigenschaft des vorgeschlagenen Brenngases wohl darauf zurückzuführen, daß zum einen Ethan von der Flüchtigkeit sehr Nahe bei Acetylen liegt ist (fast gleich liegende Siedetemperaturen). Dies bewirkt - wegen des gleichartigen Flüchtigkeitsverhaltens - in allen Entleerungsphasen ein gleichbleibendes Verhältnis der beiden Bestandteile zueinander auf dem Niveau des Ausgangsverhältnisses, wobei dies vor allem auch für die Gasphase gilt. Darüber hinaus stellt zum anderen auch bei erfindungsgemäßen Brenngasen das Ethylen wiederum den flüchtigsten Anteil der Flüssigphase dar und vermindert sich somit im Entleerungsverlauf am stärksten, während der C₃-Kohlenwasserstoff gerade die entgegengesetzte Eigenschaft und das konträre Verhalten aufweist und so der Ethylenabnahme eine C₃-Zunahme entgegengesetzt ist. Die Folge davon ist eine weitreichende "Stabilisierung" des Acetylengehalts in der Flüssigphase sowie auch in der Gasphase über die gesamte Entleerung hinweg. Diese gilt auch und gerade beim ungünstigen Fall der gasförmigen Entnahme. Der Fall der Flüssigentnahme stellt demgegenüber ohnehin den unkritischeren und beim praktischen Einsatz vorzuziehenden Fall dar, da dabei die Gemischanteile keiner wesentlichen Änderung unterliegen. Insgesamt werden mit den erfindungsgemäßen 4-Komponentengemischen also Vorteile gegenüber den bekannten Gemischen vor allem im Sinne eines erhöhten Acetylenanteils bei gleicher Sicherheit erzielt.

Besonders vorteilhafte Brenngasgemische gemäß der Erfindung weisen dabei Zusammensetzungen mit 24 bis 28 Mol% Acetylen,
50 2 bis 3 Mol% C₃-Kohlenwasserstoff,
vorzugsweise Propylen,
13 bis 17 Mol% Ethan sowie den Rest
(etwa 61 bis 52 Mol%) Ethylen auf.

Brenngasgemische entsprechend diesen Zusammensetzungen besitzen die bereits geschilderten Eigenschaften wie gute Leistungsfähigkeit und hohe Sicherheit in besonders ausgewogener Weise. Dieser Aspekt sowie die erfindungsgemäßen Brenngasmischungen allgemein werden im folgenden anhand der Figuren 1 und 2 weiter erläutert;

Fig.1 zeigt die erfindungsgemäßen Gemische eingetragen in ein angepaßtes Dreistoffdiagramm

sowie einen Näherungsvergleich bekannter 3-Komponentengemische mit den erfindungsgemäßen 4-Komponentengemischen in diesem Dreistoffdiagramm;

Fig.2 zeigt ein Diagramm, in dem die Linien für den Acetylenanteil in der Gasphase bei 97%iger Entleerung eines Speicherbehälters gegen den Ausgangsacetylengehalt in der Flüssigkeit angegeben sind, wobei Drei- und Vierstoffgemische eingetragen sind sowie die Grenzlinie zu höheren Dichten als Luft hervorgehoben ist und wobei die Entleerung über die Entnahme von Gasphase erfolgt.

Im Dreistoffdiagramm (gleichschenkliges Dreieck, in dem jede Seite für die Auftragung eines Stoffs genutzt wird) der Figur 1 sind die erfindungsgemäß vorgeschlagenen Gasmischungen als umrahmtes Gebiet dargestellt. Dabei sind die Ethan- und Ethylenanteile zu einer Summe zusammengefaßt worden, um so überhaupt eine Darstellung der 4 Komponenten im Dreistoffdiagramm zu ermöglichen. Betrachtet man die Ethylen-Ethan-Skala als reine Ethylen-Skala, so können in dieses Diagramm zur Veranschaulichung die Dreistoffgemische gemäß der EP-PS 0 060 769 eingetragen werden (Fläche innerhalb der zusätzlich markierten Punkte). Es ist zu erkennen, daß die hier vorgeschlagenen Brenngasgemische im Vergleich zu diesen Dreistoffgemischen mit höheren Acetylenanteilen ausgestattet sind und somit bei den Flammeneigenschaften betonter die Eigenschaften von Acetylen aufweisen. Daneben sind bei den erfindungsgemäßen Gemischen nur sehr niedere Anteile an C3-Kohlenwasserstoff vorgesehen, die die Dichte des sich ergebenden Brenngases niedrig halten. Dabei wird jedoch trotzdem eine ausreichende Stabilisierungswirkung für das Gemisch erzielt.

Der aus sicherheitsgründen relevante Anteil an Acetylen in der Gasphase über der Flüssigkeit entwickelt sich bei gasförmiger Entnahme bei einem der Erfindung entsprechenden, flüssigen Ausgangsgemisch mit

22 Mol% Acetylen,
2 " Propylen,
15 " Ethan und
61 " Ethylen

gemäß der folgenden Tabelle, wobei die angegebenen Werte für den jeweiligen thermischem Gleichgewichtszustand bei 6 bar und -60 ° C gelten;

Entleerung in %	Acetylenanteil i.Gas in %
0	13.3 (12.2)
20	14.7
40	17.2
60	21.1 (21.2)
80	29.1 (31.8)
90	37.9 (45.4)
95	45.5 (52)
97	48.2 (55)

In Klammern sind dabei die Acetylenkonzentrationen für ein Dreistoffgemisch aus 22 % Acetylen, 6 % Propylen und 72% Ethylen

zum Vergleich angegeben. Man erkennt, daß der Acetylenanteil im Gas bei zunehmender Entleerung deutlich zunimmt. Dieser Effekt ist - wie aus der Tabelle geschlossen werden kann - bei den betrachteten Dreistoffgemischen deutlich ausgeprägter (Angaben in Klammern) als bei den betrachteten Vierstoffgemischen (Werte in der Tabelle sind berechnete Werte für den jeweiligen Entleerungszustand im thermischen Gleichgewicht). Aus Sicherheitsgründen sollte jedoch der Acetylenanteil in der Gasphase - wie oben erläutert - in allen Entleerungsstufen möglichst niedrig bleiben, um einen Acetylenzerfall auszuschließen. Hierbei wird mit dem erfindungsgemäßen Gemisch mit 48.2% Acetylenanteil im Gas bei 97%-iger ein Wert erreicht, dem deutlich unter der einen guten Sicherheitsstandard kennzeichnenden 50%-Marke liegt.

Ebengemachte Ausführungen sind teilweise auch Figur 2 entnehmbar, in der Acetylenkonzentrationen in

der Gasphase bei 97% Entleerung gegenüber Ausgangskonzentrationen von Acetylen in der Flüssigkeit aufgetragen sind (Entleerung durch Entnahme von Gas). Dabei sind neben den erfindungsgemäßen 4-Komponenten-Mischungen auch 3-Komponenten-Mischungen eingetragen, wobei jeweils jene Propylenanteils-Linie hervorgehoben ist, die die Grenze zu höheren Dichten als Luft darstellt. Die in obiger
 5 Tabelle zugrunde liegende Mischung von 22 ; 2 ; 15 ; 61 ist in diesem Diagramm als Punkt C enthalten. Es ist wiederum deutlich erkennbar, daß die Vergleichs-Dreistoffgemische bei gleicher Ausgangskonzentration von Acetylen in der Flüssigkeit deutlich höhere Acetylenanteile in der Gasphase in hohen Entleerungssta-
 10 dien ergeben. Dabei verschlechtert sich dieses Sicherheitskriterium mit höher werdenden Ausgangsanteilen an Acetylen, wobei aus sicherheitsgründen kein Gemisch toleriert werden kann, das weit über 50% liegende
 10 Anteile an Acetylen in der Gasphase ermöglicht. Aus Fig. 2 ergibt sich so, daß mit den erfindungsgemäßen Gemischen ein um etwa 1/3 höherer Acetylenanteil in der Ausgangsflüssigkeit vorgesehen werden kann, als dies bei bekannten Dreistoffgemischen möglich ist, und wobei trotzdem ein gleicher Sicherheitsstandard hinsichtlich des Anteils an Acetylen in der Gasphase erhalten bleibt (siehe z.B. 50%-Linie in Fig.2).

Ein erfindungsgemäßes Flüssiggas-Brenngas, das unter vielen Aspekten optimiert ist, besteht aus
 15 26 Mol% Acetylen,
 3 Mol% Propylen
 15 Mol% Ethan und
 56 Mol% Ethylen.

Dieses wird mit Vorteil bei Temperaturen zwischen -60 und -80 ° C und unter bei Drücken von 4 bis 6 bar
 20 gespeichert und so auch beim Verbraucher bereitgestellt. Zur Anwendung wird dieses Brenngas mit Vorteil im Flüssigzustand entnommen, über einen Verdampfer geschickt und dann der Verbrauchsstelle zugeführt.

Zusammenfassend kann festgehalten werden, daß die erfindungsgemäßen Brenngasgemische lei-
 stungsfähig sind, hohen Sicherheitsanforderungen genügen und als verflüssigte Gase im Rahmen der für
 Acetylen bekannten Einschränkungen gut handhabbar sind. Sie bieten somit die Möglichkeit einer sicheren
 25 und effizienten Brenngasversorgung auf Flüssiggasbasis mit Vorteilen wie großer Speicherkapazität bei vergleichsweise geringem Raumbedarf und geringem Gewicht.

Patentansprüche

- 30 **1.** Mehrkomponenten-Brenngasmischung mit einem Hauptanteil Acetylen sowie einem Hauptanteil Ethylen, wobei die Mischung in tiefkalter, verflüssigter Form handhabbar ist, dadurch gekennzeichnet, daß die Mischung in flüssiger Phase sich zumindest bei der Abspeicherung in einen zugehörigen Speicher-
 behälter aus
 22 bis 32 Mol% Acetylen,
 35 1 bis 4 Mol% eines C₃-Kohlenwasserstoffs,
 10 bis 20 Mol% Ethan und im Verbleibenden Ethylen, also
 ca. 67 bis 44 Mol% Ethylen, zusammensetzt.
- 2.** Mehrkomponenten-Brenngasmischung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie sich aus
 40 24 bis 28 Mol% Acetylen,
 2 bis 3 Mol% C₃-Kohlenwasserstoff,
 vorzugsweise Propylen oder Propan,
 13 bis 17 Mol% Ethan sowie im Verbleibenden
 zu etwa 61 bis 52 Mol% Ethylen zusammensetzt.
- 45 **3.** Speicherung der Brenngasmischungen nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Brenngasmischungen in flüssigem Zustand bei Temperaturen unter -50 ° C, vorzugsweise zwischen -60 und -80 ° C, bei Drücken zwischen 2.5 und 7 bar, vorzugsweise bei 4 bis 6 bar, aufbewahrt werden.

50

55

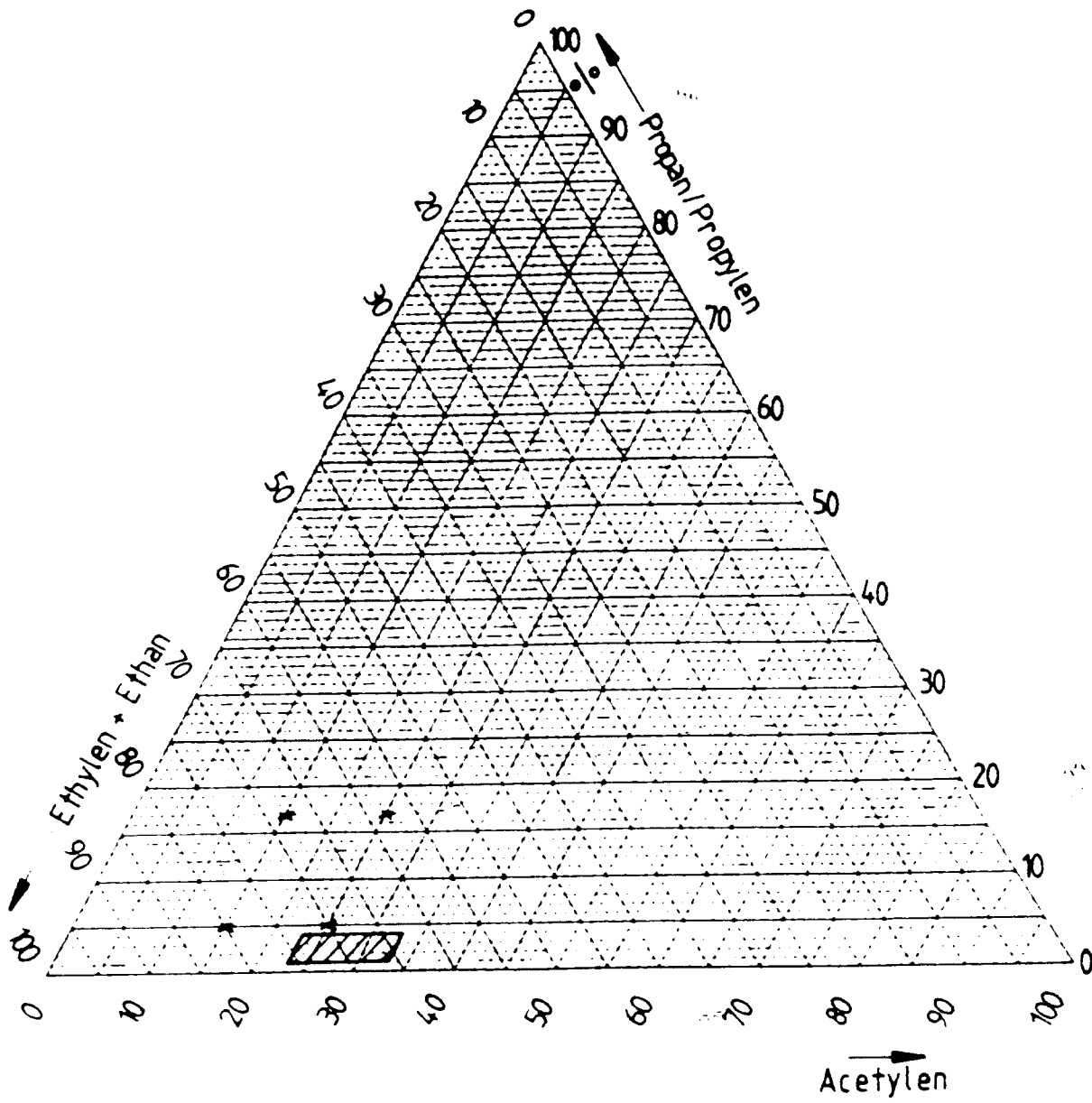


Fig.1

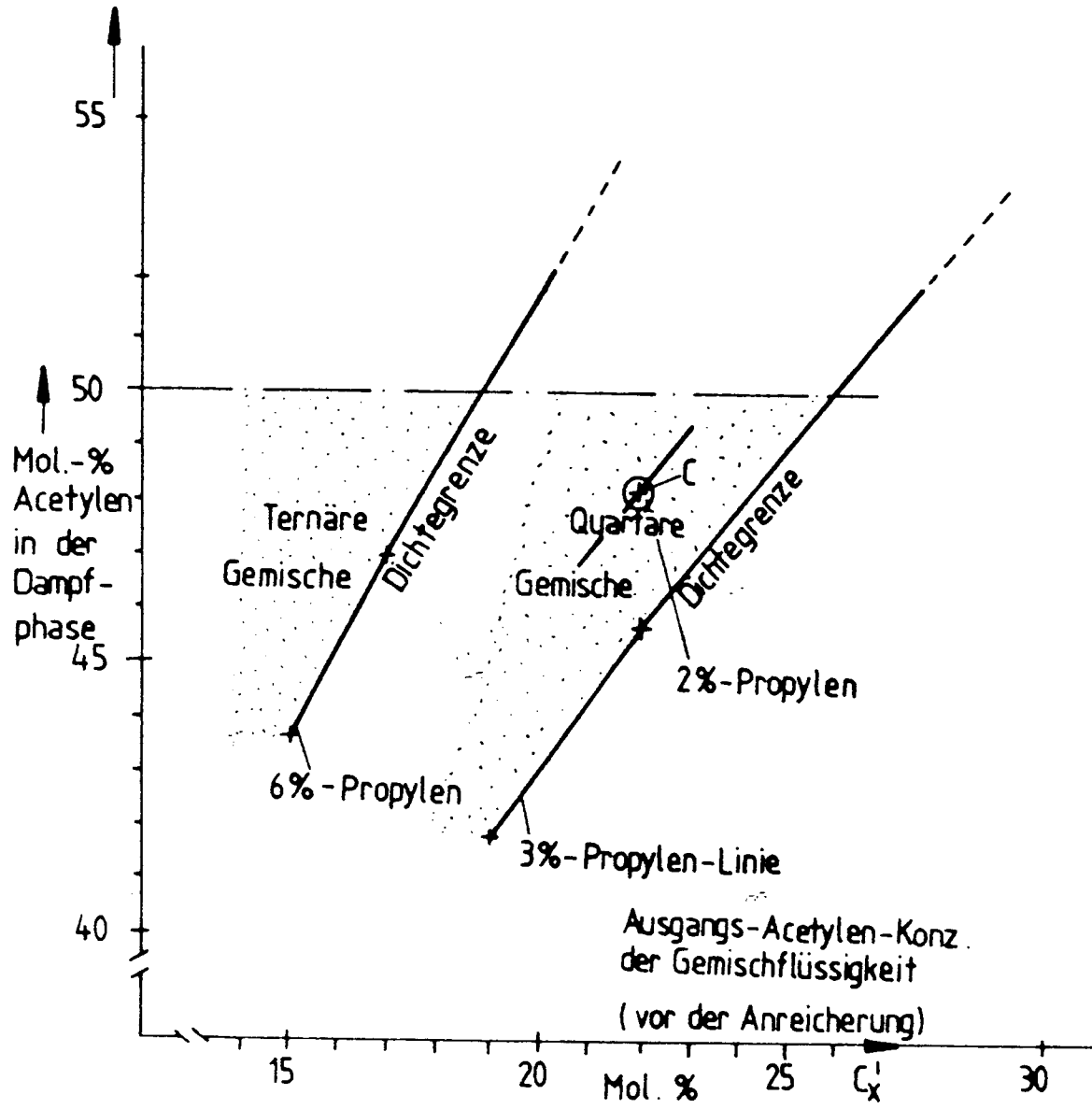


Fig. 2



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 91 12 1188

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kenzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.5)
A	EP-A-0 060 768 (L'AIR LIQUIDE) * Ansprüche 1,2,3,4,5,6 * ---	1,2	C10L3/02
A	EP-A-0 313 176 (UNION CARBIDE) * Ansprüche 1,2,4,7,8 * ---	1	
A	US-A-3 861 160 (TENNECO CHEMICALS) * Anspruch 1 * ---	1	
A	GB-A-1 303 378 (IWATANI) * Ansprüche 1,4,5,6,7,9 * -----	1	
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.5)
			C10L
Recherchenort	Abchlußdatum der Recherche	Prüfer	
DEN HAAG	23 MAERZ 1992	OE HERDT O, C. E.	
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE		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 andern Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur			

EPO FORM 1503 03.82 (P0403)