

DEUTSCHES REICH



AUSGEGEBEN AM  
1. SEPTEMBER 1942

REICHSPATENTAMT  
PATENTSCHRIFT

210

Nr 724518

KLASSE 26 d GRUPPE 13 20

A 92673 IVb/26 d



Dr. Karl Bratzler in Frankfurt, Main,



ist als Erfinder genannt worden.

Aktivkohle-Union Verwaltungs-Gesellschaft m. b. H. in Frankfurt, Main

Verfahren zur Gewinnung von Äthylen bzw. Äthan, gegebenenfalls neben anderen Kohlenwasserstoffen aus Gasen, die neben diesen Stoffen noch Kohlensäure enthalten

Patentiert im Deutschen Reich vom 5. Januar 1941 an

Patenterteilung bekanntgemacht am 16. Juli 1942

Es ist bekannt, daß man aus kohlenwasserstoffhaltigen Gasen die Kohlenwasserstoffe durch Adsorption an Aktivkohle oder Kiesegel und durch nachfolgende Desorption mittels Wasserdampfbehandlung oder indirekter Erhitzung wieder abtreiben kann. Hierbei fällt ein Gas bzw. ein Gasdampfgemisch an, das die adsorbierten Kohlenwasserstoffe in mehr oder minder starker Anreicherung enthält. Der Grad der Anreicherung ist abhängig von der Zusammensetzung des Ausgangsgases und von den Bedingungen, unter denen die Adsorption und Desorption durchgeführt werden, d. h. also vom Druck, von der Temperatur, der Gasgeschwindigkeit und anderen Faktoren während der Adsorption und Desorption. Diese Faktoren haben jedoch nicht nur bestimmenden Einfluß auf den Grad der Anreicherung der Wertstoffe im

Desorptionsgemisch, sondern es ist von ihnen auch die Beladungshöhe des Adsorptionsmittels mit Wertstoffen abhängig. Mit zunehmendem Druck, abnehmender Temperatur und zunehmender Wertstoffkonzentration im Ausgangsgas steigt erfahrungsgemäß die pro Einheit Adsorptionsmittel abscheidbare Wertstoffmenge. Dies hat zur Folge, daß die zur Desorption pro Mengeneinheit Wertstoff erforderliche Energie in gleicher Richtung abnimmt. Aus diesem Grunde führt man, wo dies möglich ist, die Adsorption unter höherem Druck durch. Die Anwendung höherer Drucke bietet aber natürlich nur dann einen Vorteil, wenn durch Druckerhöhung eine so erhebliche Beladungssteigerung zu erwarten ist, daß die für die Erzeugung des höheren Druckes erforderlichen Anlage- und Energiekosten gerechtfertigt sind.

Aus den vorstehend wiedergegebenen Gründen führt man die Adsorption von leichtflüchtigen Kohlenwasserstoffen, wie Äthan, Äthylen, Propan oder Propylen, vorteilhaft unter höherem Druck durch, da bei ihnen die Druckadsorption eine erhebliche Steigerung der Beladbarkeit regelmäßig zur Folge hat. In diesem Zusammenhang war es überraschend, feststellen zu müssen, daß bei Kohlenwasserstoffgasen mit hohem CO<sub>2</sub>-Gehalt, beispielsweise bei Abgasen der Fischer-Synthese mit einem CO<sub>2</sub>-Gehalt bis zu 20 Volumprozent, die Abscheidung des Äthylens und Äthans — und teilweise auch der C<sub>3</sub>-Kohlenwasserstoffe — durch höheren Druck nicht nennenswert begünstigt wird. Bei Gegenwart von mehr als 10 Volumprozent CO<sub>2</sub> ist ein geringer Anstieg nur bis zu einem Druck von 5 ata zu verzeichnen, während bei einem geringeren CO<sub>2</sub> Gehalt von z. B. 3 bis 10 Volumprozent bis zu einem Druck von 5 ata ein beträchtlicher Beladungsanstieg eintritt, dem dann wieder ein Abfall folgt. Es ergibt sich hieraus, daß für Äthylen und Äthan in Gegenwart von Kohlensäure ein vom CO<sub>2</sub>-Gehalt abhängiges optimales Druckgebiet besonders günstig liegen.

In Verfolg der vorstehend wiedergegebenen Erkenntnisse wird die Adsorption von Äthylen und Äthan in Gegenwart von Kohlensäure erfindungsgemäß unter einem Druck durchgeführt, der dem Kohlensäuregehalt umgekehrt proportional ist, wobei bei einem Kohlensäuregehalt von 5 Volumprozent ein Druck von maximal 6 ata als Vergleichswert zugrunde gelegt wird. Danach wäre also ein Gas mit beispielsweise 10 Volumprozent CO<sub>2</sub> bei einem Druck von etwa 3 ata der Adsorp-

tion zu unterwerfen. Für ein Gas von beispielsweise 27 Volumprozent CO<sub>2</sub> käme danach ein Druck von etwa 1 ata in Betracht.

Die Desorption kann in bekannter Weise durch direktes oder indirektes Erhitzen, z. B. durch Spülen des Adsorptionsmittels mit Wasserdampf, vorgenommen werden. So kann unter dem gleichen Druck wie die Adsorption oder aber auch bei einem niedrigeren Druck, z. B. bei Atmosphärendruck, desorbiert werden. Was die Höhe des Druckes an sich angeht, so ist es vorteilhaft, die Adsorption und Desorption bei einem gleichen niederen Arbeitsdruck durchzuführen, da die Wertstoffanreicherung im Desorbat dann größer ist. Eine weitere Anreicherung der Wertstoffe im Desorbat kann sodann noch erzielt werden, wenn man die Desorption fraktioniert, und zwar zweckmäßig in der Beladungsrichtung, vornimmt. Schließlich kann man eine Steigerung noch dadurch hervorrufen, daß man die Desorptionsgeschwindigkeit niedrig hält. Es hat sich gezeigt, daß es genügt, wenn eine Lineargeschwindigkeit des Desorptionsgases von 25 cm/Sek. nicht überschritten wird.

Diese Beeinflussung der Ausbeute und Zusammensetzung der Wertstoffe (C<sub>2</sub> + C<sub>3</sub>-Kohlenwasserstoffe) durch den Arbeitsdruck je nach Partialdruck der Kohlensäure wird am besten aus dem nachfolgenden Beispiel ersichtlich:

Es wurde ein Gas mit 5 Volumprozent C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, 4,3 Volumprozent C<sub>3</sub>-Kohlenwasserstoffen mit unterschiedlichen CO<sub>2</sub>-gehalten (Rest CH<sub>4</sub>, CO, N<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>) bei verschiedenen Drucken der Behandlung mit A-Kohle unterworfen. Dabei ergaben sich in Abhängigkeit vom Arbeitsdruck folgende Verhältnisse hinsichtlich

a Ausbeute

CO <sub>2</sub> %	0	1,5	5	10	20	30 atü
5,6	91	→ 92	→ 94	← 80	← 75	← 71
13,0	88	← 88	← 84	← 80	← 71	← 66
27,0	65	← 62	← 53,8	← 52,5	←	← 52,5

b Wertstoffkonzentration (C<sub>2</sub> + C<sub>3</sub>)

5,6	49	→ 49	→ 50	← 45	← 37	← 35
13,0	43	→ 46	← 44	← 43	← 38	← 35
27,0	29,0	← 28	← 26,9	← 26,0	←	← 26,2

Wie aus der vorstehenden Tabelle ersichtlich ist, nimmt die Ausbeute und die Konzentration der Wertstoffe im Gegensatz zu den sonstigen Erfahrungen bei Gegenwart von Kohlensäure mit zunehmendem Arbeitsdruck

ab. In ähnlicher Weise verhält es sich mit dem Dampfverbrauch bei der Desorption.

Um nun das Optimum in Ausbeute, Konzentration und Dampfverbrauch auszunutzen, das sich bei der Verarbeitung von Gasen mit

niedrigem  $\text{CO}_2$ -Gehalt durch die Wahl des durch die Erfindung gekennzeichneten optimalen Arbeitsdruckes ergibt, kann man die Verarbeitung von unter hohem Druck stehenden Gasen mit hohen Kohlensäuregehalten so vornehmen, daß man einen Teil der Kohlensäure bis auf mittlere Kohlensäurekonzentration (etwa 5 Volumprozent) mittels Druckwasserwäsche herauswäscht und hieran die adsorptive Weiterverarbeitung der Gase anschließt, da sich erfahrungsgemäß der Betrieb von  $\text{CO}_2$ -Druckwasserwäschen erst bei Entfernung der in geringerer Konzentration vorhandenen  $\text{CO}_2$ -Mengen verteuert, wo große Mengen Waschlöslichkeit erforderlich werden. Eine völlige  $\text{CO}_2$ -Entfernung hätte deswegen keinen Sinn, weil durch das Waschen große Olefin-, insbesondere Äthylenverluste eintreten würden, die bei partiellem Waschen weitgehend vermieden werden. Die Entfernung eines größeren Teiles der Kohlensäure vor der adsorptiven Behandlung hat den Vorteil, daß infolge der noch niedrigen Olefinkonzentration die Verluste beim Waschen sehr gering sind, was nicht der Fall wäre, wenn man das durch Adsorption mit anschließender fraktionierter Desorption angereicherte Gas mit hohem Wertstoffgehalt der Druckwasserwäsche unterwerfen würde.

## PATENTANSPRÜCHE:

1. Verfahren zur Gewinnung von Äthylen bzw. Äthan, gegebenenfalls neben anderen Kohlenwasserstoffen aus Gasen, die neben diesen Stoffen noch Kohlensäure enthalten, durch Adsorption und Desorption unter Druck, dadurch gekennzeichnet, daß die Adsorption unter einem Druck durchgeführt wird, der dem Kohlensäuregehalt des Gases umgekehrt proportional ist, wobei einem Kohlensäuregehalt von 5 Volumprozent ein Druck von maximal 6 ata als Vergleichswert zugrunde gelegt wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Desorption unter gleichem Druck wie die Adsorption oder unter einem niedrigeren Druck durchgeführt wird.
3. Verfahren nach Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß bei der Desorption eine lineare Gasgeschwindigkeit von 25 cm/Sek. nicht überschritten wird.
4. Verfahren nach Anspruch 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Desorption durch Hindurchführen von heißem Gas oder von Wasserdampf im gleichen Strom zur Beladungsrichtung bewirkt wird.